

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288107

研究課題名(和文) 半導体ナノ結晶のpn接合による高度ガス認識界面の創出

研究課題名(英文) Development of highly sensitive gas sensing interfaces based on semiconductor nanocrystal pn junction

研究代表者

木田 徹也 (Kida, Tetsuya)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号：70363421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：ガスセンサの高感度化を目指して、n型およびp型半導体材料の形状制御による増感と、それらの組み合わせによるガスセンサの構築を検討した。代表的なn型材料であるSnO₂のナノロッドを用いることで大幅なガス感度の向上を達成した。異方性の高い粒子によりガス感応膜のポアサイズが増大し、ガスの拡散性が向上したためである。また、ZnOナノロッドについても良好なガス応答性を示すことを確認した。p型については、ホットソープ法で合成したCu₂OがPd担持により低温でも硫化水素を高感度に検知できることを明らかにした。ZnOナノロッド/Cu₂Oナノ結晶のpn接合膜は良好なガス応答性を示した。

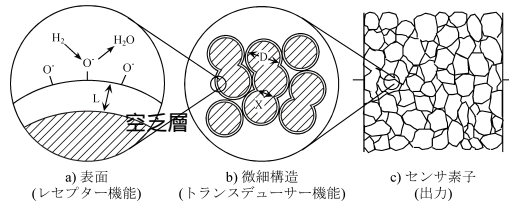
研究成果の概要(英文)：Microstructure control of n- and p-type semiconductor materials was studied to drastically improve their gas sensing properties. SnO₂ nanorods that were synthesized by a hydrothermal method showed significantly high sensor responses to combustible gases including CO, ethanol, and acetone. The enhancement in the sensor response is due to improved gas diffusivity in porous films made of anisotropic SnO₂ nanorods. ZnO nanorods also showed good sensitivity to combustible gases. For p-type materials, Cu₂O nanocrystals were synthesized by a hot-soap method. They can sensitively detect H₂S even at low temperatures when loaded with Pd. The diode composed of n-type ZnO nanorods and p-type Cu₂O nanocrystals showed a good rectification behavior and responded to combustible gases.

研究分野：無機機能材料化学

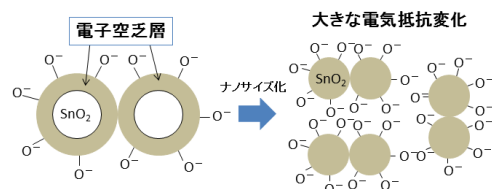
キーワード：ガスセンサ ナノ結晶 ナノロッド 半導体

1. 研究開始当初の背景

半導体ガスセンサは酸化物微粒子の多孔質集合体をガス感応体（電気抵抗体）として用いたデバイスである。酸化物半導体には酸素が負電荷吸着しており、酸化物表面には電子欠乏層（空乏層）が生じる。ここに、可燃性ガス（ H_2 、プロパンなど）が接触すると吸着酸素との反応により、空乏層の厚みが減少する結果電気抵抗が小さくなる。この電気抵抗値変化によりガス濃度を読みとる。ここで酸化物はガス濃度を電気信号に変換するトランスデューサ機能を果たす。



酸化物粒子を微細化した場合には、空乏層が粒子全体に広がり、ガスと反応して電気抵抗の大きな変化が生じる。そのため、酸化物のナノ粒子化により高感度化が可能である。また、抵抗変化は主に酸化物粒子表面でのガス吸着や反応に由来するため、母体となる酸化物に貴金属や金属酸化物等の第2成分を表面修飾剤として添加すれば、感度の向上とともに特定のガスに対する選択性を上げることができる。このように酸化物表面を改質することでセンサのガスに対する認識能つまりレセプター機能を向上できる。



この二つの機能は半導体ガスセンサの性能を支配する重要な設計因子であるが、申請者らは最近、多孔質酸化物膜の微細構造も性能を大きく左右することを明らかにしている。可燃性ガスの場合、ガスは多孔質膜の中を反応しながら拡散する。そのため、通常膜の内部では外部に比べガスの濃度が薄くなっており、結果として感応体の利用率は低く、電気抵抗変化が小さい。従って、大きなガス感度を得るためには、膜の膜厚、粒径、ポアサイズを制御して多孔性を上げ、センサ膜の利用率を向上化させればよい。

2. 研究の目的

そこで本研究では、これまでに申請者が蓄積してきたナノ粒子（ナノ結晶）の合成・評価・解析技術をベースにして、半導体ナノ結晶を用いたガスセンサの開発を目指した。形状制御による高感度化とともに、n型とp型の半導体ナノ結晶膜を積層したデバイスの構築を検討した。ダイオードにおいては、pn接合の状態変化はデバイスの電気特性に大

きな影響を及ぼす。もし、pn接合部の空乏層の厚みや電位障壁が特定のガスによって変化すれば、大きな電気特性変化、すなわち大きなガス応答が得られるはずである。この考えに基づき、ガス拡散性のあるナノ結晶膜を用いてpn接合デバイスを作製した。

3. 研究の方法

<n型半導体材料>

pn接合膜のn型半導体として SnO_2 と ZnO に着目した。 SnO_2 は最も研究されているガスセンサ材料であるが、最近これら材料のナノ結晶化によって、これまで以上の高感度化が可能であることがわかってきた(T. Kida et al., *Chemistry of Materials*, 22, 2662-2667 (2010).)。また、これまでに我々は TiO_2 において、形状異方性の大きなナノチューブとすれば、センサ膜のガス拡散性が大きく向上し、ガス感度を大幅に改善できることを見出している(M. Seo et al., *Sensors and Actuators B*, 137, 513-520 (2009).)。そこで、 SnO_2 および ZnO についても、形状制御による高感度化について検討した。

<p型半導体材料>

p型半導体としては Cu_2O 、 CuO 、 PbS に着目した。これらは ZnO と組み合わせた場合に良好な整流性を示す上、特に Cu_2O/CuO は安価で無害な点が実用センサ材料として有利である。そこで、これらナノ結晶の合成とそのガス検知特性について詳細な検討を加えた。

<ナノ結晶 pn 接合膜の作製>

上述した材料の内、 Cu_2O ナノ結晶と ZnO ナノロッドを組み合わせることでpn接合膜を作製した。さらに、そのガス検知特性について検討した。

4. 研究成果

<n型半導体材料>

SnO_2 ナノロッドを水熱合成法により合成した。その際、形状制御剤としてトリエタノールアミンを加えた。また、比較として SnO_2 ナノキューブも合成した。合成温度は $200^\circ C$ とし、合成時間は48hとすれば所望の形状に制御できることがわかった。ナノロッドは長

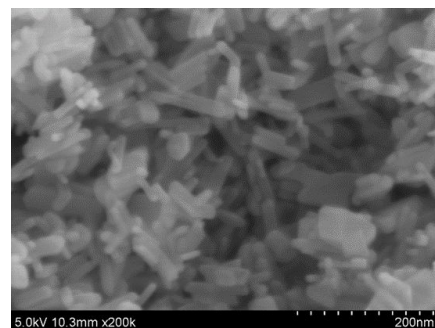


Fig. 1 SnO_2 nanorods の SEM 像

さ 200–500 nm、直径 10–40 nm のものが得られ、TEM 観察の結果から高結晶性であることを確認した。さらに種結晶法を適用すれば、ナノロッドの長さも調整することができた。一方で、形状制御剤としてジアミノエタンを用いれば、粒径 13 nm のナノキューブが得られた。

ガス感度を測定するために厚膜型のセンサを作製した。合成した SnO_2 ナノロッドとナノキューブを α -テルピネオールと混合してペーストにし、スクリーン印刷法によって金櫛型電極を形成したアルミナ基板に塗布し、ガス検知膜とした。検知膜は 350°C で空気中で焼成し、膜の安定化を行った。

図 1 には合成したナノロッドを用いて作製したセンサ膜の表面 SEM 像を示す。 350°C の焼成によってナノロッドの凝集が確認されるが、ポーラスなガス検知膜とできることがわかった。膜のポアサイズはナノロッドの長さによって大きく変化し、ロッド長を 50 から 500 nm とすれば、ポアサイズは 8 から 53 nm に制御することができた。

図 2 には本センサの CO に対する応答を示す。応答感度は空気中の抵抗と被検ガス中の抵抗の比とした。本センサは $250\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲において CO に対して良好なガス感度を示し、ナノロッド長を大きくした場合に感度

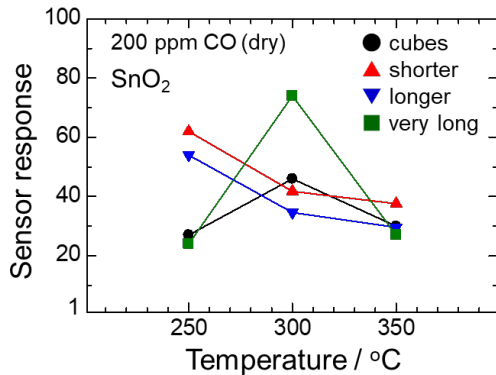


Fig. 2 SnO_2 nanorod および nanocube の CO に対する応答

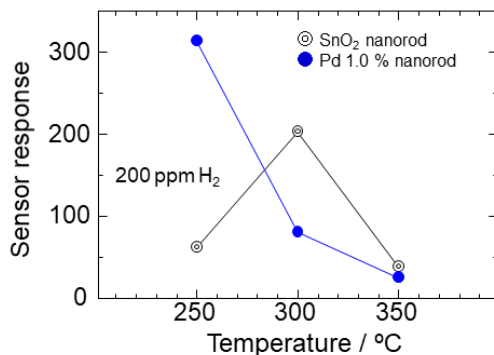


Fig. 3 Pd 担持 SnO_2 nanorod の H_2 に対する応答

が増加した。これは、CO のガス感応膜中の拡散性がナノロッドを使用することで増大したことに対応する。また図 3 に示すように、水素に関して Pd の添加でさらに感度が向上した。特に、エタノールを対象ガスとした場合には、この増感効果が顕著となり、100 ppm のエタノールに対する感度が 100,000 を超え、これまでで最高レベルの高感度センサが開発できた。この感度向上因子については、ガス拡散と表面反応を考慮した理論式に基づいてシミュレーションを行い、ポアサイズのコントロールによるガス拡散性の向上が原因であることを確認した。

続いて ZnO ナノロッドの合成とガス応答性について検討した。 ZnO ナノ結晶をホットソープ法によって合成し、それを種結晶として基盤に積層した。この種結晶基盤をヘキサメチレンテトラミンと硝酸亜鉛を含む水溶液に浸漬し、水熱処理を行うことで ZnO ナノロッドを得た。光電気化学測定により ZnO ナノロッドの n 型導電性を確認した。また、可燃性ガスに対する応答からも n 型の半導体性が確認できた。

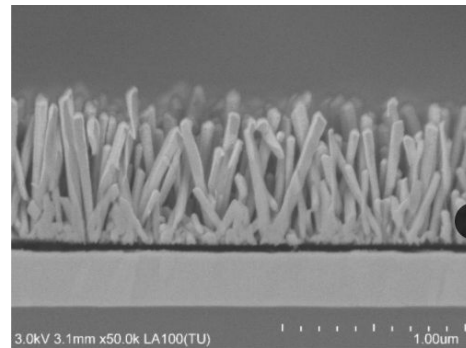


Fig. 4 ZnO nanorods の SEM 像

< p 型半導体材料 >

Cu_2O ナノ結晶を銅のアセチルアセトン塩の高沸点溶媒中での熱分解によって合成した。その際、チオールとオレイルアミンを添加することで粒径 10 nm の単分散性のナノ結晶が合成できることを見出した。また、空気酸化によって、容易に Cu_2O ナノ結晶を CuO まで

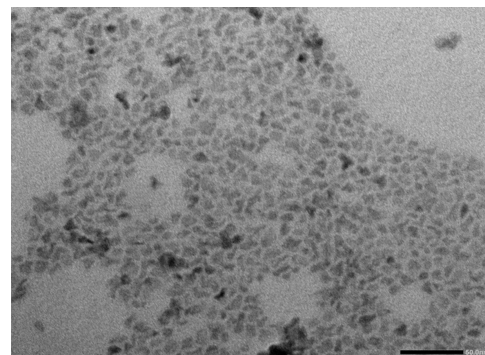


Fig. 5 Cu_2O nanocrystals の TEM 像

酸化できることがわかった。

Cu₂O/CuO ナノ結晶のガス感度は、薄膜型センサを作製して評価した。合成した CuO ナノ結晶をトルエンに分散し、スピニング法によって金櫛型電極を形成したアルミナ基板に塗布し、ガス検知膜とした。検知膜は 200°C で空気中で焼成し、ナノ結晶表面の界面活性剤を除去した。

Cu₂O ナノ結晶は CO₂、水素に対して良好な応答を示した。ここでは H₂S に対する応答を詳細に調べた。図 6 には Cu₂O ナノ結晶の空気希釈 H₂S に対する電気抵抗の応答曲線を示す。Cu₂O ナノ結晶は H₂S を導入すると、電気抵抗が大きく増加する応答を示した。これは、p 型半導体に固有の特性である。しかしながら、一定時間経過後には電気抵抗が大きく減少する挙動を示した。この傾向は室温 ~ 200 °C の間で観測された。これは、Cu₂O の硫化によるものと考えられ、金属性の CuS の生成が示唆される。この Cu₂O の不安定性を改善するために Pd を Cu₂O ナノ結晶に担持した。図 7 には、Pd/Cu₂O の H₂S に対する電気抵抗変化を示す。Pd 担持によって Cu₂O は H₂S に対して可逆的な応答を示した。これは Pd によって、吸着酸素と H₂S との反応が促進

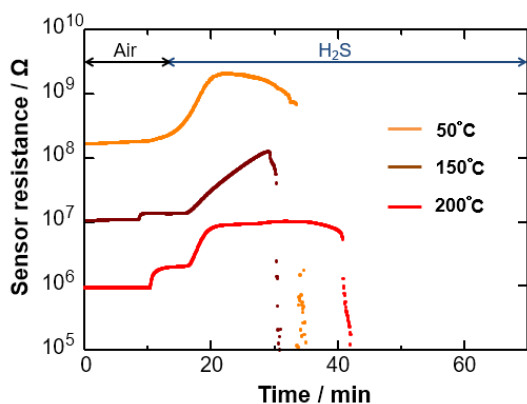


Fig. 6 Cu₂O nanocrystals の H₂S に対する電気抵抗変化

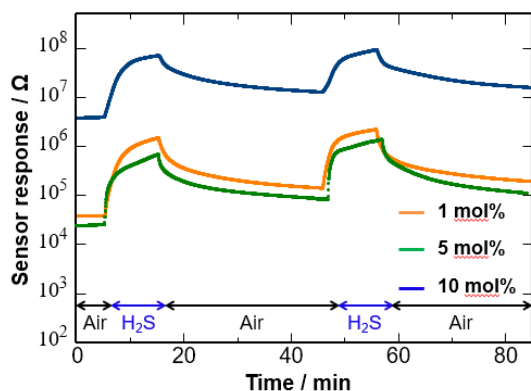


Fig. 7 Pd-Cu₂O nanocrystals の H₂S に対する電気抵抗変化

され、Cu₂O の硫化を防いだためと考えられる。

< ナノ結晶 pn 接合膜の作製 >

以上の n および p 型半導体ナノ材料の検出を基にして、塗布法による pn 膜の作製を行った。ZnO/Cu₂ZnSnS₄、ZnO/PbS において良好な整流特性を示すダイオードを作製することができた。しかしながら、SnO₂ については p 型材料との接合性が劣ることがわかった。図 8 には ZnO ナノロッド積層膜に Cu₂O ナノ結晶を積層したデバイスの IV カーブを示す。デバイスは良好な整流特性を示した。また、H₂S の導入により電流値の変化を観測した。これは本デバイスの新しいガスセンサとしての可能性を示すものである。さらに Pd 担持や膜厚制御等により更なる応答性の改善が可能と期待される。

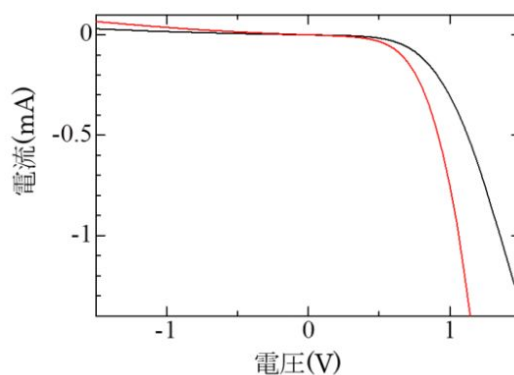


Fig. 8 Cu₂O nanocrystals/ZnO nanorods の整流特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Tetsuya Kida, Keisuke Horita, Satoshi Suehiro, Masayoshi Yuasa, Armando T. Quitain, Tooru Tanaka, Katsuhiko Fujita, Yoichi Ishiwata, Kengo Shimano, Influence of Processing Conditions on the Performance of Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Solar Cells, ChemistrySelect, 1, 2016, 86-92. 査読有り

Tetsuya Kida, Koichi Suematsu, Kazuyoshi Hara, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Ultrasensitive Detection of Volatile Organic Compounds by a Pore Tuning Approach Using Anisotropically Shaped SnO₂ Nanocrystals, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 2016, 35485–35495. 査読有り

[学会発表] (計 17 件)

木戸悠太, 木田徹也, 半導体ナノロッド/ナノ結晶 pn 接合膜の作製と光電効果特性, 化学関連支部合同九州大会, 福岡県

小倉市, 2017-7-1
木戸 悠太, 木田徹也, ZnO ナノロッドを用いた半導体ナノ結晶 pn 接合膜の作製, 第 28 回九州地区若手ケミカルエンジニアリング 討論会, 熊本県水俣市, 2017-7-15
上野和華子, 木戸悠大, キタインアルマンド, 佐々木満, 木田徹也, Cu₂O ナノ結晶/ZnO ナノロッド膜を用いたグルコースの光酸化, 平成 29 年度セラミック協会九州支部秋季合同研究発表会, 北九州市, 2017-11-2
三上一輝, 上野和華子, Quitain Armando, 佐々木満, 木田徹也, Synthesis of Cu₂O/ZnO colloidal nanocrystals for H₂S sensing, The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Okinawa, 2017-02-19
松本 和也, 橋新 剛, 三上 一輝, 木田 徹也, 松田 元秀, 久保田 弘, 水素検知における酸化タングステンナノ結晶への酸素欠陥導入効果, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 2017-03-25
三上一輝, 上野和華子, Quitain Armando, 佐々木満, 木田徹也, Synthesis of Cu₂O/CuO colloidal nanocrystals for H₂S sensing, The 29th International Symposium on Chemical Engineering, Miyazaki, 2016-12-03
三上一輝, 上野和華子, Quitain Armando, 佐々木満, 木田徹也, Fabrication of gas sensing films using p-type Cu₂O/CuO semiconductor nanocrystals, The 11th International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST), Kumamoto, 2016-12-09
上野和華子, 三上一輝, キタインアルマンド, 佐々木満, 木田徹也, 半導体ナノ結晶を用いた pn 接合膜の作製とその光電極への応用, 第 18 回化学工学会学生発表会福岡大会, 福岡市, 2016-03-05
宮部恵太郎, キタインアルマンド, 佐々木満, 木田徹也, SnO₂ ナノ結晶の合成とそのガスセンシング特性, 第 18 回化学工学会学生発表会 福岡大会, 福岡市, 2016-03-05
Tetsuya Kida, Kengo Shimanoe, Gas Sensor Technology-Metal Oxide Nanomaterials for Gas Detection, 76th PICChE (Philippines Institute of Chemical Engineers) National Convention, Puerto Princessa City, Palawan, Philippines, 2015-02-20 (招待講演)
平嶋 佳祐, 村川 裕一, 山脇 陽樹, 三上 一輝, 橋新 剛, 木田 徹也, ナノギャップ Au 対向電極を用いた水素の低温検知, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学, 2015-03-15
三上一輝, 佐々木満, キタイン アルマンド, 木田徹也, 酸化物ナノ結晶の精密合成と pn 接合型ガスセンサの検討, 第 5 2 回化

学関連支部合同九州大会, 北九州市, 2015-06-27
Tetsuya Kida, Strategies for Pore Size Control of Gas Sensing Films to Improve the Sensor Performance, 11th-Asian Conference on Chemical Sensor (ACCS2015), Penang, Malaysia, 2015-11-17 (招待講演)
Zhongqiu Hua, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Reducing gas sensing mechanism of Pd-loaded WO₃ gas sensors, 日本セラミックス協会第 7 回秋季シンポジウム, 鹿児島大学, 2014-09-10
Zhongqiu Hua, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Sensing Behavior and Mechanism of Pd-loaded WO₃ Sensors to Reducing Gases, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学, 2014-09-27
Nan Ma, Koichi Suematsu, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Kengo Shimanoe, Effect of Water Vapor on Gas Sensing Properties for MEMS Type Sensor Using Pd-loaded SnO₂ Nanoparticles, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学, 2014-09-27
Tetsuya Kida, Kengo Shimanoe, Oxide nanocrystal-based gas sensor, ICSS (International Conference on Small Science) Workshop on Micro/Nano Fabrication, Hong Kong, China, 2014-12-08 (招待講演)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 新規な酸化第 2 スズ材料, 及びその合成方法とガスセンサ材料
発明者: 村松淳司, 蟹江澄志, 木田徹也, 末松昂一, 島ノ江憲剛
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2014-147349 号
出願年月日: 平成 26 年 7 月 18 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木田 徹也 (KIDA, Tetsuya)
熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授
研究者番号: 70363421

(2) 研究分担者

キタイン アルマンド (QUITAIN, Armando)
熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教

研究者番号：50504693

(3)研究分担者

石渡 洋一 (ISHIWATA, Yoichi)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00373267