九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

SnO_2粒子のナノ構造がセンサ特性に及ぼす影響

上谷, 俊太郎
九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

https://hdl.handle.net/2324/6796196

出版情報：Kyushu University, 2022, 修士, 修士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

修士論文

SnO_2 粒子のナノ構造がセンサ特性に及ぼす影響

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻

材料理工学メジャー

機能材料物性学

修士課程２年　上谷 俊太郎

指導教員　島ノ江 憲剛

受理日　2023 年 2 月 10 日

目次

第 1 章 1
1.1 緒言 2
1.2　半導体ガスセンサ 4
1.2.1　ガスセンサ 4
1.2.2　半導体ガスセンサの特徴と種類 5
1.2.3　半導体ガスセンサの検知機構 7
1.2.4　酸化物表面へのガス吸着 9
1.2.5　MEMS 技術を用いた小型ガスセンサ 11
1.3　高感度半導体ガスセンサの材料設計 13
1.3.1　レセプター機能 13
1.3.2　トランスデューサー機能 15
1.3.3　感応膜の利用効率 19
1.3.4　結晶面によるガスセンサへの効果 21
1.4　酸化物ナノ粒子調製法 23
1.4.1　ナノ粒子調製法の種類と特徴 23
1.4.2　沈殿生成機構 25
1.4.3　水熱処理法を用いたナノ構造および粒子形状の制御 25
1.5　本研究の目的と概要 26
第 2 章 27
2.1　緒言 28
2.2　試料調製 28
2.2.1　水熱プロセスによるナノ粒子の合成 29
2.3　センサ材料の評価 31
2.3.1　X 線回析による材料の同定及び平均結晶子径の算出 31
2.3.2　FP 法による平均結晶子径の算出 31
2.3.3　窒素吸脱着法によるセンサ材料の比表面積評価 32
2.3.4　FE-SEM による粒子の観察 34
2.3.5　レーザー顕微鏡を用いたセンサ素子の膜厚観察 34
2.4　センサの作製とセンサ特性の評価方法 35
2.4.1　センサ素子の作製 35
2.4.2　センサ特性の評価方法 37

第 3 章 39
3.1　緒言 40
3.2　水熱処理条件の検討 40
3.2.1　水熱保持時間の検討 40
3.2.2　TMAH 濃度の検討 42
3.3　評価方法 45
3.3.1　SnO_2 の形状評価 45
3.3.2　比表面積と細孔分布の評価 48
3.4　本章のまとめ 50
第 4 章 51
4.1　緒言 52
4.2　センサ材料とセンサ素子の評価 52
4.2.1　ボールミルによる粗大二次粒子の粉砕 61
4.3　ナノ構造の異なる SnO_2 のセンサ測定 64
4.3.1　H_2 ガスに対するセンサ特性 67
4.3.2　粗大二次粒子の解砕がセンサ特性に及ぼす影響 69
4.4　本章のまとめ 71
第 5 章 総括 72
5.1　本研究のまとめ 73
参考文献 75

第 1 章

序論

1.1　緒言
1.2　半導体ガスセンサ
　1.2.1　ガスセンサ
　1.2.2　半導体ガスセンサの種類と特徴
　1.2.3　半導体ガスセンサの検知機構
　1.2.4　酸化物表面へのガス吸着
　1.2.5　MEMS 技術を用いた小型ガスセンサ
1.3　高感度半導体ガスセンサの材料設計
　1.3.1　レセプター機能
　1.3.2　トランスデューサー機能
　1.3.3　感応膜の利用効率
　1.3.4　結晶面によるガスセンサへの効果
1.4　酸化物ナノ粒子調製法
　1.4.1　ナノ粒子調製法の種類と特徴
　1.4.2　沈殿生成機構
　1.4.3　水熱処理法を用いたナノ構造および粒子形状の制御
1.5　本研究の目的と概要

1.1 緒言

日本は 1973 年の第 1 次石油危機の発生まで、高度経済成長を続け、1960 年代後半では、10%を超える実質経済成長率を示すほどであった。またこの間、エネルギーの需要拡大が見られ、1965 年から 1974 年の 10 年間で約 2 倍、1950 年代からと比較すると約 7 倍に増大した (1)。このようなエネルギー需要拡大の結果、大気汚染のみならず、水質汚染、自然破壊等、様々問題が浮き彫りとなり、深刻化した。また、家庭では LP ガスや都市ガスの普及が始まり、それと同時に一酸化炭素中毒事故やガス漏れによる爆発事故等が頻発し社会問題化した(2-4)。そういった背景から、これらの問題解決に向けガスセンサの開発が始まった。1962 年に清山らによる ZnO 薄膜型ガスセンサ(5)と田口らによる SnO_2 焼結型ガスセンサ(6)が提案され、1964 年に新コスモス電機から接触燃焼式センサを搭載した世界初となる家庭用可燃性ガス警報器が発売された。しかし、値段が高いことから、一般家庭への普及には至らなかった。その後、1968 年に初の半導体式可燃性ガスセンサがフィガロ技研株式会社によって商用化された。現在では可燃性ガス、毒性ガスなど多種多様なガス検知を目的に様々なガスセンサが使用されており、多岐にわたる用途で用いられている。また、近年では 2016 年のパリ協定発効を受け、2050 年のカーボンニュートラル実現に向け欧州や日本を中心とした 124 か国、1 地域が表明しており(7)、利用時に CO_2 の排出がない水素がクリーンエネルギーとして注目を集めている。しかしながら、可燃性ガスである水素を安全に使用するためには、水素濃度をモニタリングできるデバイスの開発が必要不可欠であり、このような水素エネルギー社会実現のため、被検ガスの検知そして伝達が可能である、ガスセンサの重要性は今後、益々高まるばかりである(8)。

現在では多くのガスセンサが実用化されており、金属酸化物半導体がセンサ材料としてよく用いられている。中でも SnO_2 は代表的な材料として主に用いられている。SnO_2 が良く用いられる理由としては、安価で低濃度のガスに対して高感度を示す、さらに長期安定性に優れるといった特徴を持つためである。これまで、半導体ガスセンサに対する貴金属触媒の担持やセンサ材料の微細構造制御などにより、センサ特性の向上に向けた研究が行われている。また、近年ではスマートフォンやウェアラブル機器といった IoT デバイスへの搭載に向けて、ガスセンサの小型化(9,29)が進められており、センサの駆動方法を設計し、センサ特性の向上に向けた検討がなされている。

本章では、半導体ガスセンサについて、これまでの研究により解明されているセンサの検知機構及びセンサの高性能化のための材料設計指針について述べる。また、酸化物ナノ粒子調製法について説明し、最後に本研究の目的と概要を述べる。

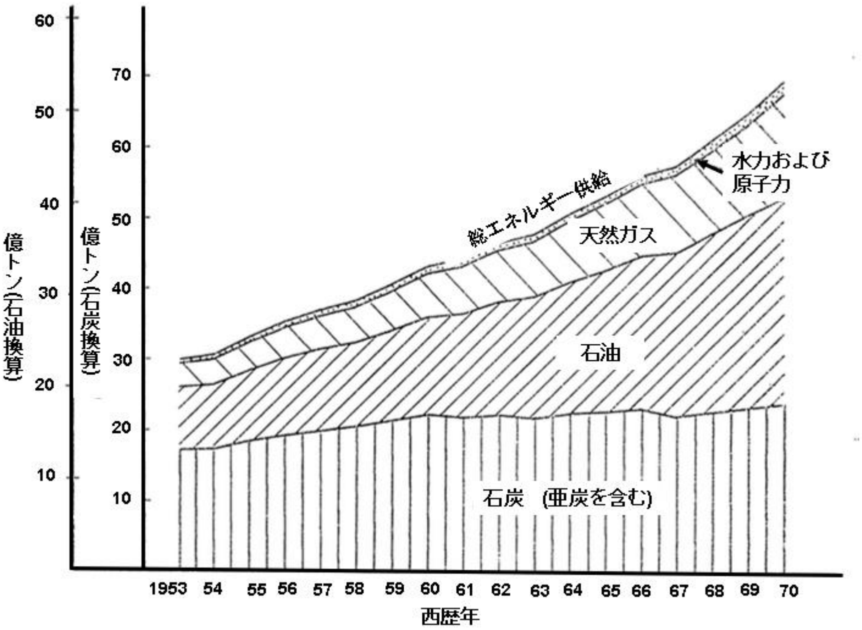


Fig.1.1　世界のエネルギー供給の推移(1953~1970 年間)(1)

1.2　半導体ガスセンサ

1.2.1　ガスセンサ

センサとは、光・温度･圧力・音などの物理的、化学的な現象をデータや電気信号に変換して出力するデバイスや装置のことを指す。光センサ、圧力センサ、磁気センサ、温度センサ、イオンセンサ、味センサ、化学センサなど様々なものが存在する。本研究で取り扱うガスセンサは化学センサの 1 種であり[10]、環境や人体に対して有害となる化学物質を検知するデバイスである。Table.1.1 に主なガスセンサの種類を示す。半導体ガスセンサ[11-14]、固体電解質ガスセンサ[15-18]、バイオセンサ[19-21]などさまざまな種類のガスセンサが存在している。全てにおいて優れたガスセンシングを得ることは難しいため、長所短所に応じた用途の使い分けが望ましい。また、近年では AI を活用したガスセンサの開発も進められており、単一種類の気体の判別だけでなく、混合気体の検知が可能となる。そのため、今後の社会においてガスセンサは重要な役割を担うと考えられる。

Table.1.1　主なガスセンサの種類

種類	特徴	センサ材料	検知対象ガス
接触燃焼式ガスセンサ	環境依存が少ない 応答性が良い 精度が高い	Pt担持アルミナビーズ	可燃性ガス
半導体ガスセンサ	低濃度での感度 コストが低い 優れた応答性	SnO_2、ZnO、WO_3	可燃性ガス VOCガス 還元性ガス 毒性ガス
固体電解質式ガスセンサ	ガス選択性が高い 濃度変化検出 長寿命	YSZ、NASICON、$NaCO_3$	CO_2、O_2、H_2、CO、H_2O、NO、NO_2
バイオセンサ	生体起源の分子認識機構を利用	酵素、抗体、核酸、微生物	酸素、イオン、微生物
赤外線式ガスセンサ	遠隔で計測可能	赤外センサ	H_2、CO、CO_2
光学式(NDIR式)ガスセンサ	ガス選択性 検出精度が良い メンテナンス性 不活性ガス検知	光源	CO_2、CO、炭化水素、冷媒ガス、亜酸化窒素、NO、

1.2.2　半導体ガスセンサの特徴と種類

半導体ガスセンサは、基本的に空気中で使用され、半導体結晶表面への酸素の吸着、被検ガスの吸着、吸着酸素と被検ガスとの反応等による半導体の電気伝導度の変化により、還元性ガス(H_2、CO 等)や酸化性ガス(O_2、NO_2 等)などの被検ガスを検知することができる(22)。このような金属酸化物が O_2、N_2O、CO などの接触による、電気伝導度や仕事関数の変化は古くから知られている。Hauffe、Weitz らの境界層理論や Wolken-stein の吸着理論などがある (23)。しかし、半導体表面へのガス吸着現象を用いた気体成分を検出する試みは、1962 年の清山ら(5)の報告や田口ら(6)の提案が始まりであり、これにより半導体ガスセンサの開発が進められた。通常、半導体ガスセンサは 200~400ºC 程度の温度に加熱して作動させる必要がある。これは、電気伝導度や半導体表面におけるガスの吸着･脱着速度、反応速度を考慮するためである。そしてセンサ材料は、このような高温下かつ酸化性、還元性雰囲気下においても物理的・化学的に安定でなければならず、このような条件を満たす金属酸化物が適切である。半導体ガスセンサは電気抵抗値の変化を利用した検知原理上、簡単に複数のガスを同時に検知することが可能である。その反面、特定のガスだけを選択的に検知することは難しいという弱点がある。そこで、貴金属担体の使用やセンサ材料の形態制御等により特定のガスに対し、選択性を向上させる試みが行われている。

半導体ガスセンサには、電気抵抗値式と非電気抵抗値式がある。その中で電気抵抗値式は、表面制御型とバルク制御型が存在する。電気抵抗式半導体ガスセンサの細かい分類を Table.1.2 に示した。

Table.1.2　電気抵抗式における半導体ガスセンサの分類

<table>
<tr><th>型</th><th>注目する物性</th><th>センサ材料</th><th>作動温度</th><th>被検ガス</th></tr>
<tr><td rowspan="6">表面制御型
(表面での吸着反応)</td><td>電気伝導度</td><td>SnO_2、ZnO</td><td>室温～
450 ºC</td><td>可燃性ガス</td></tr>
<tr><td>表面電位</td><td>Ag_2O</td><td>室温</td><td>メルカプタン</td></tr>
<tr><td rowspan="2">整流特性
(ダイオード)</td><td>Pd/CdS</td><td rowspan="2">室温~
200 ºC</td><td>H_2、CO</td></tr>
<tr><td>Pdゲート</td><td>エタノール</td></tr>
<tr><td rowspan="2">しきい値電圧
(トランジスタ)</td><td>Pdゲート</td><td rowspan="2">150 ºC</td><td rowspan="2">H_2、H_2S</td></tr>
<tr><td>MOSFET</td></tr>
<tr><td rowspan="4">バルク制御型
(格子欠陥)</td><td rowspan="4">電気伝導度</td><td>$La_{1-x}Sr_xCoO_3$</td><td rowspan="2">300~
450 ºC</td><td>エタノール</td></tr>
<tr><td>γ-Fe_2O_3</td><td>可燃性ガス</td></tr>
<tr><td>TiO_2、CoO</td><td rowspan="2">700 ºC
以上</td><td rowspan="2">O_2</td></tr>
<tr><td>MgO、SnO_2</td></tr>
</table>

前者の表面制御型では、半導体表面に吸着したガス分子と半導体間で電子移動が起こるだけで、内部の化学組成は変化しない。電子移動の結果、半導体の電気伝導度など様々な物性が変化し、これを利用してガスを検出することができる。この方式の使用は、清山ら(4)により報告されている。その後、これらの開拓に向けた研究が進められた。本研究で利用する SnO_2 系半導体ガスセンサは、表面制御式に分類される。この方式では、SnO_2、In_2O_3、WO_3、ZnO 等の n 型酸化物半導体が用いられ(24-28)、多種類の可燃性ガスを対象にできるため、家庭用のガス漏れ警報器として実用化されている。これに対し、後者のバルク制御型は、ガスとの反応による半導体内部の組成変化を利用する。不定比酸化物が高温の雰囲気にさらされると、このような変化が起こり、電気伝導度が変化する。このため、高温で動作する酸素センサとして使用される。導電率変化を測定しないものとしては、ダイオード型(30)、トランジスタ型(32)センサが挙げられる。

また、センサ材料として使われる半導体は n 型と p 型に分類され、n 型半導体は電子をキャリアとして使用し、p 型半導体は正孔(ホール)をキャリアとして使用する。ガス吸着性を考えると、n 型半導体は p 型半導体に比べて O_2 などの電子吸引性ガスの吸着量が少なく p 型半導体は電子吸引性ガスの吸着量が多い。さらに、電気抵抗を考慮すると、H_2 や CO などの電子供与性ガス雰囲気下では、n 型半導体の電子抵抗の減少率は、p 型半導体の電気抵抗の増加率よりも相対的に大きくなっている。したがって、半導体ガスセンサは、n 型半導体が大きな電気抵抗値変化を示すことで、可燃性ガスに対して良好な感度を示すと期待される(10)。これは 2013 年 7 月時の Web of knowledge においても n 型が全体の 90 %、p 型が残りの 10%を占める報告からも示されている(31)。SnO_2 は、安価で、表面の酸化活性が高く、物理的・化学的に安定であり、ガスセンサ材料として非常に優れている。さらに、SnO_2 は正方晶系でルチル型結晶構造をとり、密度は 6.995 g / cm^3、Sn^{4+}の配位数は 6 である。また n 型半導体であり、バンドギャップは約 3.6 eV であり、難焼結性材料であり高温下において高表面積の維持が可能である。このような特性から、SnO_2 は最も広く使用されているセンサ材料である。これらの理由から、本研究では、センサ材料として非常に優れた特性を持つ SnO_2 を選択した。

1.2.3　半導体ガスセンサの検知機構

一般に半導体ガスセンサに用いられる n 型金属酸化物半導体材料は金属と酸素の組成が化学量論組成から外れた組成をとっており、それに伴って生じる格子欠陥がドナーとなる。本研究で使用する SnO_2 も n 型半導体であり、そのドナーは酸素の空格子である。SnO_2 などを用いた半導体ガスセンサは空気中の電気抵抗値を基準として、酸化性、還元性ガス中での電気抵抗値の変化を検出することでガスを検出する。本節では SnO2 系半導体ガスセンサの検知機構について解説する。測定は大気中を想定しており N_2 と O_2 の 2 種類の混合ガス(N_2:O_2=4:1)を使用した。空気中では、N_2 は不活性ガスであり、センサの電気抵抗値に寄与するのは O_2 のみであるとした。

O_2、NO_2 などの電子親和力の大きなガス分子が SnO_2 粒子表面に接近すると、運動エネルギーが失われる。粒子表面に物理吸着したガス分子は熱解離して、吸着サイト(ルイス酸点：SnO_2 の場合は格子 Sn 上)に化学吸着する(Fig.1.2(a))。つまり、半導体のフェルミ準位と価電子帯の間に電子が存在可能なエネルギー準位が新しく生じることを意味する。そこで、半導体中の電荷の再分配が起こり、半導体の伝導帯にある電子は吸着分子の低いエネルギー準位に移動する。つまり、電子が吸着酸素にトラップされる。その結果、吸着した分子は負に帯電し、半導体の表面電荷密度は減少する。Fig.1.2(b)の湾曲部分は、表面電荷密度の低い領域であり、電子空乏層と呼ばれ、粒子表面からバルクにかけて形成される。粒子がこのような状態にある時、粒子の表面電荷密度が低いため SnO_2 の電気抵抗は非常に高くなる。

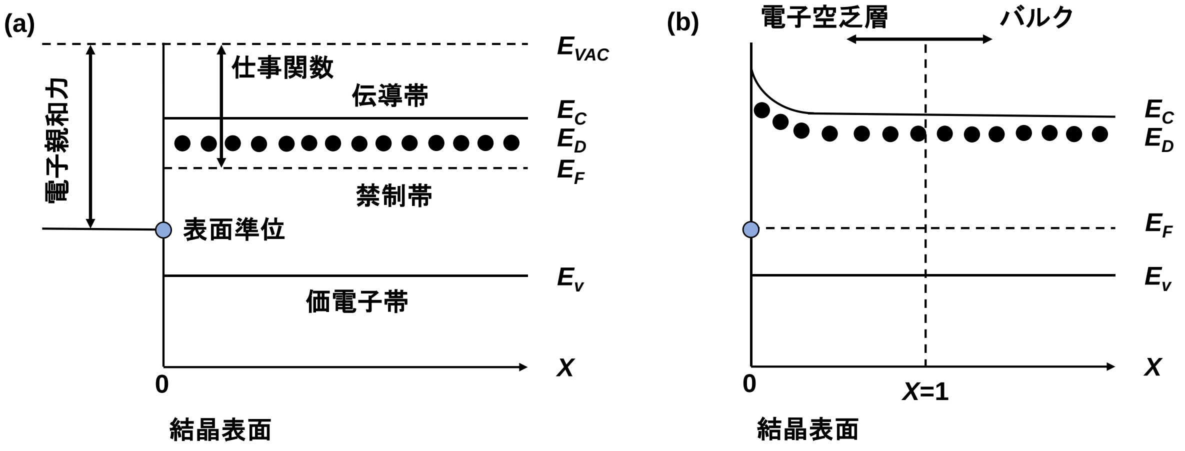


Fig.1.2　n 型半導体におけるガス吸着のバンドモデル

(a) ガス吸着

(b) 平衡状態

次に、n 型半導体である SnO_2 系半導体ガスセンサに可燃性ガス導入時の、ガス吸着反応による検知機構について説明する。Fig.1.3 に半導体ガスセンサの可燃性ガスとの応答モデルを示す。センサ作動温度時に酸素は負電荷状態で粒子表面に吸着し、SnO_2 表面から電子を奪う。そのため粒子の表面電荷密度は低下し、電気抵抗値は高くなる。この反応は以下の式で表される。

$$O_2 + 2e^- = 2e_{ad}^- \quad (1.1)$$

$$O_2 + 4e^- = 2O_{ad}^{2-} \quad (1.2)$$

ここで、代表的な可燃性(還元性)ガスである H_2 が SnO_2 粒子表面に接触すると、表面の吸着酸素と燃焼反応を起こす。以下に H_2 ガスとの反応を化学式で示す。

$$H_2 + O_{ad}^- \rightarrow H_2O + e^- \quad (1.3)$$

$$H_2 + O_{ad}^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad (1.4)$$

この時、粒子表面に負電荷吸着していた酸素が表面反応により脱離し、トラップされていた電子が SnO_2 粒子中に戻り、SnO_2 粒子の表面電荷密度が上昇、電気抵抗値が低い状態となる。つまり、H_2 と負電荷吸着酸素が反応することにより、SnO_2 粒子表面の負電荷吸着酸素量が減少、SnO_2 粒子の表面電荷密度が上昇するために SnO_2 の電気抵抗値が低くなる。この抵抗値の変化を利用してガスを検知することができる。一般に n 型半導体の可燃性ガスに対するセンサ感度 S は空気中の電気抵抗値 R_a と被検ガス中の電気抵抗値 R_g の比($S=R_a/R_g$)が用いられる。この場合、通常 R_a は R_g よりも大きくなるためセンサ感度 S は $S \geq 1$ となる。一方で、NO_2 のような酸化性ガスは酸素と同様に、SnO_2 粒子表面に負電荷吸着し、電子をトラップするため、NO_2^- として存在するとされている。よって、ガス中では空気中よりも抵抗値が上昇し、センサ感度 S は $S \leq 1$ となる。

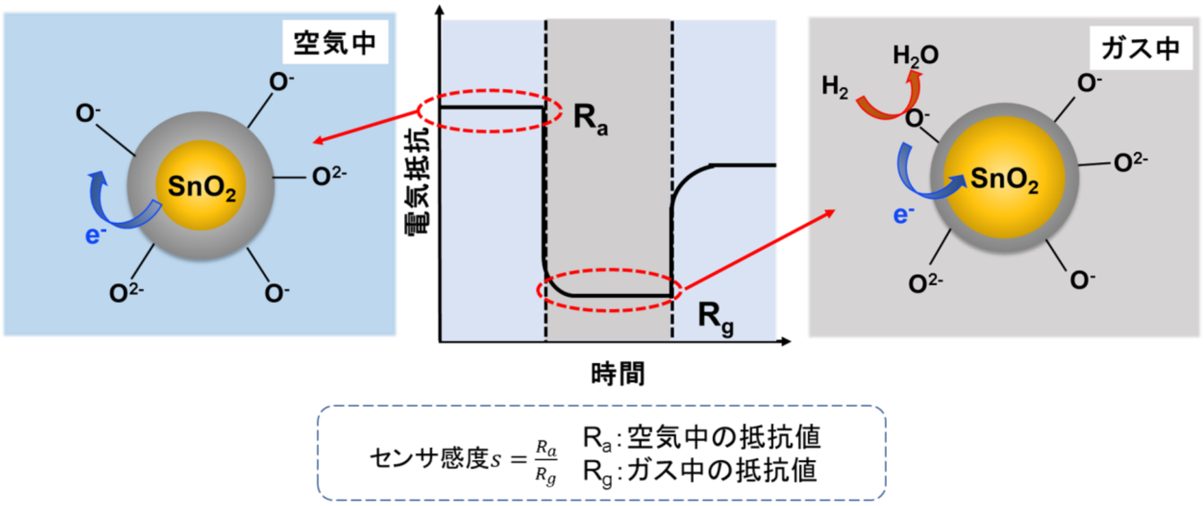


Fig.1.3　半導体ガスセンサの可燃性ガスの応答メカニズム

1.2.4　酸化物表面へのガス吸着

(a)O_2 の吸着

SnO_2 半導体ガスセンサにおいて負電荷吸着酸素は、電気抵抗値の変化を引き起こすための重要な因子である。そのため、これまでに数多くの O_2 の吸着に関する研究結果が報告されている。O_2 は SnO_2 粒子表面に O_2、O_2^-、O^-、O^{2-}の状態で吸着していることが TPD 測定結果(Fig.1.4)より確認されている()。これらの 4 つの酸素吸着種は電気伝導度測定[33]や ESR 測定[34]においても確認されている。Fig.1.4 より、α_1(80 ºC)、α_2(150 ºC)、β(520 ºC)、γ(>600 ºC)の 4 つのピークが確認できる。ピーク α_1、α_2、β は O_2 の脱離により得られたピークで、それぞれ O_2、O_2^-、O^-または O^{2-}で存在する。このうち、O_2 は物理吸着しているため電気伝導度に影響を与えない。O_2^-の電子配置は、O_2 の反結合性軌道に 1 電子入ったものであり、O_2 よりエネルギー的に安定である。そのため、化学的な反応性は乏しい。また、O_2^-は 250 ºC 以下で脱離しており、センサの作動温度域において不安定であると考えられる。温度を O_2 の解離が起こる温度まで上げると、電子供与源があれば O_2 が SnO_2 から電子を奪い、O^-や O^{2-}として粒子表面に吸着すると考えられる。また、600 ºC 以上で見られるピーク γ は SnO_2 の格子酸素であり、この温度以上で SnO_2 は表面が還元状態になり、格子の酸素を放出するようになる。格子が崩れるような温度域では SnO_2 がエネルギー的に安定せず、SnO_2 ガスセンサとしては使用できない。これらの酸素吸着種の中でも O_2^-、O^-、O^{2-}が SnO_2 の電気的特性に影響を与えるが、センサの作動温度域において安定に存在しているのは O^-、O^{2-}だけである。よって、O^-と O^{2-}が SnO_2 系半導体ガスセンサの電気抵抗値変化及びセンサ応答に影響する。

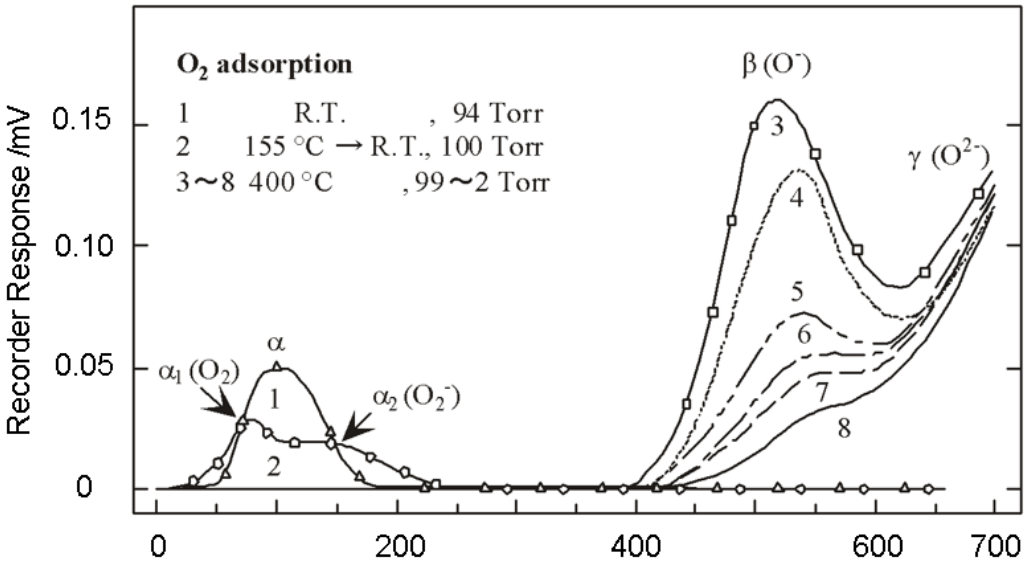


Fig.1.4　SnO_2 の O_2-TPD 測定結果

(b)H_2O の吸着

ここまでは、水蒸気を含まない乾燥雰囲気下におけるガス検知特性について述べたが、実用センサは大気中のように水蒸気が存在下で用いられる、そのため、次にガス検知特性において水蒸気が及ぼす影響について述べる。Fig.1.5 は SnO_2 の水蒸気に対する昇温脱離(TPD)測定結果(a)と電気伝導度の温度依存性(b)を示す(35)。Fig.1.5(a)の昇温脱離測定の結果より、100 ºC と 400 ºC 付近に水蒸気の脱離に起因する α、β の 2 種類のピークが見られた。Fig1.5(b)の電気伝導度の測定結果より、SnO_2 の電気的特性には高温側のピークのみ寄与することがわかる。このことから、表面水酸基吸着は SnO_2 粒子表面に吸着し、O_2 の負電荷吸着を阻害し、SnO_2 の電気抵抗値を減少させると考えられる。このように水蒸気の存在は SnO_2 系ガスセンサのセンサ特性に大きな影響を与えることが分かる。

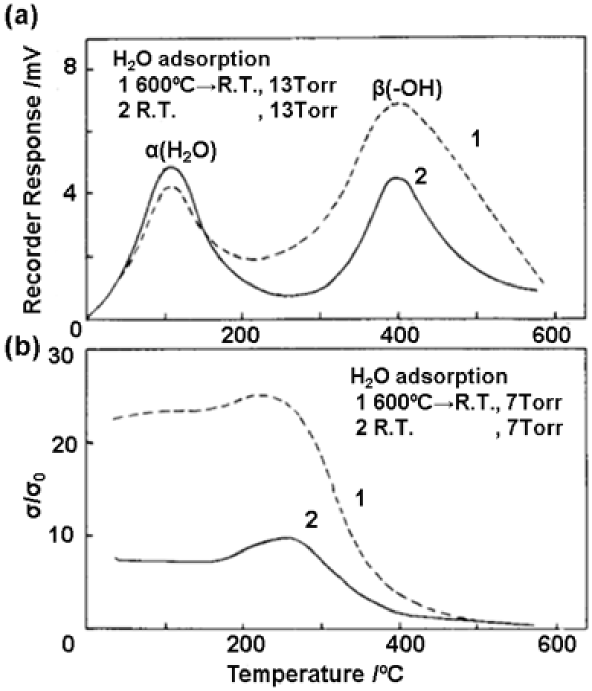


Fig.1.5 SnO_2 の H_2O-TPD 測定結果(a)および電気伝導度の測定結果(b)

また、砂原らは水蒸中における SnO_2 系ガスセンサの電気抵抗値の長期安定性試験を行った結果、蒸気が半導体ガスセンサに及ぼす影響は(1)短期的な効果、(2)長期的な効果の 2 つに分けて考える必要があると提案(36)しており、Fig.1.6 に水蒸気共存下における長期的な電気抵抗値変化を示す。短期的な効果は、水蒸気の導入後、数秒から数十秒の範囲で電気抵抗値が減少をもたらし、その後数時間でピークに達する短期的な効果である。長期的な効果は水蒸気の影響により、10～15 日位にかけてゆっくりと電気抵抗値の増大する変化である。この抵抗値の増大は 10～15 日で平衡に達する。

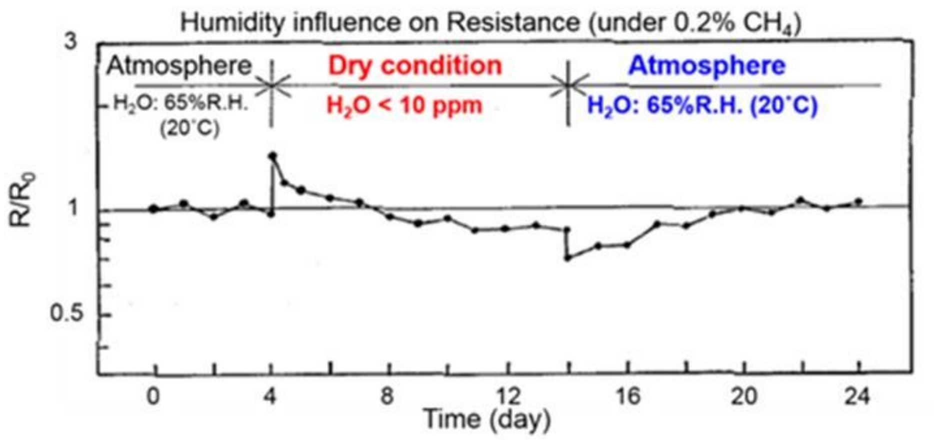


Fig.1.6　水蒸気下における長期的センサ測定結果

1.2.5　MEMS 技術を用いた小型ガスセンサ

MEMS とは Micro Electro Mechanical Systems(微小電気機械システム)の略称である MEMS は、半導体のシリコン基板、有機材料、ガラス基板などに、機械要素部品のセンサ、電子回路、アクチュエータなどをひとまとめにしたマイクロレベルの構造を持つデバイスのことを指す[29,37]。一般的に MEMS と呼ばれる機器の大きさは、全長が mm 単位で、その部品は μm 単位と極小となっている。一般的な半導体素子との差異は、構造が立体的で可動部を有する点である。しかし、MEMS の定義はあいまいであり、可動構造がない DNA チップなども MEMS と呼ばれている。機械の微小化により、小型化はもちろん、資源や消費エネルギーの節約による低コスト化も可能であり、多くのメリットがあるため、ガスセンサにも応用されている。

従来の半導体ガスセンサは素子サイズが大きく、消費電力も大きいため、スマートフォンやウェアラブル機器に応用することが難しく、用途が限定される。この問題を解決するために、MEMS 技術から開発した、小型で省電力な MEMS 型マイクロガスセンサが有効である。Fig.1.7 に半導体式、接触燃焼式、熱電式等に用いられる MEMS センサ基板の概略図を示す。感応部の大きさは約 100 μm 四方である。フィガロ技研(株)の従来型ガスセンサである、TGS2600[37](感応部が 1.5 mm 四方)と比較すると 1/15 まで小型化されている。また、基板部分がエアブリッジ構造であるため、熱膨張による歪みを緩和可能となっている。また、この構造により高い熱絶縁性と低い熱容量が実現されている[38]。その結果、昇温に要する時間が大幅に短縮され、室温からガス検出温度(450 ºC)まで昇温するのに必要な時間は、従来型の数秒オーダーから 0.03 秒に短縮された。MEMS ガスセンサはマイクロヒーターによる素子の加熱(ON)と放冷(OFF)を繰り返し間欠的に加熱するパルス加熱駆動が可能となる。Fig.1.8 にパルス加熱駆動プロファイルを示す。パルス加熱駆動による消費電力低減の例としてヒータの ON 時間を 0.2 秒、OFF 時間を 29.8 秒に設定することで、センサの消費電力を 170 mW まで低減が可能である。

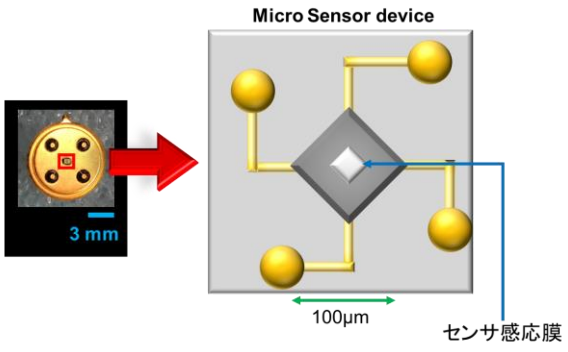


Fig.1.7　MEMS ガスセンサの概略図

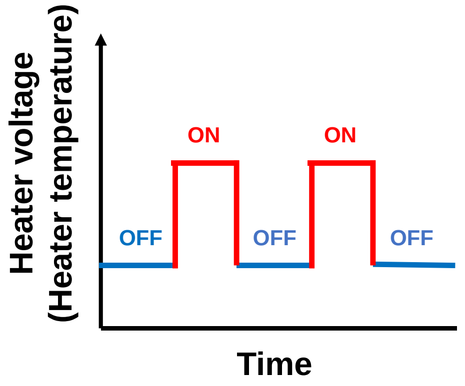


Fig.1.8　パルス加熱駆動プロファイル

このパルス加熱の利用により MEMS ガスセンサは 2400 mAh のリチウムイオン電池を 5 年間作動させることを可能としている。1970 年代からすでに、パルス駆動のようなヒータ温度を変化させながらセンサを作動させる温度変調駆動は提案されている[39-40]そして 1990 年代から 2000 年代にかけ、温度変調駆動のセンサの研究は活発に行われている[41-42]。パルス加熱を用いる目的はガス種により温度変調駆動させた際の抵抗値の変化が異なることを利用した選択性の向上、低消費電力、高感度化[44-46]、反応速度の分析などがある。本研究室では、Pd 担持 SnO_2 を MEMS ガスセンサ素子に搭載しパルス駆動を用いることで、0.2 ppb のトルエンガスを検出できることを報告している[47,48]。このような新しい機能を MEMS ガスセンサに付与することで、さらなるガスセンサの高性能化が期待できる。

1.3　高感度半導体ガスセンサの材料設計

これまでに、半導体ガスセンサの高感度化に向けた研究が数多く行われてきた。中でも材料設計において重要な因子である、レセプター機能、トランスデューサー機能、感応膜の利用効率について説明する。また、近年、金属酸化物の露出結晶面がガスセンサ高感度化の因子として期待されており研究が行われている。そのため、本節では結晶面によるガスセンサへの効果についても説明する。

1.3.1　レセプター機能

酸化物半導体粒子の表面に高活性貴金属や金属酸化物などの受容体を担持させることにより、センサの感度や選択性を向上させることができる。これらの機能は、レセプター機能と言われており、本節で説明する。Fig.1.9 に例として、純粋な SnO_2 センサと Pt、Pd、Ag をドープした SnO_2 センサのガス感度の温度依存性を一例として示した[49,50]。Fig.1.9 から、純粋な SnO_2 のみのセンサと比較して、センサ感度が大幅に向上していることがわかる。さらに、感度が最大となる温度は低温側にシフトしていることがわかる。

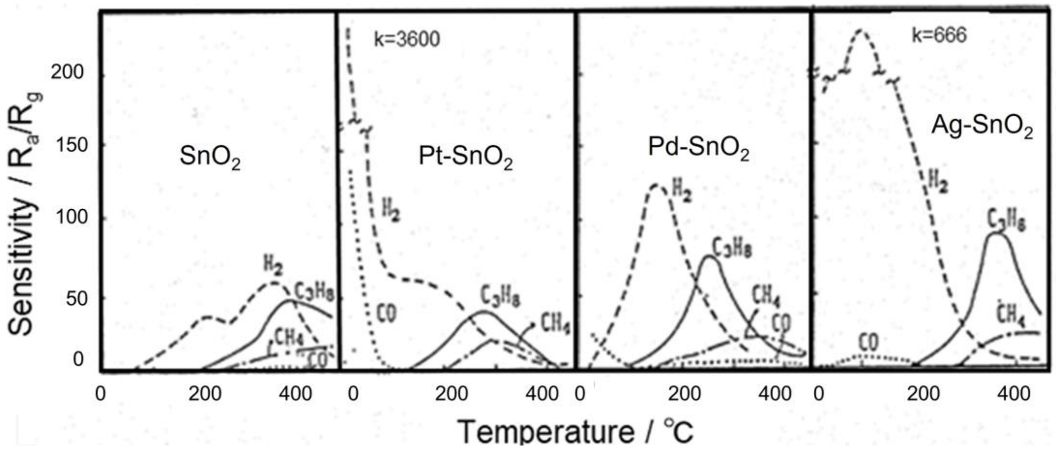


Fig.1.9　各種添加剤を添加した SnO_2 系ガスセンサのセンサ特性と温度の関係

Fig.1.10 に、レセプターを担持させた SnO_2 を触媒として用いた、H_2 と C_3H_8 の燃焼実験から、転化率が 50 %に達する温度(T_{50})とガス感度が最大となる温度(T_M)の関係を示す[49]。多少のばらつきはあるものの、T_{50} と T_M の間に良好な相関関係が得られており、増感効果が酸化活性と関連していることがわかる。これらは、レセプターが被検ガスの活性化に寄与しており、ガス検知のメカニズムが単純なガス吸着ではなく、被検ガスとの接触酸化と関係していることを示唆している。しかし、Fig.1.10 に示すように、レセプターの添加により全てのガスで T_M が低下するものの、ガス種によって、ガス感度の最大値は大きく異なる。H_2 や CO では Pt、Pd の添加により大幅な感度の増大が見られるが、CH_4、C_3H_6 ではあまり増大していない。このような増感効果は、主に化学的増感効果と電子的増感効果の 2 つに大別される。

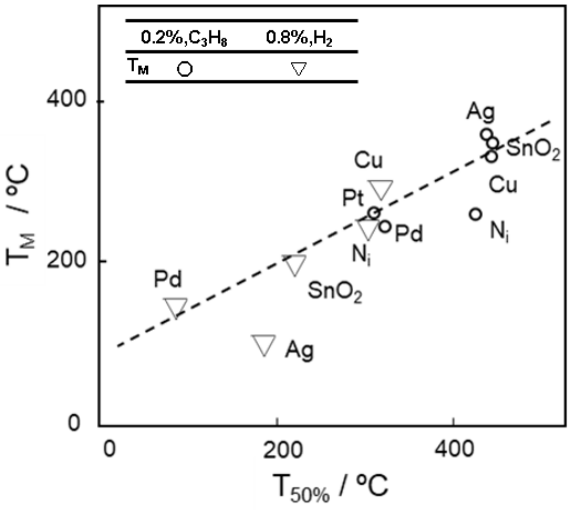
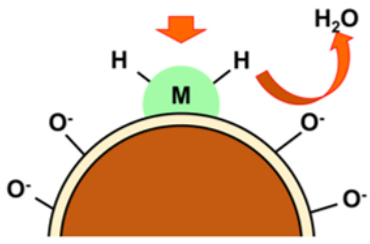
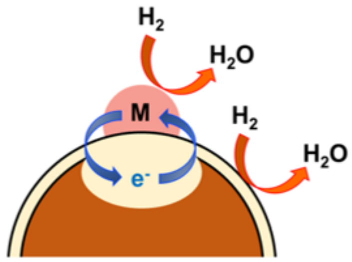


Fig.1.10　SnO_2 系材料の H_2 および C_3H_8 の酸化反応の転化率が 50 %となる温度(T_{50})と最大感度を示す温度(T_M)の関係

化学的増感効果とは、Pt などの添加剤上に被検ガスを吸着･活性化させ、そのフラグメントが SnO_2 表面に移動して表面酸素と反応するモデルである。また、電子的増感効果は添加剤と金属酸化物の間の電子結合の変化によりもたれされる。例として Pd を添加した場合について説明する。pd はセンサ作動温度域の空気中では p 型半導体である PdO として存在し、H_2 や CO などの還元性雰囲気下では Pd として存在する。つまり、空気中では PdO と SnO_2 が p-n 接合を形成し、PdO が強い電子受容体として作用して SnO_2 粒子表面の電荷密度を大きく減少させる。これにより、SnO_2 の電子空乏層が増加する。一方、還元雰囲気では、Pd が貴金属として存在するため、p-n 接合による増感、PdO と Pd の酸化還元作用による増感の 2 つの効果が生じる。これらの化学的、電子的増感効果 Table.1 にまとめた(51-53)。

Table.1.3　レセプターによる増感効果

増感効果	化学的増感効果	電子的増感効果
モデル図		
貴金属の役割	スピルオーバー効果による触媒活性の向上	電子ドナー アクセプター
ガス検知特性の原理	吸着酸素濃度の変化	貴金属のレドックス状態変化

1.3.2　トランスデューサー機能

酸化物は、微粒子同士が粒界で物理的に接触するか、粒径よりも細いネック部で連結している。そのため、半導体ガスセンサの電気抵抗値は粒界またはネック部の抵抗に支配される。Xu らは、この 2 つの結合形態が混在しているセンサを用いて、結晶子径(D)がガス感度に及ぼす影響を報告している[54]。Fig1.11 に、素子抵抗とセンサ感度における結晶子径依存性を示す。結晶子径を小さくしていくと、デバイ長さ(L)の 2 倍までは空気中の電気抵抗値(Ra)が一定であるが、結晶子径が 2 L より小さくなると電気抵抗値は急激に増大する。この現象は、被検ガス(800ppm H_2)における電気抵抗値(R_a)でも同様に見られ、結晶子径が 2 L 以下でのガス感度(R_a/R_g)の増大を示すことが報告されている。Ogawa ら[55]の報告から、SnO_2 のデバイ長さは 300ºC で約 3 nm と見積もられており、これより 2 L は約 6 nm と考えられ、Fig.1.11 の結果と十分に一致するとされていた。しかし、Komen らは、結晶子径 D>>2 L の領域では粒界接触部及びネック部の電気抵抗値が高くなるため、空乏層厚さとネックサイズに伴い、粒界とネック部の抵抗値がそれぞれの抵抗値を決定するとしている[56]。一方、D<2 L の領域では、電子空乏層が粒子全体に広がり、結晶粒界よりも結晶子自体の抵抗が支配的となる(粒子制御)。そのため、粒子制御領域での素子抵抗は、空気中や被検ガス中で急激に増加し、ガス感度の上昇を引き起こす。したがって、センサ材料の結晶子径の制御はセンサ感度の向上において重要な役割を果たす。上記の解釈は、電子伝導がショットキー障壁を越えることによって行われることを前提としている。一方、近年、Yamazoe らは粒子間距離が小さい場合、トンネル伝導により電子輸送が起こる可能性があることを報告している[57]。これは、半導体結晶の伝導度が電気伝導に起因することを意味する。トンネル伝導が起こるということは、粒子表面に電荷が存在することを意味している。そのため、表面に存在する電荷とガスの吸着・反応について理論的な解析が行われた。半導体ガスセンサでは、その電気抵抗値(R)がガス分圧(P)に依存することが一般的に知られており、次の式で表される。

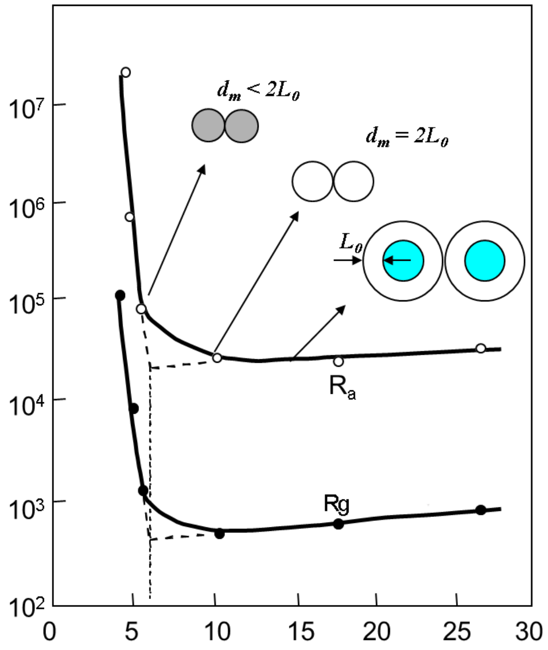


Fig.1.11　素子抵抗とセンサ感度における結晶子径依存性

$$R = A \cdot P^{\alpha}\ or\ \log R = A' + \alpha \cdot \log P \qquad (1.5)$$

ここで、A、A'、α は定数であり、べき乗指数の α は被検ガス種に特有である。n 型半導体である、SnO_2、InO_3、WO_3 などの α は O_2 に対し 1/2、N_2 や O_3 に対し 1 であり、H_2 や CO といった還元ガスに対して約-1/2 である。これらのべき乗則は、経験則であり、理論的検討があまりなされていない。これらを理論的に解析すると、べき乗則が粒子上でのガス吸着あるいは反応と表面ポテンシャルの変化(半導体の空乏層論)の組み合わせとして理解できる。

半導体の空乏理論とガスの吸着、反応の関係を粒子径、ドナー密度の関係に展開することで新規な空乏層の解釈がなされている

始めに、酸素吸着による抵抗値の変化について説明する。酸素分圧を増加させる場合を想定した例を説明する。表面ポテンシャルの変化の模式図を Fig.1.12 に示す[58]。酸素分圧が低い場合(P_{O2}(I))、空乏層は表面近傍に生じている。酸素分圧を高くしていくと、空乏層は粒子内部まで広がり、粒子全体に広がった状態になる(P_{O2}(II))。また、粒子径の減少に伴い、空乏層が粒子全体に広がる酸素分圧値も低くなる。これまでは、この状態から急に抵抗値が高くなり、粒子サイズ効果が見られるとか解釈していた。しかし、酸素分圧を上昇、粒子径を減少させた場合、空乏状態がどのようになるか検討は行われていなかった。一方、新たな空乏層の解釈では、酸素分圧を高くした場合 P_{O2}(Ⅲ))内部から電子が供給され、O^-を生成し、$[O^-]/[e^-]$が大きくなる。これはフェルミレベルが pkT だけ下がることによると考えられる。この時、バルクの電子密度はフェルミレベルのシフトに従い減少する(Fig.1.12(b))。このような新しい空乏状態を volume depletion と定義する。また、前者のこれまでに検討されていた空乏状態を regional depletion と定義し、区別する。

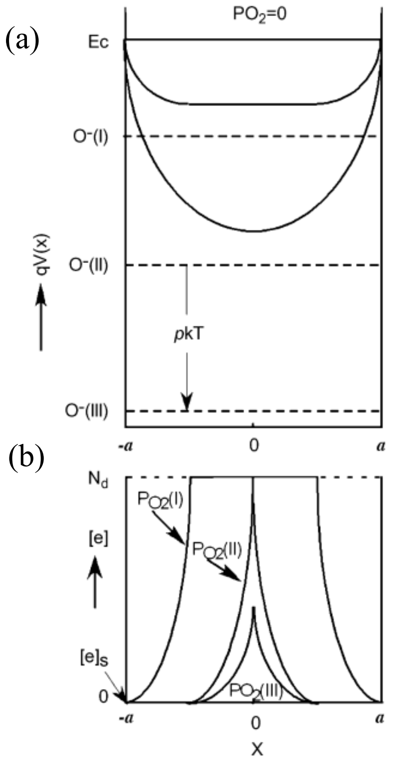


Fig.1.12 種々の酸素分圧下における電子的平衡ダイアグラム(a)とポテンシャルエネルギープロファイル(b)

Fig.1.13 に球状粒子を基にした空乏層状態の変化を模式的に示す。

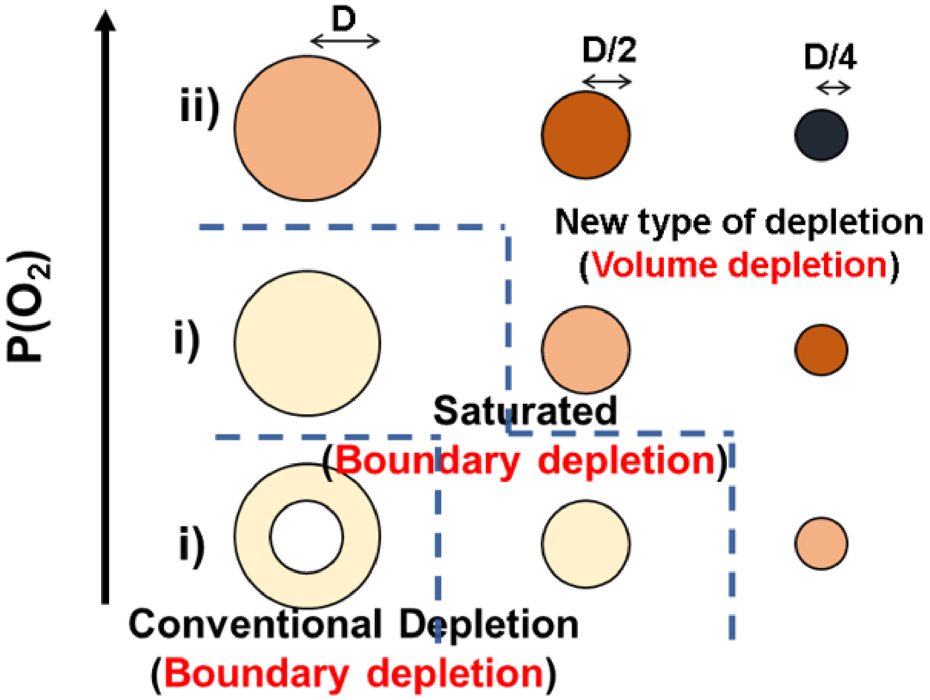


Fig.1.13　球状粒子の空乏層変化

これより、酸素分圧の上昇、あるいは粒子径の減少に伴い、regional depletion から volume depletion へと変化する。

ここで、regional depletion 領域において、電気抵抗は下の式により表わされる。

$$R/R_0 = exp(m^2/2) \tag{1.6}$$

ここで、m は空乏深さであり、m=w/L_D で表され、R_0 は Fig.1.12 において、フラットバンド状態の抵抗値である。一方、volume depletion 領域において、下記の式(1.7)で表わされる。

$$O_2 + 2e^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} O_2^- \tag{R1.8}$$

$$R/R_0 = (3/a)(K_{O2}P_{O2})^{1/2} + const. \tag{1.7}$$

次に、水素感度についての理論的解析を述べる。ここで、水素に対する反応は以下の$[O^-]$の消費速度にもとづくものである。

$$O^- + H_2 \overset{k_2}{\rightleftarrows} H_2O \tag{R1.9}$$

$$d\,[O^-]/dt = k_1 P_{O2}[e] + k_{-1}[O^-]^2 - k_2 P_{H2} \tag{1.8}$$

ここで、k_2は反応(R1.9)の速度定数である。式(1.8)を定常状態で解くと、次式が得られる。

$$(K_{O2}P_{O2})^{1/2}[e] = [O^-]\{1 + (cP_{H2}/[O^-])\}^{1/2} \tag{1.9}$$
$$K_{O2} = k_1/k_{-1}\,, c = k_2/k_{-1}$$

さらに、volume depletion 領域で水素ガス雰囲気下における電気抵抗を求めると、以下の式が得られる。

$$R_g/R_0 = 3(X/n)/\{1 + (3/n)Y\}^{1/2} \tag{1.10}$$
$$X = (K_{O2}P_{O2})^{1/2}/L_D\,, Y = (c/L_D N_d)P_{H2} \tag{1.11}$$

ここで、空気中の電気抵抗値 R_a を用いセンサ感度を R_a/R_g と定義すると、次の式が得られる。

$$R_a/R_g = (R_a/R_0)/(R_g/R_0) \tag{1.12}$$
$$R_a/R_g = 1 + \{(3c/aN_d)P_{H2}\}^{1/2} \tag{1.13}$$

これらの式より、粒子径($2a$)が小さく、ドナー密度が高く、水素分圧の 1/2 乗に比例することがわかる。この比例定数はドナー密度や粒子径が小さくなるほど大きくなる (57)。

1.3.3　感応膜の利用効率

ガス拡散がセンサ感度に与える影響については、1980年代後半からWilliamsにより研究され、微細構造の影響、吸着酸素の拡散モデル、被検ガス拡散モデル、金属酸化物における定常・過渡解析などの多くの提案がなされてきた(59-63)。しかし、これらの提案は、酸化反応による被検ガスの消費はあまり考慮されておらず、実験結果との対比が少ないのが現状であった。そこで、我々はSnO_2ナノ粒子からなる薄膜デバイスの、H_2及びCOに対する感度の膜厚依存性を調べたところ、Fig.1.14に示すように、水素ガスに対する感度は膜厚の減少に伴って膜厚に依存しなくなることがわかった。つまり、水素のような分子系の小さいガスは膜厚が薄くなると内部に拡散するが、CO のような分子径の大きなガスは膜厚を薄くしても内部に拡散しにくいことを意味する。また、被検ガス分子は粒子間の空隙を通過して膜表面から内部へ拡散する。そのため、内部拡散の過程で酸化反応により消費される。そして、内部に向かってガス濃度が低下し、増感膜内にガス濃度勾配が発生する。

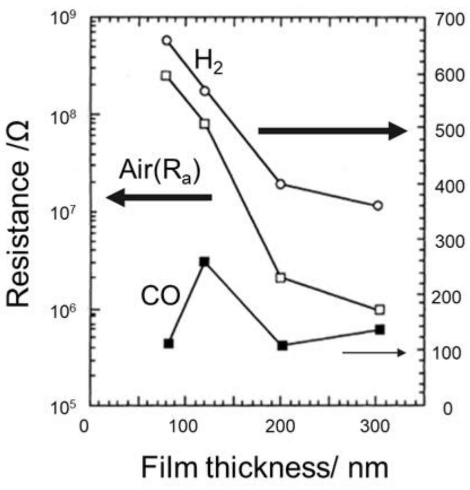


Fig.1.14　800 ppm H_2および800 ppm COに対する薄膜型SnO_2センサの膜厚とセンサ感度の関係

細孔内のガス拡散機構は細孔半径rに依存しており、r > 50 nmでは分子拡散(マクロ孔)、50 nm > r > 2 nmではKnudsen拡散(メソ孔)、r < 2nmでは表面拡散(ミクロ孔)に分けられることが知られている。センサに用いられるSnO_2粒子は、難焼結性であり、600℃で焼結しても結晶子径が10-20nmに抑えることができるため、細孔径がメソ孔領域に当たり、ガス拡散はKnudsen拡散により進行すると示唆される。Knudsen拡散係数D_kは、気体定数をR、絶対温度をT、ガス分子量をMとすると(1.19)式で表せる。この式より、D_kは気体分子の分子量Mの平方根に反比例することがわかる(64)。

$$D_k = 4r/3 \cdot (2RT/\pi M)^{1/2} \quad (1.14)$$

アルミナ基板上の多孔質を想定した、センサのガス拡散モデルをFig.1.15に示す。ガス拡散の境界条件としてx = 0のときC = Cs、x = LのときdC/dx = 0とすると、薄膜のガス感度の膜厚依存は多孔質層内でのガスの反応拡散方程式から次の式が求められる。

$$C = C_s \cdot \frac{cosh\{(L-x)\cdot(k/D_k)^{1/2}\}}{coh\{L\cdot(k/D_k)^{1/2}\}} \quad (1.15)$$

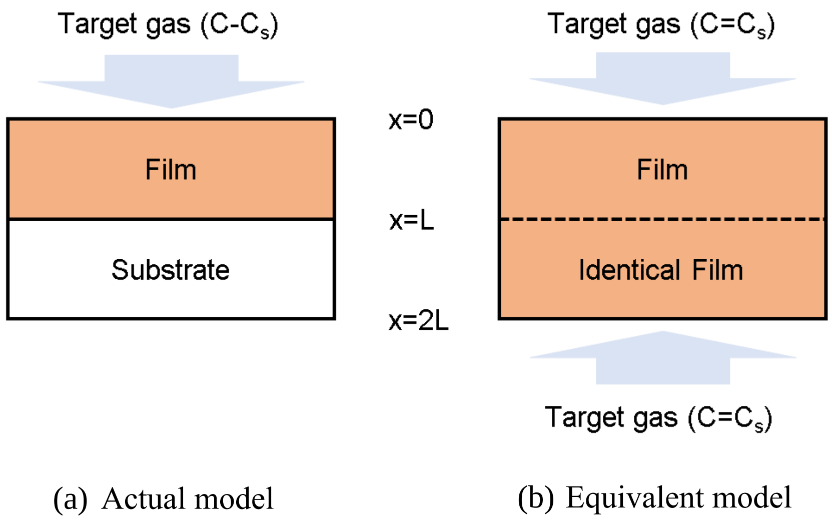


Fig.1.15　薄膜型センサの拡散モデル

ここで、k は反応速度定数、D_k はクヌーセン拡散係数を示す。この式より、ガス濃度 C は k / D_k 値に支配されることが分かる。k / D_k 値が小さい時は、被検ガスがセンサ膜全体に拡散し、k / D_k 値が大きい時は膜表面付近に留まる。このようなガス拡散方程式を用いた検討により、ガス感度は膜厚、ガス拡散係数および反応速度定数に大きく依存することが明らかとなった。

Fig.1.にセンサの膜厚とセンサ感度の関係を示す。センサ感度は作動温度に対して火山型曲線を描く。これは、前述のセンサ感応膜の利用効率を用いて説明できる。センサ感度がピークとなる温度に対して低温では反応速度がセンサの感度を支配し、高温ではガス拡散性が支配する。したがって、センサ膜の孔径が同じであれば、膜厚を薄くするほど高温での感度が高くなることになる。

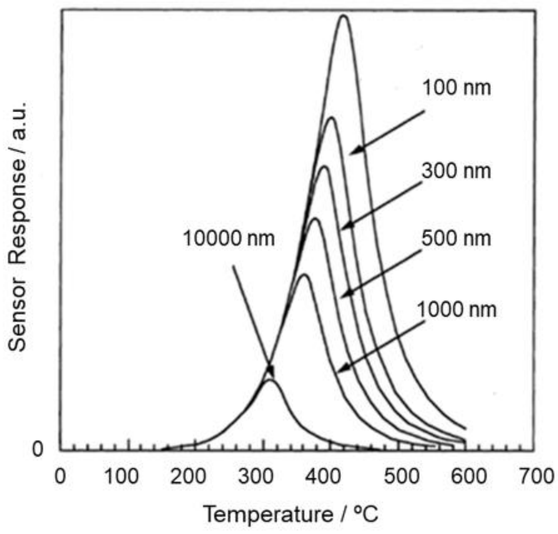


Fig.1.16　センサの膜厚とセンサ感度の関係

1.3.4　結晶面によるガスセンサへの効果

半導体ガスセンサに用いられる金属酸化物は、酸化物ごとに特有の結晶構造を有しており、結晶面により露出している元素やその配位数が異なる。そのため、露出結晶面ごとに表面エネルギーが異なり、高表面エネルギーを持つ結晶面は、不飽和活性部位が豊富であることから、ガスセンサ高感度化の因子となることが期待されている[65,66]。

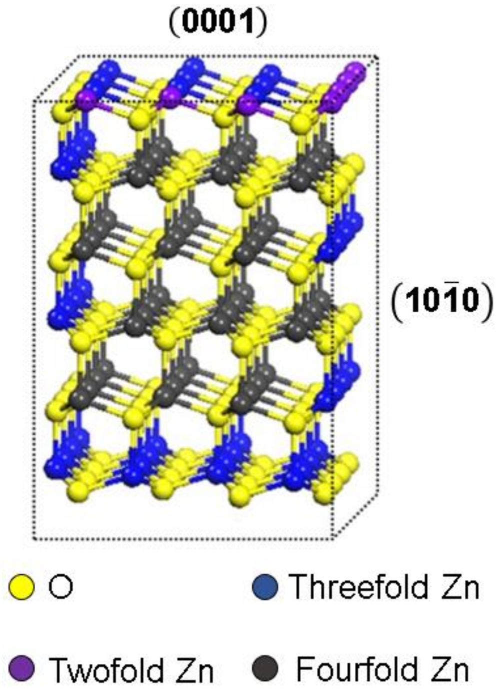


Fig.1.17　ZnO の(0001)、(10$\bar{1}$0)面のモデル図[67]

センサ材料の 1 つである ZnO の場合について説明する。Xu ら[67]は、ZnO の(0001)面と(10$\bar{1}$0)面の原子モデルは Fig.1.17 のようになると報告している。六方晶である ZnO の Zn と O は 4 配位であり、通常表面上では不飽和状態であることが知られている。Fig.1.17 より(0001)面では、Zn 原子は 2 配位または 3 配位であり、すべて不飽和状態である。しかし、(10$\bar{1}$0)面の Zn では、ほとんどが 4 配位サイトであり、3 配位サイトは僅かである。このことから、(0001)面は(10$\bar{1}$0)面より多くの酸素空孔を持ち、伝導帯からの電子とより活発な反応が進行しやすい。また、(0001)面に酸素分子が吸着する場合の還元エネルギーが 1.0665 eV、(10$\bar{1}$0)面では 0.5233 eV と計算されており、還元エネルギーが高いほど、酸素の化学吸着が強くなるため、(0001)面が(10$\bar{1}$0)より容易に吸着できることが考えられる。また、Qin ら[68]は、溶液の pH を調製することで六角形の ZnO disk、prismoid、prism、pyramid に形状制御を可能としている。前駆体が[0001]方向と[1000]に沿って積み重なることでそれぞれの形状を形成していると示唆されており、構造の変化に伴い、(0001)面の割合が少なくなる。これらのセンサのエタノールガス検知特性は(0001)面を有する ZnO disk が他の構造と比べて 2、3、6 倍程、高い感度を示すことを報告している。

以上のように、ZnO は露出結晶面によりセンサ特性が異なることが報告されているが、同じ金属酸化物である SnO_2 の露出結晶面のガスセンサへの効果については、十分に検証できていない状況にある。SnO_2 はルチル型であり、(110)、(101)および(100)面を支配的に有していることが知られている。近年、SnO_2 の結晶面に関する研究が盛んにされており、Wang ら[69]は、(111)面および(322)面を露出させた 2 種類の SnO_2 八面体ナノ粒子の合成を行っている。それらの SnO_2 を用いてエタノールガスに対するセンサ測定を行った結果、(322)面を露出させた SnO_2 が最も高い感度を示したことを報告している。(322)面を持つ SnO_2 ナノ粒子による高感度化は、(111)面よりも多くのダングリングボンドと

活性サイトを持つためと示唆される。また、S.-H. Hong らは、(100)、(001)、(110)及び(101)を露出したエピタキシャル成長 SnO_2 薄膜を PLD 法により作製、各種ガスに対するセンサ応答特性を報告している[70]。その結果、エタノールガスに対するセンサ応答特性は(101)面で最も高感度、(110)面で低い感度を示す傾向を示した。一方アンモニアガスに対して、(001)面が高いセンサ感度を示した。これらの研究により、センサ材料表面に高エネルギー面を露出させることで、SnO_2 系半導体ガスセンサのセンサ感度の向上が可能であることが示された。Xing ら[71]は、SnO_2 の各結晶面の原子配列のモデルを構築し(Fig.1.18)、表面上のダングリングボンドの密度計算を行っている。各結晶面の原子配置

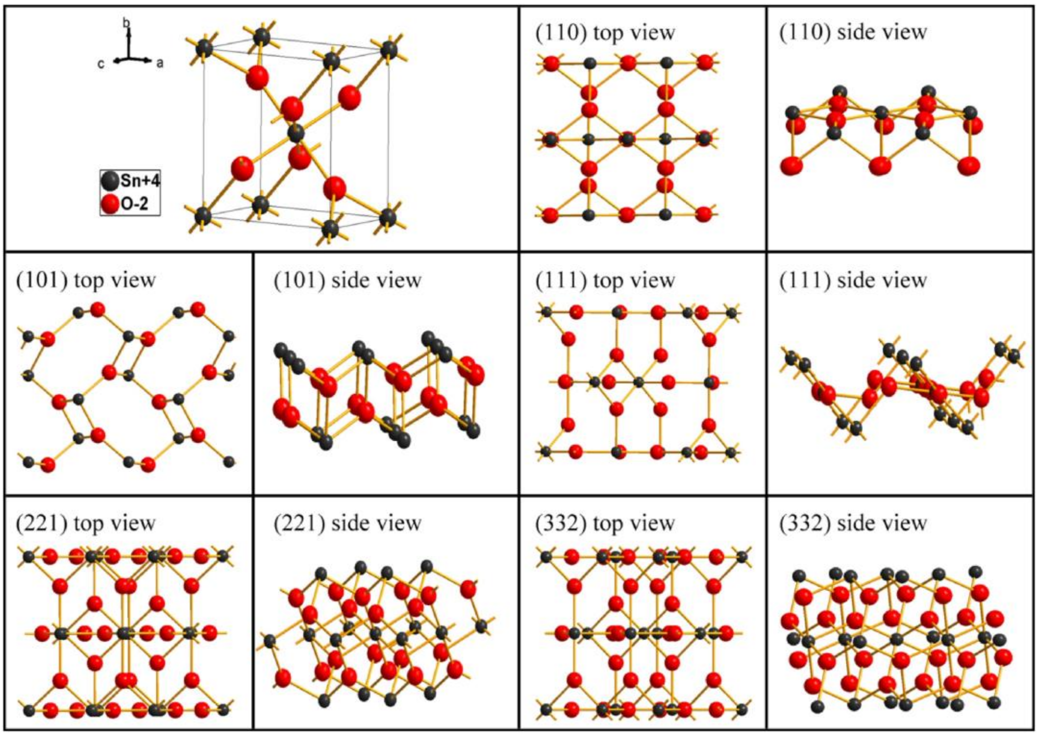


Fig.1.18　SnO_2 の(110)、(101)、(111)、(221)、(332)面のモデル図[69]

モデルから、(110)面は O^{2-} と Sn^{4+} イオンで終端しており、(101)、(111)、(221)、(332)面はすべて Sn 終端であることが確認できる。また、(110)、(111)、(221)、(332)面の表面上のダングリングボンドの密度は、それぞれ、14.0559 nm^{-2}、14.7917 nm^{-2}、17.8053 nm^{-2}、20.9803 nm^{-2}、22.1862 nm^{-2} と算出している。ガスセンシングプロセスにおいて、不飽和 Sn^{4+} イオンが作るダングリングボンドは、酸素吸着の活性部位となることがわかっており、より多くの活性サイトが優れた反応性と高い応答性に起因する。したがって、より多くのダングリングボンドを持つ高エネルギー表面が露出した SnO_2 材料は、優れたセンシング特性を示す。(110)、(101)、(111)などの低エネルギー面は、表面の Sn^{4+} イオンがほぼ飽和してダングリングボンドをほとんど作らないため、優れたセンシング能力を示さない。したがって、SnO_2 のガス検知能力は、(110)<(101)<(111)<(221)<(332)の序列となることがわかる。このように、SnO_2 の結晶面がセンサ感度に寄与することはモデル的な実験によ

り報告されているものの、トランスデューサー機能や利用効率が反映されており[72]、露出結晶面とセンサ応答特性との関係について十分に検討されていない。そのため、これらの関係を SnO_2 を用いて評価するためには、露出結晶面を制御と、それ以外の効果を抑制するような SnO_2 ナノ粒子の開発が必要不可欠である。

1.4　酸化物ナノ粒子調製法

ナノ粒子とは、国際純粋・応用化学連合(IUPAC)によると、〈直径 100 nm 以下の微粒子〉と定義されている[73]。材料を微細にしてナノ粒子化すると通常のバルク材料からは予期しない性質がしばしば発現することが知られている。このようなナノ粒子の調製法は、合成方法により、固相法、液相法、気相法に大別される。固相法はサブミクロンオーダー（数百 nm）に限定され、液相法や気相法は粒径の小さな機能性粒子の合成に有効である。形成分野の観点からは、気相法は液相法に比べて不純物が少なく、純度・品質が高く、粒径の小さな粒子を合成できると言われている。しかし、2 種類以上の元素を含むナノ粒子を合成する場合、原料の組み合わせや選択性が悪く、合成できる粒子の種類が限定される。また、合成された粒子の組成や結晶構造が不均一になりやすいというデメリットがある。液相法は、粒径、形状の制御が容易であること、成分や組成の制御が容易であること、微量成分の添加が容易であること、生成した微粒子の分散性、凝集性の制御が比較的容易であるといった利点を有しており、近年、特に研究が行われている。このような利点は、液相法における液相中での反応が穏和であり、反応の因子を独立かつ、広範囲に制御することが比較的容易なところから得られている。本研究では、このような利点を持つ液相法をベースとして SnO_2 の合成を行った。

1.4.1　ナノ粒子調製法の種類と特徴

半導体ガスセンサのセンサ材料として主に使用される SnO_2 調製法について以下にまとめた。

1.　ゾル-ゲル法

ゾル-ゲル法は溶液を出発として多孔質ゲル、ガラス、セラミックス、有機無機ハイブリットなどの材料を合成する方法であり、調製方法の報告例として大半を占める調製法である。原料として種々の金属アルコキシドを含むアルコール溶液中で、触媒の存在下で、加水分解、重縮合反応により、ゾルおよびゲル状態を経由し、金属酸化物を合成する方法である。例として、Fioravanti ら[74]は、2-エチルヘキサン酸スズ(II)と n-ブタノールを撹拌し、硝酸を加え pH を 1 に下げてゲルを得た、その後乾燥、650 ºC で焼成し、SnO_2 を得ている。また、Ali ら[75]は、$SnCl_4$・$5H_2O$ を脱イオン水に溶解させ、NH_4OH を滴下し、撹拌した試料を乾燥させることで SnO_2 ナノ粒子を得ている。さらに、異なる温度でアニールすることでサイズの制御を行っている。

2.　共沈法

共沈法は、ナノ粒子の合成方法の一つであり、試薬の溶解度や活性などを利用して、粒子を合成する方法である。共沈法における沈殿生成は、溶解度積を使って化学平衡から定量的に議論できる。この方法では、Sangaletti ら[76]が 0.142 M 無水エタノール希釈 $SnCl_4$ と 2M NH_4CH_3COO からスズオキソ水和物の調製を行い、その後の乾燥・焼成で SnO_2 を得ている。また、Wang ら[50]は、$SnCl_4{\cdot}5H_2O$ と $NH_3{\cdot}H_2O$ から pH 2 の条件で SnO_2 を得ている。

3.　加水分解法

金属酸化物または金属錯体を加水分解することによって、ナノ粒子を生成する方法。加水分解反応は、水素イオンと酸素イオンが酸化物や錯体上の金属イオンと反応して、金属水和物と酸が生成されることによって進行する。このような反応により、ナノ粒子が生成される。加水分解法は、純度が高いナノ粒子を生成することができるというメリットを有する。Mohamad ら[77]は、$SnCl_2{\cdot}2H_2O$ と HCl 溶液から、Kawahara ら[78]は、$SnCl_4$ 水溶液の加水分解からそれぞれ SnO_2 を得ている。

4.　CVD 法および PVD 法

CVD 法は、揮発性金属化合物の熱分解、あるいは揮発性金属化合物や金属蒸気とその他の気体との反応により、ナノ粒子や薄膜を合成することができる。CVD 法により高品質な薄膜やナノ粒子を生成することが可能なため、多様な分野で使用されている。Mukhopadhyay ら[79]は、$SnCl_2$ と SnS を基板上に堆積させ、CVD 法を使って SnO_2 薄膜を基板上に形成している。PVD 法は、物質を固体から蒸発させて、蒸発した物質を他の表面に再沈着させることにより、新たな物質を形成させる方法である。PVD 法は、物理的な方法で物質を合成するため、合成物の純度が高く、高品質なものを生成できる。また、蒸発源と受託体の間に真空環境を持つことで、空気や他の物質の影響を受けずに物質を合成可能である。

5.　マイクロ波

マイクロ波が有するエネルギーを利用するもので、固相や液相の原料にマイクロ波直接照射し、原料のマイクロ波吸収特性を利用して従来の電気炉加熱よりも有効に化学反応を完了させる方法である。マイクロ波法を利用することで、粒子サイズの揃った高品質なナノ粒子を簡便に合成することが可能である。Parthibavarman らは[80]、$SnCl_2$-$2H_2O$ とアンモニア水の混合液にマイクロ波を 10 分照射することで、SnO_2 を得ている。

1.4.2　沈殿生成機構

溶液の濃度が沈殿剤の添加によって溶解度または溶解度積を超えると沈殿が生成してくる。この時、沈殿の形状や沈殿速度などは沈殿物質の種類によって異なるが、様々な沈殿条件(濃度、pH、温度、沈殿剤、溶媒など)によって変わる。Weimarn は、沈殿生成速度と沈殿粒子の大きさについて詳細な研究を行い、沈殿生成の初期速度は、相対過飽和度(Q-S)/S に比例することを提案した。ここで Q は沈殿生成前の沈殿物質の濃度、S は溶解度である。この Weimarn の比の値が大きいときは、溶液内に多数の核が発生する。反対に Weimarn の比が小さければ、発生する核は少ない。すなわち、Weimarn の比が小さいほど、沈殿粒子の径は大きい。したがって、大きな沈殿粒子が望まれる場合は、(Q-S)/S を小さく、S を大きくする条件で沈殿を生成させればよいと考えられる。Q を小さくする場合は、希薄な溶液を用い、沈殿剤は攪拌しつつ少量ずつ加える。S を大きくするには、溶液を加熱し、酸性側で溶解度が大きい場合は、酸を加えた後に沈殿剤を加えればよい。このように、Weimarn 則は沈殿の性状を予見する有用な指針を与えてくれるが、定量的には必ずしも正しくない場合も認められている。沈殿の粒径は、濃度がある一定以上に希薄になると、かえって小さくなることも確認されている。一般的に、微粒子を調製するためには多数の核を発生させ、その成長速度を遅くするほど生成小さくなりやすい。溶液濃度が高く、生成物質の溶解度が低いほど核生成速度は大きくなる。溶解度は温度、pH あるいは金属塩などの共存物の存在によって変化するため、再現性よく核を生成させるためには、これらの各条件を調整し、最適調整条件を調べる必要がある。粒子成長時の温度を高くすることは、溶解度を大きく、早い成長、より緻密な粒子にする上で有利であるが反応速度が速いため、粒子径の微調整が困難になるといった問題があるため、一般に 80 ºC～100 ºC が適当である。また、沈殿の生成においては、溶液添加の混合順序も沈殿物の物性に関与する要因の 1 つである。

1.4.3　水熱処理法を用いたナノ構造および粒子形状の制御

水熱法とは、高圧高温の水環境下で前駆体を反応させ、無機化合物や材料を合成する方法である。このプロセスでは、反応物を水と一緒に密閉した圧力容器に入れ、その混合物を高温高圧の条件下に置く。これにより、化学反応を促進する反応性の高い環境を作り出し、新しい化合物や材料の生成を行う。水熱処理法は、高温高圧の熱水存在下で行う化合物の合成や結晶成長を指し、常温常圧では水に溶解しない物質も溶解可能であるため、通常では得られない物質の合成や成長が可能である。Han ら[(81)]は、塩酸を用いて(221)面が露出した八面体形状の SnO_2 ナノ粒子を水熱処理法により合成している。塩酸濃度を変化させることで、形成された SnO_2 ナノ粒子はナノロッドから(110)と(211)が露出した細長い八面体、(211)が露出した八面体へと形状を制御できることを報告している。また、Wang ら[(82)]は、TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)を用いて環境塩基度を上げることで、SnO_2 ナノ粒子の形態が、4 つの(110)面と 8 つの(101)面が露出した細長い 12 面体形状から、8 つの(111)面と 4 つの(110)面で囲まれた細長い 8 面体形状、(111)面で囲まれた 8 面体形状へと形状を制御できることを報告している。これは水溶液

の pH 値が Sn^{4+}の加水分解と脱水反応速度に影響するためと考えられている。このように、水熱処理法を用いることで、結晶の成長速度、結晶同士の合併現象、結晶の起点となる核生成などを結晶面ごとに制御し、合成形態を制御することが可能である。

1.5　本研究の目的と概要

SnO_2 は半導体ガスセンサに主に使用されている材料である。当研究室では、Pd-SnO_2 を用いて、粒子表面のレセプター機能と粒子のトランスデューサー機能、センサ膜のユーティリティの 3 つの設計指針を融合した、超高感度のガスセンサ材料を実現した[(83)]。さらに、近年では露出結晶面がセンサ特性に与える影響に注目し、{110}が側面に露出したナノロッドが球状ナノ粒子に比べて高いエタノール感度を示すことを報告した[(88)]。しかしながら、実際のセンサ膜は、露出面が規定されたナノロッドが凝集することで形成された階層的なナノ構造を有しており、ナノロッドによるセンサ感度増感効果を解明するためには、露出結晶面だけでなく、二次粒子に存在する微細構造の影響も理解する必要がある。そこで、本研究では SnO_2 ガスセンサにおける階層的なナノ構造がセンサ特性に及ぼす影響を解明することを目的とし、粒子形態、ロッド長、二次粒子の接合状態が電気的特性に及ぼす影響について検討した。

第 2 章

実験方法

2.1　緒言
2.2　試料調製
2.2.1　水熱プロセスによるナノ粒子の合成
2.3　センサ材料の評価
2.3.1　X 線回析による材料の同定及び平均結晶子径の算出
2.3.2　FP 法による平均結晶子径の算出
2.3.3　窒素吸脱着法によるセンサ材料の比表面積評価
2.3.4　FE-SEM による粒子の観察
2.4　センサの作製とセンサ特性の評価方法
2.4.1　センサ素子の作製
2.4.2　センサ特性の評価方法

2.1　緒言

本章では、SnO_2 ナノ粒子および SnO_2 ナノロッドの各種調製方法を述べた後、本論文における各種材料の調製方法及び評価方法を述べる。

2.2　試料調製

本章で用いた試薬を以下に示す。

Table.2.1　使用した試薬一覧

試薬名	純度 / %	製造会社
(a) SnO_2の調製		
塩化スズ(IV)五水和物　$SnCl_4$・$5H_2O$	98%	富士フイルム和光純薬(株)
硝酸アンモニウム NH_4NO_3	99%	富士フイルム和光純薬(株)
炭酸水素アンモニウム NH_4HCO_3	99%	富士フイルム和光純薬(株)
テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(15%) $(CH_3)_4NOH$		富士フイルム和光純薬(株)
(b)センサ素子作製		
α-テルピネオール $C_{10}H_{18}O$	98.0	富士フィルム和光純薬(株)
過酸化水素(30%) H_2O_2		富士フィルム和光純薬(株
アンモニア水(28-30%) NH_3,H_2O		富士フィルム和光純薬(株
Auペースト		田中金属工業(株)
グリセリン $HOCH_2CHOHCH_2OH$	99%	関東化学(株)

2.2.1　水熱プロセスによるナノ粒子の合成

本研究では、半導体ガスセンサ材料として SnO_2 を粒子形態の制御、成分や組成の制御が容易である液相法を用いて合成した。出発原料として塩化スズ(Ⅳ)5 水和物($SnCl_4$・$5H_2O$)および炭酸水素アンモニウム(NH_4HCO_3)を用いて逆均一沈殿法により SnO_2 ナノ粒子と SnO_2 ナノロッドを調製した。Fig.2.1 に SnO_2 ナノ粒子および SnO_2 ナノロッドの調製フローチャートを示す。先ず、SnO_2 ナノ粒子の合成プロセスについて説明する。1M の NH_4HCO_3 溶液中に滴下速度が約 1 drop/sec となるように 1M $SnCl_4$・$5H_2O$ を滴下することで、白色のスズ酸沈殿(SnOH)を得た。滴下後 1.5 時間攪拌し十分に反応させた後、半日程度デカンステーションを行い、上澄み液を取り除くことで沈殿物を得た。得られた沈殿物を遠心分離(6000 rpm、25°C、10 min)行うことで取り出した。ここで、出発原料として用いる $SnCl_4$・$5H_2O$ は塩化物であるため、精製水と NH_4NO_3 を用いて洗浄し塩素イオンの除去を行った。洗浄は、2M の NH_4NO_3 溶液と精製水を加え 1.5 時間攪拌し、遠心分離(6000 rpm、25°C、10 min)をした。この操作を 10 回繰り返した。なお、塩素イオン含有の確認は、遠心分離後の上澄み液に $AgNO_3$ を加えた際に生じる白色沈殿(AgCl)の有無により確認した。次に、沈殿物に残留する硝酸アンモニウムを取り除くために、精製水を加えて攪拌し、遠心分離(10000 rpm、10°C、10 min)を行った。この操作を 2 回繰り返し、SnO_2 ゲルを得た。1 回目の遠心分離終了後、2 回目の遠心分離の前にこれらの SnO_2 ゲルを分液漏斗に移し、10 min 程度放置し、表面に残った不純物を取り除いた。回収したゲルと精製水を 17 g : 200 mL に分散させ、約 1 h 攪拌した後、15%TMAH で pH が 10.5 になるように調整し PTFE 製試料容器に移し(大:75 mL、小 : 37.5 mL)、定温乾燥機(DRN320DD、ADVANTEC 社製)を用い水熱処理(200°C、5°C / min、10 h)を行うことで、単分散 SnO_2 ゾルを得た。得られたゾルをナスフラスコに移しロータリーエバポレーターを用いて 60°C で真空乾燥させた。得られた乾燥粉末をメノウ乳鉢で粉砕後、酸素流通下で焼成(600°C、3 h)させた。得られた粉末を再度メノウ乳鉢で粉砕することで SnO_2 ナノ粒子粉末を得た。

次に、SnO_2 ナノロッドの合成方法について説明する。先ほど述べた SnO_2 ナノ粒子合成方法と同様の方法で SnO_2 ゲルを得た。得られたゲルと精製水で各種濃度調製した TMAH(3.75%、7.5%、11.25%、15%)を 24 g : 75 mL で溶解させ約 1 h 攪拌した後、炭素含有 PTFE 製試料容器に移し定温乾燥機を用い水熱処理(260°C、5°C / min、10 h or 40 h)を行うことで SnO_2 ナノロッド分散ゾルを得た。その後、SnO_2 ナノ粒子と同様にロータリーエバポレーターを用いて 60°C で真空乾燥させ、得られた乾燥粉末をメノウ乳鉢で粉砕後、酸素流通下で焼成(600°C、3 h)させた。得られた粉末を再度メノウ乳鉢で粉砕することで SnO_2 ナノロッド粉末を得た。なお、本研究では上記のプロセスで調製した試料に加えて、加湿酸素(25°C における飽和蒸気量)流通下での焼成を行った試料を調製し、SnO_2 の調製条件が材料物性に与える影響を検討した。

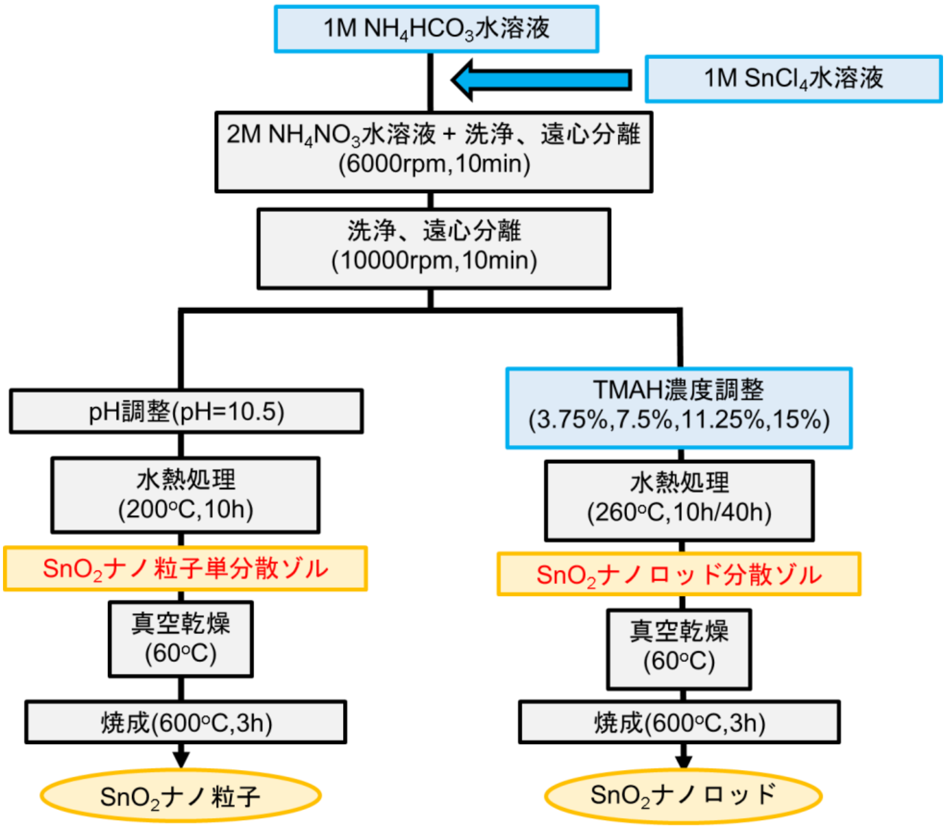


Fig.2.1　SnO_2ナノ粒子およびSnO_2ナノロッドの調製方法のフローチャート

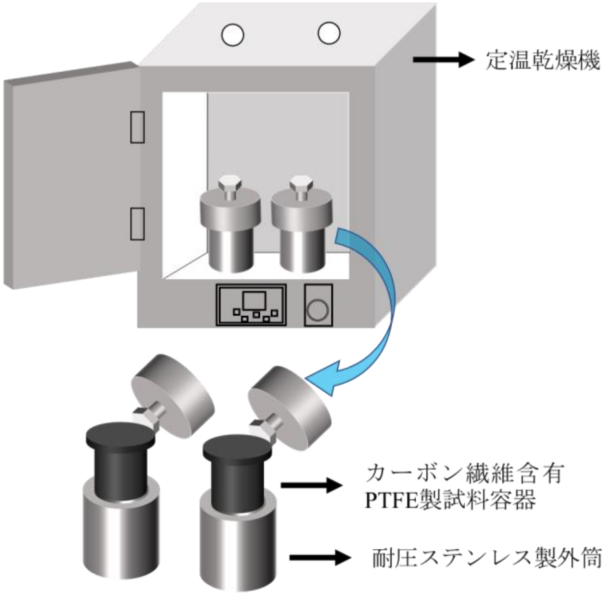


Fig.2.2　水熱プロセスモデル図

2.3　センサ材料の評価

2.3.1　X 線回析による材料の同定及び平均結晶子径の算出

2.2.1 で調製した SnO_2 ナノ粒子および SnO_2 ナノロッドをガラスホルダーに圧着させて、X 線回折装置(株式会社リガク、Mini Flex)を使用し測定を行った。測定条件は、X 線源を CuKα(40 kV, 15 mA)とし、スキャンスピードは 5.0°／min、スキャンステップは 0.02°、走査範囲は 2θ=20-90°とした。得られた XRD パターンより、以下に示す Scherrer の式を用いて平均結晶子径を算出した。

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \times \cos\theta} \tag{2.1}$$

D_{hkl}：結晶子径(Å)
k：定数(=0.9)
λ：測定 X 線の波長（CuKα：1.5418Å）
β：結晶子の大きさによる回折線の広がり（rad）
θ：回折線のブラッグ角（°）

なお、β の値は試料の回折線ピークの半値幅を用いた。本論文では SnO_2 の主要ピークである (110), (101), (211) 面に対応する垂直方向の結晶子径を算出し、これらを平均化することで SnO_2 の結晶子径とした。

2.3.2　FP 法による平均結晶子径の算出(84-86)

これまでの研究では、結晶性の良い微細な結晶が全方向に均一に分布していると仮定する Sherrer の式より結晶子径を評価していた。しかし、試料の粒径が粗いと、試料が示すべき X 線回折パターンが得られない場合や。そこで、SnO_2 ナノロッドのように *c* 軸方向に異方的な成長をする試料の結晶子サイズを評価するために、結晶子サイズと格子歪みから得られるプロファイル形状と入射 X 線の発光プロファイルから FP（Fundamental Parameter）法を用いて評価した。FP 法は、粉末 X 線回折パターンをシミュレーションする際に、プロファイル形状と入射 X 線の発光プロファイルから得られるプロファイルを、装置（スリット幅や試料厚などの測定条件）から得られるプロファイルで折り返し、対数正規分布で近似し、結晶子サイズと格子歪みのパラメータを最適化する方法である。この手法を用いると、結晶子径分布パラメータを対数正規分布で近似することにより、結晶子径分布パラメータを精密化することができる。しかしながら、FP 法では、結晶子サイズが 60nm を超えると適用範囲外となり測定が困難になる。そのため、60nm を超える粒子の結晶子サイズは SEM 像から結晶子径を求めた。

2.3.3　窒素吸脱着法によるセンサ材料の比表面積評価

調製した焼成後粉末の比表面積および細孔分布の評価を自動比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル株式会社、BELSORP-miniII)を用いて測定を行った。調製した粉末試料を 0.3 g サンプル管に入れて前処理(真空中 : ~10^{-2}kpa、300°C)を行い試料表面の不純物(水分など)を除去した。その後、試料の重量を測り、条件条件は吸着温度 77K、相対圧 P/P_0 (0~1 の値を使用)で行った。Fig.2.3 に IUPAC により分類された吸着等温線の分類例を示しており、細孔の有無や大きさなどにより形が変わりI~VIに分類される。また、それぞれの分類についての特徴を Table.2.2 に細孔径の大きさを Table.2.3 に示す。吸着等温線は横軸が相対圧、縦軸が窒素ガスの吸着量を示す。

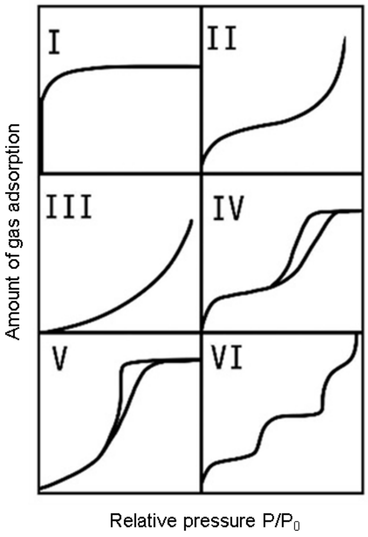


Fig.2.3　吸着等温線の IUPAC の分類(87)

Table.2.2　吸着等温線の IUPAC の分類とその特徴

型	特徴	サンプル例
I	マイクロ孔のみを持つサンプルに有効	活性炭
II	無孔性材料に有効	酸化物
III	無孔性材料で吸着質と吸着剤との相互作用力が弱いサンプルに有効	カーボン
IV	メソ孔を持つサンプルに有効	シリカ
V	細孔を持つサンプルで、吸着質と吸着材の相互作用力が弱いサンプルに有効	活性炭
VI	表面エネルギーが均一なサンプルに有効	グラファイト

Table.2.3　細孔の IUPAC 分類

細孔名称	細孔幅 / nm
マイクロ孔	~2
メソ孔	2~50
マクロ孔	50~

実際の測定では、これらのモデルに必ずしも当てはまるわけではなく、複合型の吸着等温線があらわれることがあるため、試料に応じて細孔の形状などを推測し、適切な解析法を用いる必要がある。本研究では、比表面積および細孔分布を以下に示す BET 法および BJH 法により導出した。

1.BET(Brunauer-Emmett-Teller)法

BET 法は、ガス吸着等温線から多分子層吸着理論(BET 理論)により比表面積を算出する解析手法である。BET 理論は S.Brunauer、P.H.Emmett、E.Teller により提唱された。固体表面の強い吸着サイトから吸着が始まり、圧力の上昇に伴いその次に強い吸着サイトへと吸着していく。さらに単層吸着のみならず多層吸着が生じることも想定している。Langmuir の単分子吸着理論(87)を多分子に拡張して導いた理論式を BET 式と呼び、以下の関係式が得られる。

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x \tag{2.2}$$

V：吸着量

V_m：単分子吸着量

x：相対圧 p / p_0

C：定数

縦軸に$x/V(1-x)$、横軸にxをプロットした直線の傾きと切片からV_mおよびCが求まる。

2. BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法

BJH 法は 1951 年に Brrett、Joyner、Halenda により提案され、細孔分布解析法として広く用いられている。Kelvin の毛細管凝縮理論に基づきメソ孔がシリンダー形状であると仮定した解析手法である。Fig.2.4 に本算出で用いたメソ孔の形状を示す。細孔分布曲線は細孔半径(r_p)に対する最高体積変化率($\triangle v_p/\triangle r_p$)として表される。毛管凝縮の起こっている範囲では、シリンダー状の細孔半径は、その圧力における吸着層の厚み(t)とメニスカス部分のコア半径(r_k)の和となる。

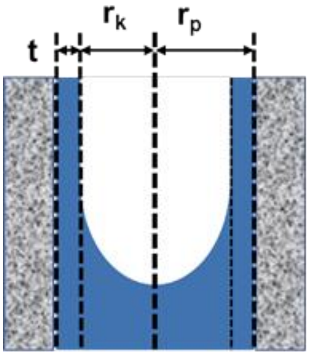


Fig.2.4　メソ孔の形状

$$r_p = t + r_k \tag{2.3}$$

吸着層の厚み t は t 法により求められる。

$$t = \frac{V}{V_m} \times 0.354 \tag{2.4}$$

コア半径はKelvin式より求められる。

$$ln\frac{P}{P_0}=-\frac{2\gamma V_L}{RT}\frac{1}{r_m} \tag{2.5}$$

ここで、細孔内の圧力をP、系の圧力をP_0、γは表面張力、V_Lはガス分子のモル体積、RとTは気体定数と絶対温度である。脱着時のメニスカス半径はコア半径(r_k=r_m)に等しいと仮定し、液体窒素温度(77K)での窒素のγ、V_Lの値を代入すると

$$r_m = 0.953/\ln(P_0/P) \tag{2.6}$$

となり、細孔のメニスカス半径が求められる。これらの式より細孔半径r_pおよび細孔容積V_pを算出し、細孔半径に対して$\Delta V/\Delta d$をプロットすることで細孔分布曲線が得られる。

2.3.4　FE-SEMによる粒子の観察

調製した試料表面の構造を微細に観察するため、電界放射型走査型電子顕微鏡(SEM、Scanning Electron Microscope、JSM-6701F)、(SEM、JSM-IT800SHL)または卓上走査電子顕微鏡(SEM、JCM-7000、日本電子株式会社製)により観察を行った。試料台にカーボンテープを貼り、スパチュラを用いて試料を少量載せ、エアーダスターで余分な粉末を除き観察をした。

2.3.5　レーザー顕微鏡を用いたセンサ素子の膜厚観察

共焦点レーザー顕微鏡（VK-X6000、KEYENCE製）を用いて、センサ素子上の膜厚や感応膜の状態を観察した。共焦点レーザー顕微鏡はレーザー共焦点光学系を用いた顕微鏡である。レーザー共焦点光学系は短い波長で直進性の高いレーザー光を照射するため、均一な光を照射する光学顕微鏡と比べて、散乱光の少ない反射光が得られる。そのため、高コントラストの画像を得ることができる。また、観察対象の平面画像を得るためにXY方向の二次走査が可能で、全焦点画像を得ることができる。また、光学顕微鏡の受光位置には高さ方向の情報を認識するためのセンサが配置されており、Z軸方向の位置を高さデータとして記録できる。これらの高さデータと光学画像を合成し、三次元画像の構築が可能である。このレーザー顕微鏡を用いることで、非破壊で物質の構造・形状を観察することができる。

2.4　センサの作製とセンサ特性の評価方法

2.4.1　センサ素子の作製

本研究では、アルミナ基板を用いてセンサ素子の作製を行った。以下に作製方法を示す。先ず市販のアルミナ基板の表面をアセトンで洗浄し、100°C設定の乾燥機内で 30 min 程乾燥させた。その後スクリーン印刷機を用いて金ペーストをアルミナ基板上に金ペーストを櫛型状に塗布した。スクリーン印刷に使用したスクリーンは、線径：18 µm、メッシュ厚：30 µm、開口率：52%、電極間距離：90 µm の櫛型電極用のものを用いた。金ペーストを塗布した後、箱型電気炉で 850°C、3 h 焼成することで金電極付きアルミナ基板を得た(Fig.2.9)。焼成の際の昇温速度は 5°C / min で行った。

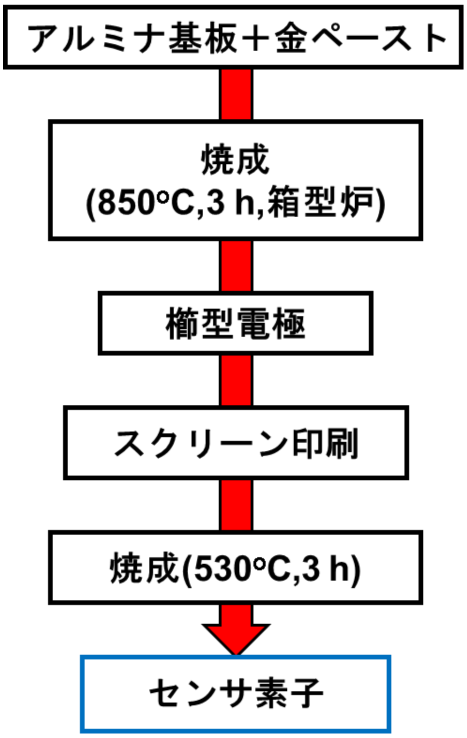


Fig.2.8 アルミナ基板センサ素子作製方法

次に得られた金電極付きアルミナ基板の表面に残留する有機物を除去するためのアルカリ洗浄を行った。アルカリ洗浄は、精製水に過酸化水素水を加え、金電極付きアルミナ基板を入れた。この混合液を 80°C まで加熱し、アンモニア水を加えた。この際、金電極付きアルミナ基板から大量の泡が発生しなくなるまで約 30 min 程放置した。その後、金電極付きアルミナ基板をピンセット取り出した。取り出した金電極付きアルミナ基板を精製水で軽くすすぎ、100°C に設定した乾燥機で約 30 min 乾燥させた。試料粉末を塗布するためにペーストを調製した。試料ペーストは、試料粉末(0.3 g)と有機バインダーとして適量の α-テルピネオール(2~3 滴)を加えて、十分に混合させてペースト状にした。洗浄した金電極付きアルミナ基板上に試料ペーストをスクリーン印刷機を用いて塗布した。この時用いたスクリーンは、線径：40 µm、メッシュ厚：80 µm、開口率：47 %を使用した。試料ペーストを塗布した後、センサ素子を 120°C、30 min 乾燥させ、白金線をリード線として取り付けた。ここで、白金線と金電極の導通を確保するために、接合部分に金ペーストを塗布した(Fig. 2.9)。センサ装置への取り付けは、装置とセンサ素子の白金線同士をスポット溶接で接合した。その後、センサ装置の測定部である管状炉にセンサ素子を入れ、バインダー除去を行うために 250°C、3 h、Air 流通下で仮焼成し、530°C、3 h、Air 流通下で本焼成した。この際昇降温速度は 2°C/min で行った。

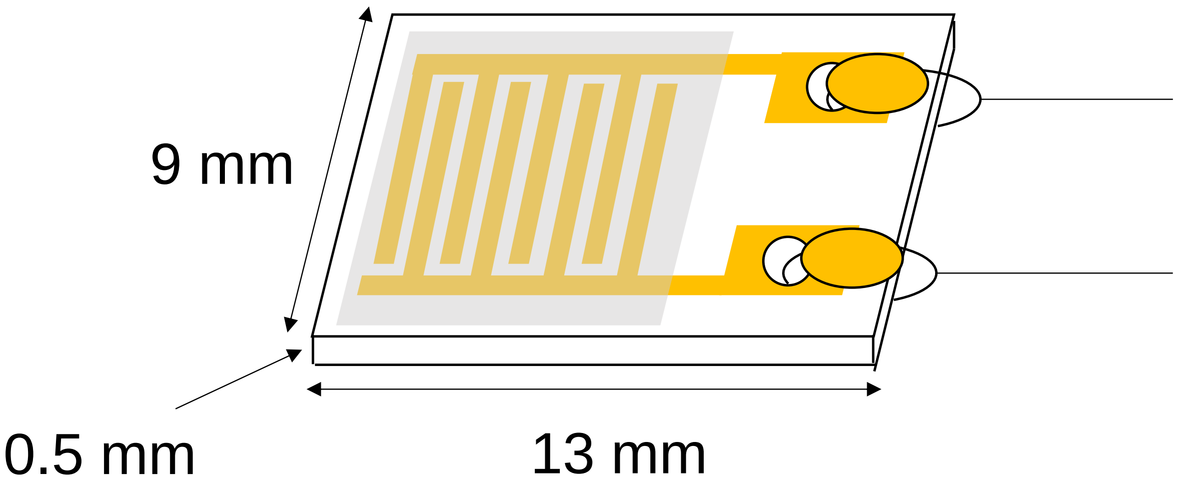


Fig.2.9　アルミナ基板センサ素子概略図

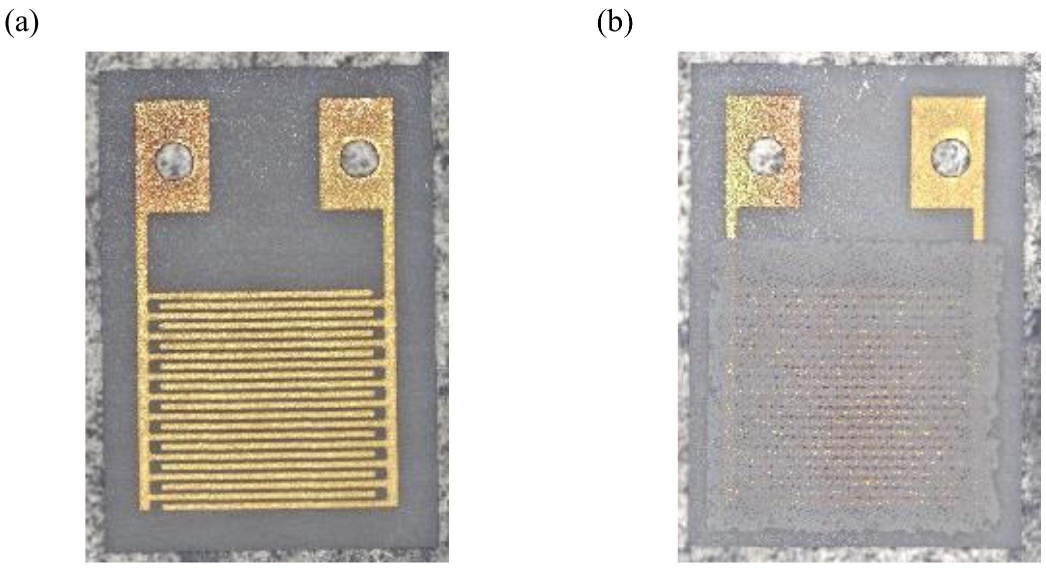
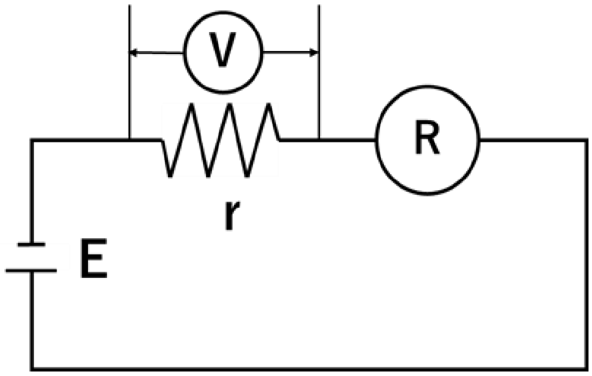


Fig.2.10　センサ素子の写真
(a) 金電極付きアルミナ基板
(b) ペースト塗布後のセンサ基板

2.4.2　センサ特性の評価方法

Fig.2.11 にセンサ素子の抵抗値測定の電気回路を、Fig.2.12 にセンサの抵抗値測定装置の概略図を示す。直列回路に加わる印加電圧を 4V に設定し、基準抵抗 r に加わる電圧値から、式(2.7)に導入することでセンサ素子の電気抵抗値を算出した。ここで、R はセンサ素子の抵抗値、r は基準抵抗も抵抗値、V は出力電圧値、E は回路に印加する電圧値である。

$$R = r(E/V - 1) \tag{2.7}$$



V：出力電圧
E：印加電圧
R：センサ素子抵抗
r：基準抵抗

Fig.2.11　電気抵抗値測定の電気回路図

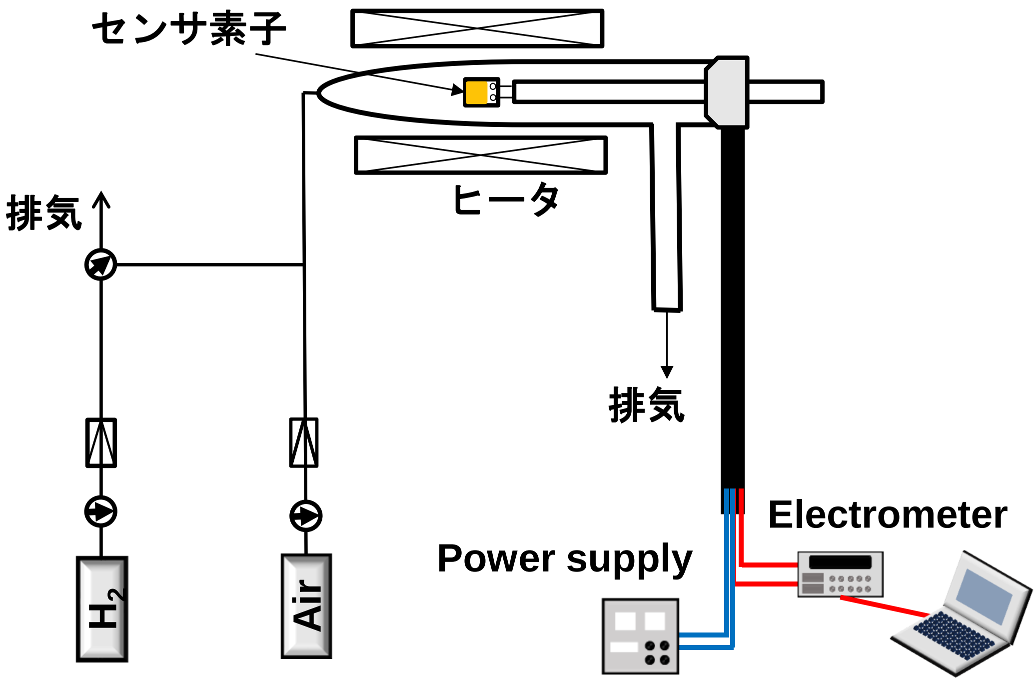


Fig.2.12　センサの抵抗値測定装置の概略図

測定雰囲気は乾燥雰囲気とした。測定を乾燥雰囲気下で行うことで、水酸基の影響を抑えることができ、よりシンプルな議論が可能となる。H_2 に対する応答測定では、合成 Air ボンベと H_2 ボンベ被検ガスを使用し、被検ガス濃度は 200ppm、ガス流量は 100 mL / min とした。

測定前に吸着した不純物ガスを取り除くために前処理を行った。前処理時の温度変化を Fig.2.13 に示す。センサ前処理条件として不純物ガスなどを脱離させるために高温である必要があるが、SnO_2 の格子酸素が脱離する温度まで上げると SnO_2 の結晶格子が崩れて、エネルギー的に不安定になってしまう。そこで、SnO_2 格子内の酸素が脱離する温度以下で前処理を行う必要がある。1.2.4 の O_2-TPD 測定結果より、600°C 付近から格子内酸素は脱離する。そのため前処理条件は 600°C 以下とした。そこで、本研究では試料粉末を作製した際の焼成温度以下である 530°C を前処理温度とした。室温から 2°C / min で前処理温度である 530°C まで昇温し、3 h 保持した後、2°C / min で測定温度まで降温した。

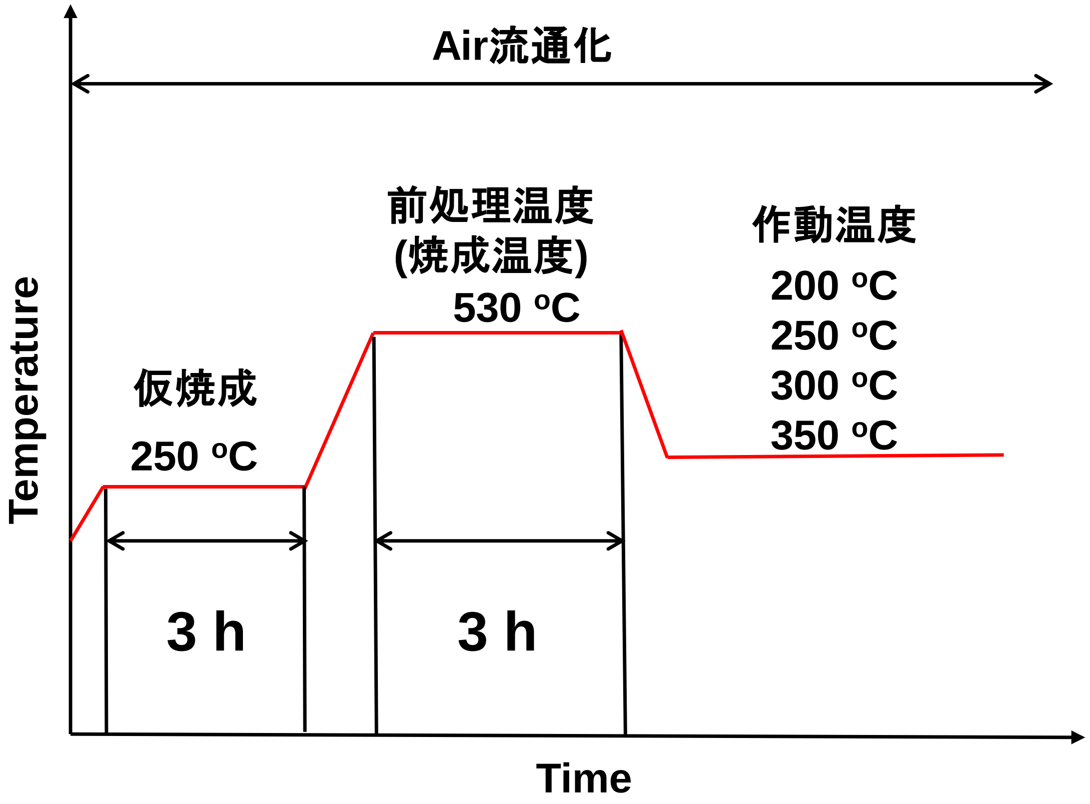


Fig.2.13　センサ測定の前処理条件

第 3 章

SnO_2 ナノロッドのロッド長制御

3.1　緒言
3.2　水熱処理条件の検討
　3.2.1　水熱保持時間の検討
　3.2.2　TMAH 濃度の検討
3.3　評価方法
3.3.1　SnO_2 の形状評価
3.3.2　比表面積と細孔分布の評価
3.4　本章のまとめ

3.1　緒言

第 1 章では半導体ガスセンサの基本原理と半導体ガスセンサ高感度化のための材料設計指針であるレセプター機能、トランスデューサー機能、感応膜の利用効率について述べた。さらに本研究において重要な設計因子である、結晶面によるガスセンサへの効果についても述べた。これらの効果を解明するには、SnO_2 粒子のナノ構造の精密な制御手法の確立が必要不可欠であることを示した。

本章ではナノ構造を制御した SnO_2 粒子の調製法について述べ、得られた生成物の材料評価について述べる。

3.2　水熱処理条件の検討

本研究では、水熱合成時の水熱保持時間と TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)溶液の濃度が SnO_2 粒子の粒子径に与える影響の検討を行った。

3.2.1　水熱保持時間の検討

先ず、水熱処理時の水熱保持時間の検討を行った。水熱保持時間の条件は、1 h、10 h、40 h とし、TMAH 濃度は 15%、水熱合成時の温度は水熱合成用 PTFE 内筒及び定温乾燥機の仕様限度から 260°C に設定した。Fig.3.1 に各水熱保持時間で得られた乾燥焼成後粉末の XRD パターンを示す。水熱保持 1 h ではブロードなピークであったが、水熱保持時間が 10 h、40 h と増えることで結晶子径が増大しピークが鋭くなっていることが分かる。

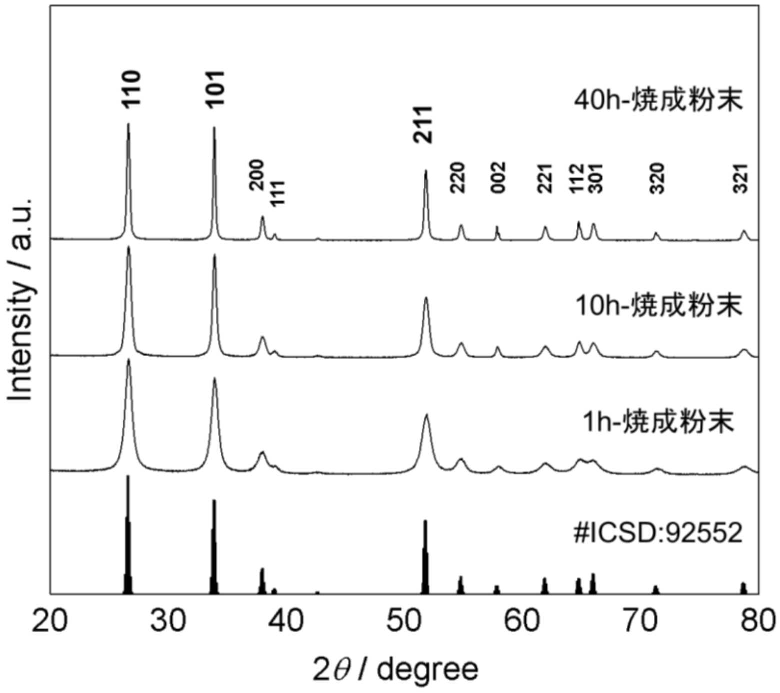


Fig.3.1　各水熱保持時間(1 h,10 h,40 h)で得られた SnO_2 粉末の XRD パターン

また、いずれの試料粉末の回折ピークはルチル型 SnO_2 のピーク(ICSD：92552)に帰属され、不純物ピークは見らなかった。

Table.3.1　各 SnO_2 粉末の XRD 解析結果

水熱温度 / ºC	水熱保持時間 / h	結晶子サイズ/ nm		格子定数 / Å		アスペクト比
		D_a	D_c	*a*	*c*	D_c/D_a
260	1	14.3	18.5	4.7382	3.1834	1.29
	10	18.9	39.1	4.7388	3.1864	2.07
	40	35.8	151	4.7376	3.1866	4.22

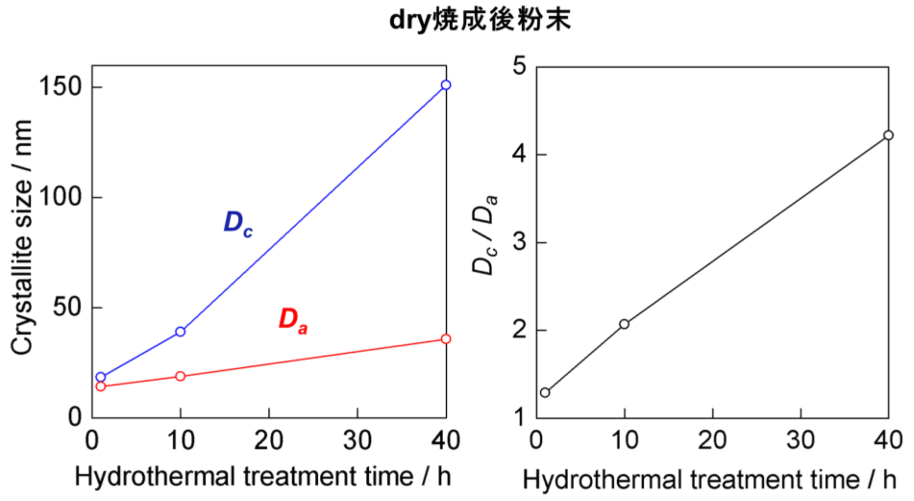


Fig.3.2　*a* 軸および *c* 軸の結晶子サイズの水熱保持時間依存性(a)
アスペクト比(b)

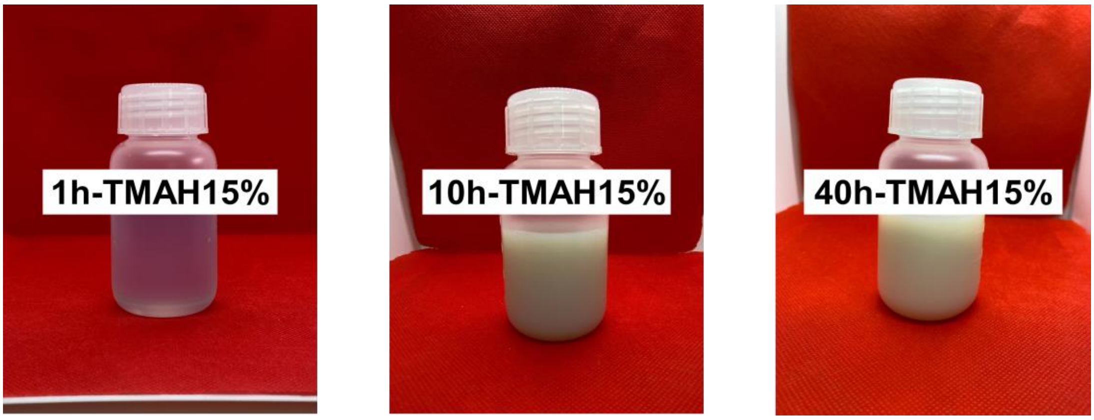


Fig.3.3　水熱保持時間を制御して得られた SnO_2 ゾル

Table.3.1 は水熱保持時間(1 h、10 h、40 h)で得られた SnO_2 乾燥焼成後粉末の XRD 解析結果を、Fig.3.2 は乾燥焼成後粉末の *a* 軸、*c* 軸の結晶子径の水熱保持時間依存性とそのアスペクト比を示す。*a* 軸、*c* 軸方向の結晶子径は X 線回折パターンから楕円体モデルとしてシュミレーションし結晶子径を見積もる FP 法を用いて算出した。ここで、D_a は *a* 軸方向の結晶子径、D_c は *c* 軸方向の結晶子径を示す。Table.3.1 および Fig.3.2 から水熱保持時間の増加に伴い、結晶子径は大きくなっていることが確認できる。また、水熱保持時間を増やすことでアスペクト比の値も D_c/D_a＝1.29、D_c/D_a＝2.07、D_c/D_a＝4.22 と大きくなることから、*a* 軸方向よりも *c* 軸方向に異方成長していることがわかった。また、Fi.3.2 は水熱保持時間を 1、10、40 h で行った際に得られたゾルの写真を示しており、1 h ではほぼ透明のゾルが得られ、10 h、40 h では白濁したゾルが得られた。水熱処理前の溶液は透明であり、水熱時間 10h、40h では白濁したゾルになったことから、溶解析出反応が示唆された。これより水熱保持 1 h では、溶解析出反応時があまり進行せず核生成がごく僅かであった。そのため、微粒子が多く存在すると考えられる。一方水熱保持 10、40 h では、溶解析出反応が進行し、核生成が起き結晶成長が進行しやすくなったため結晶子径の増大が見られたと考えられる。

3.2.2　TMAH 濃度の検討

3.2.1 では、水熱処理温度、スズ酸ゲル、TMAH 濃度および水熱処理時の昇温時間を固定し水熱保持時間のみを変化させた場合、結晶子径にどれだけ影響を及ぼすのか検討した。先行研究より、スズ酸ゲルと H_2O を混合後、TMAH を用いて pH=13.7 とし水熱処理することで、{110}を側面とし、*c* 軸方向に成長した SnO_2 ナノロッドが得られることが分かっている。しかしながら、TMAH 濃度が結晶子径に及ぼす詳細な検証は行っていない。そこで本節では、TMAH 濃度が SnO_2 粒子の結晶子径に及ぼす効果について検証した。TMAH 濃度は TMAH(15%)を精製水で希釈し、3.75%、7.5%、11.25%、15%に調整し、水熱処処理 260°C、保持時間は 10 or 40 h で行った。Fig.3.3 と Fig.3.4 に水熱保持時間 10 h または 40 h で合成した際に得られた SnO_2 乾燥焼成粉末の XRD パターンを示す。各 XRD パターンより、ルチル型の SnO_2 が得られ、不純物ピークは見られなかった。また、Fig.3.5 より水熱保持 10 h の D_c は TMAH 濃度が上がるにつれ増大していることがわかる。また、Fig.3.6 より、水熱保持 40 h では 3.75%~11.25%間では D_c はほぼ同じ値を示したが、15%の時に約 2 倍ほどの増大が見られた。アスペクト比の値から、TMAH 濃度を増やすことでロッド長の長い SnO_2 ナノロッドを得ることができたことがわかる。この理由として、TMAH の高濃度化により pH を高くすることで、高温、高圧下の水熱合成終了後の pH の変化が大きく、溶解析出反応がより進み結晶成長が進行したためと考えられる。

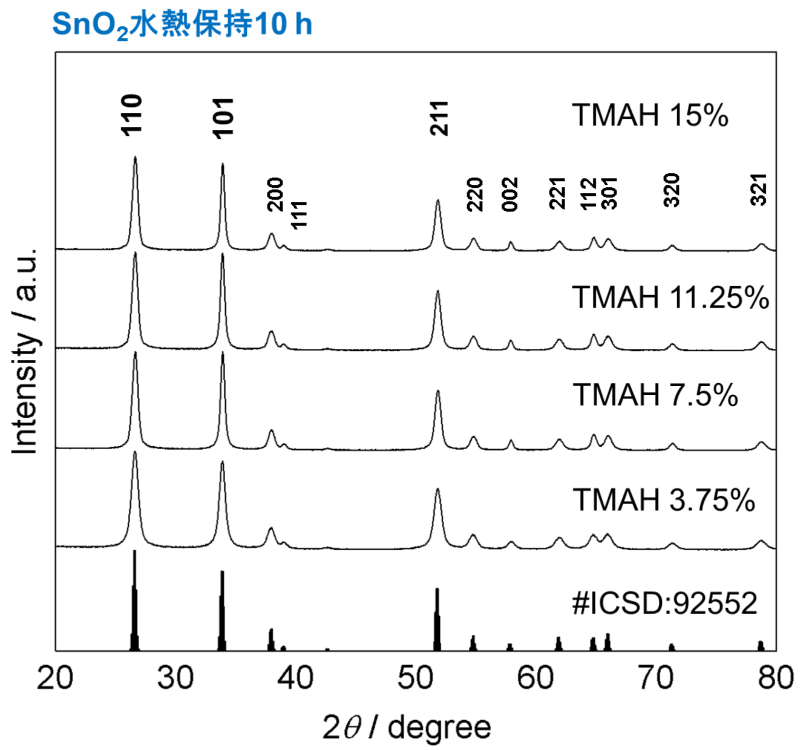


Fig.3.4　各 TMAH 濃度、水熱保持 10 h で得られた SnO_2 の XRD パターン

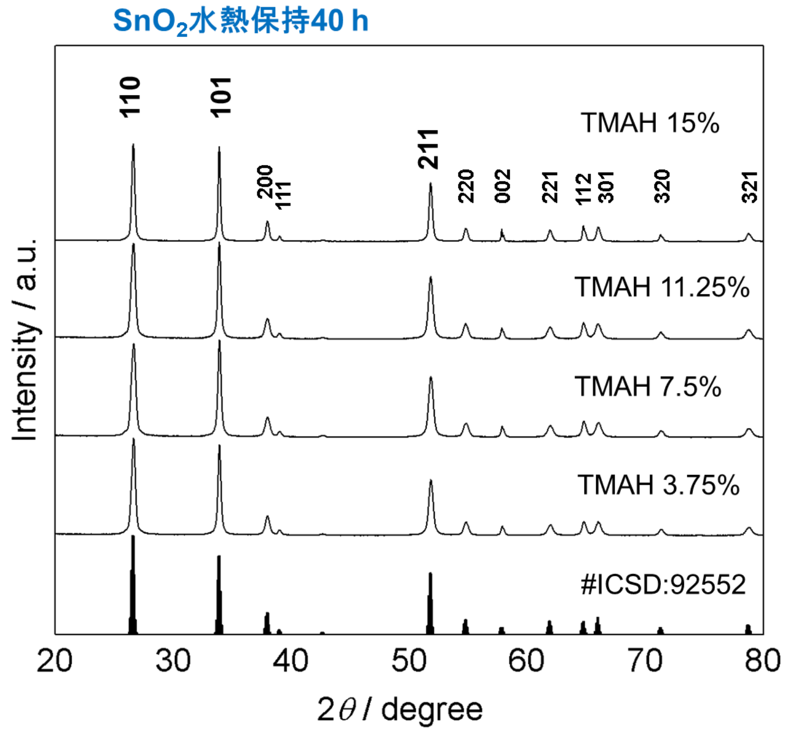


Fig.3.5　各 TMAH 濃度、水熱保持 40 h で得られた SnO_2 の XRD パターン

Table.3.2　水熱 10 時間各 SnO_2 粉末の XRD 解析結果

水熱温度 / ºC	水熱保持時間 / h	TMAH濃度 / %	結晶子サイズ/ nm		格子定数 / Å		アスペクト比 D_c/D_a
			D_a	D_c	a	c	
260	10	3.75	14.0	16.8	4.7384	3.1863	1.20
		7.5	17.9	30.7	4.7389	3.1861	1.71
		11.25	16.2	34.9	4.7395	3.1861	2.15
		15	18.9	39.1	4.7388	3.1864	2.07

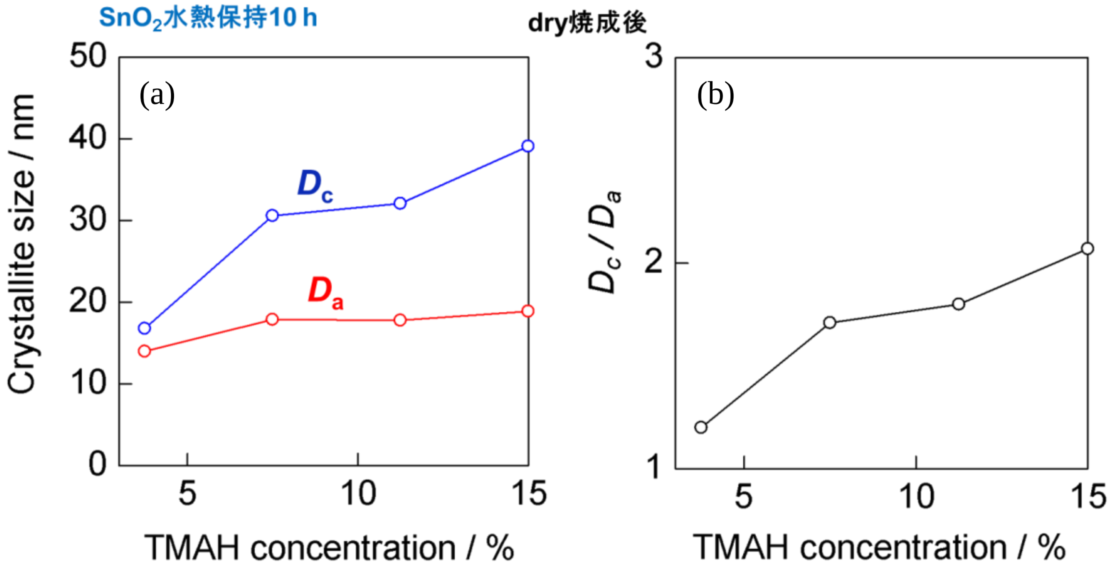


Fig.3.6　水熱保持 10 h で合成した SnO_2 の a 軸および c 軸の結晶子径の TMAH 濃度依存性(a)
アスペクト比(b)

Table.3.3　各 SnO_2 粉末の XRD 解析結果

水熱温度 / ºC	水熱保持時間 / h	TMAH濃度 / %	結晶子サイズ/ nm		格子定数 / Å		アスペクト比 D_c/D_a
			D_a	D_c	a	c	
260	40	3.75	27.1	51.0	4.7384	3.1866	1.88
		7.5	23.1	49.5	4.7385	3.1866	2.14
		11.25	24.3	50.9	4.7388	3.1867	2.09
		15	35.8	151	4.7376	3.1866	4.22

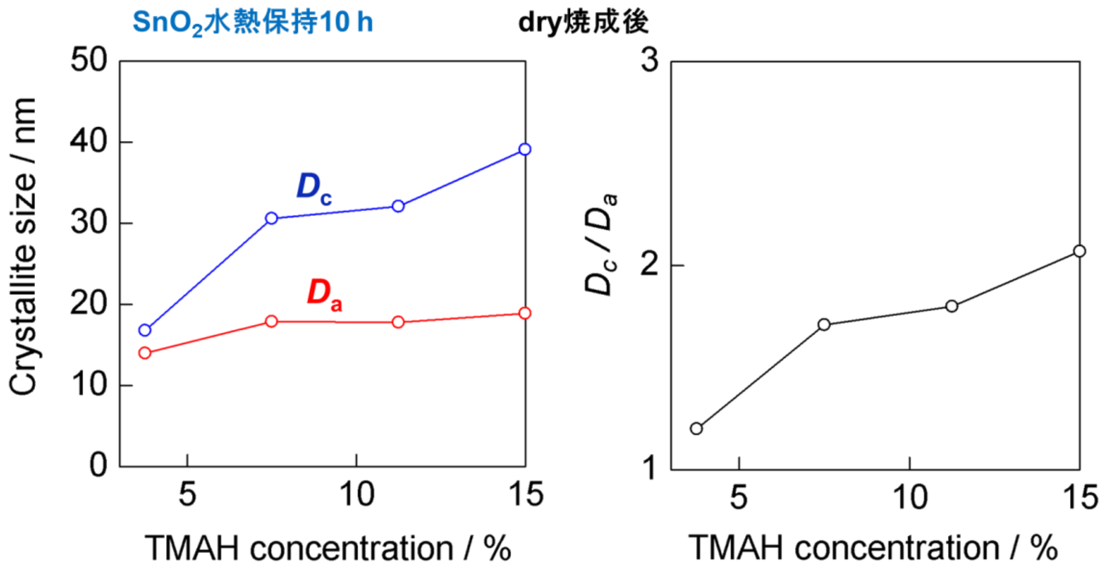


Fig.3.7　水熱保持 40 h で合成した SnO_2 の *a* 軸および *c* 軸の結晶子径の
TMAH 濃度依存性(a)
アスペクト比(b)

3.3　評価方法

3.3.1　SnO_2 の形状評価

調製した SnO_2 の形状評価をするために、SEM 観察を行った。本実験で調製した SnO_2 の SEM 像を Fig.3.8、3.9、3.10 に示す。

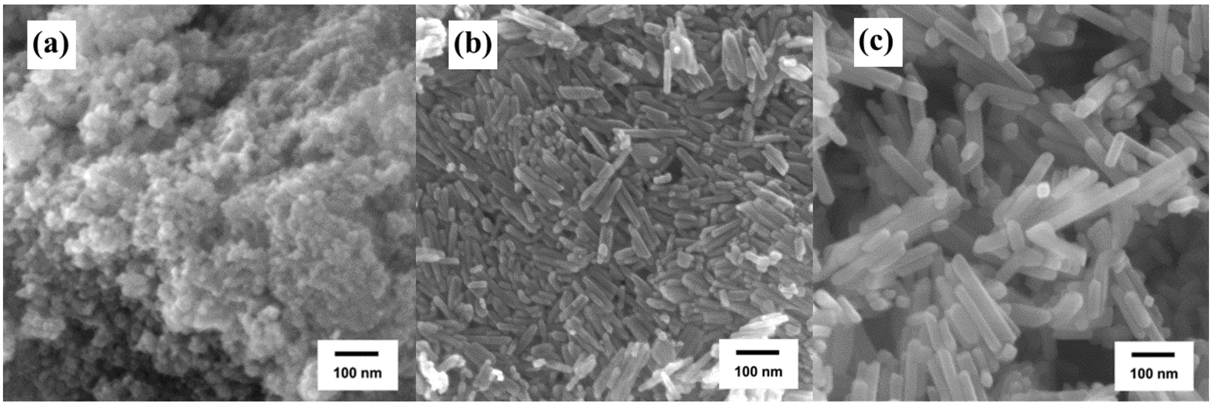


Fig.3.8　異なる水熱保持時間で合成した SnO_2(乾燥焼成後)の SEM 像
水熱保持 1 h (a)、水熱保持 10 h (b)、水熱保持 40 h (c)

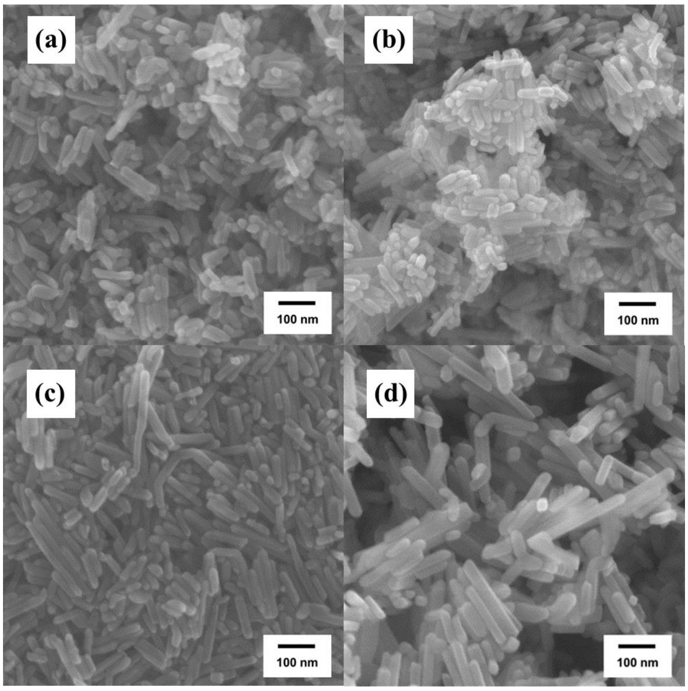


Fig.3.10　水熱保持 40 h、異なる TMAH 濃度で合成した SnO_2(乾燥焼成後)の SEM 像
TMAH-3.75 % (a)、TMAH-7.5 % (b)、TMAH-11.25 % (c)、TMAH-15 % (d)

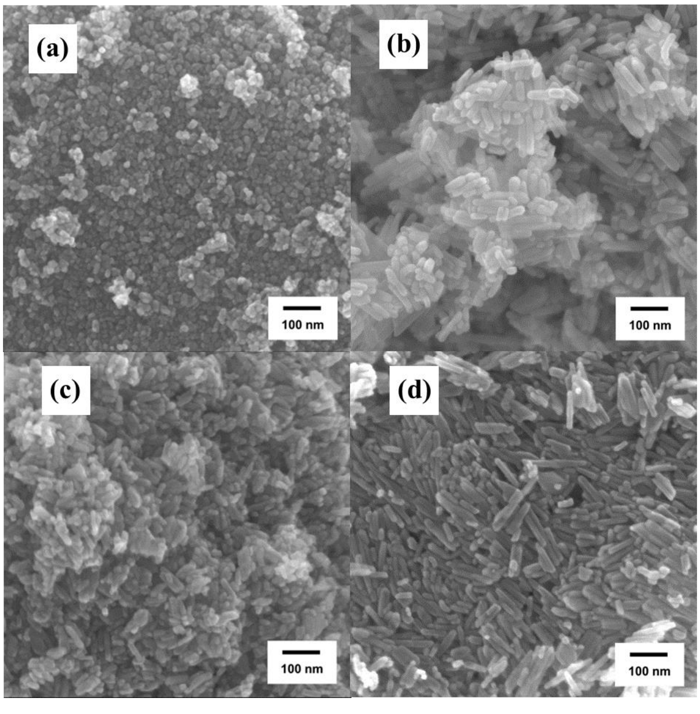


Fig.3.9　水熱保持 10h、異なる TMAH 濃度で合成した
SnO_2(乾燥焼成後)の SEM 像
TMAH-3.75 % (a)、TMAH-7.5 % (b)、TMAH-11.25 % (c)、TMAH-15 % (d)

Fig.3.8 の異なる水熱保持時間で合成した SnO_2 の SEM 像から、水熱保持時間を増やすことで数 nm の微粒子から数十~百 nm 程の SnO_2 ナノロッドを合成できることが観察された。また、TMAH 濃度を高くした場合も同様にロッド長の長い SnO_2 ナノロッドを合成できることが観察された。これより、水熱保持時間および TMAH 濃度により *c* 軸方向への結晶成長を制御可能であることが明らかとなった。

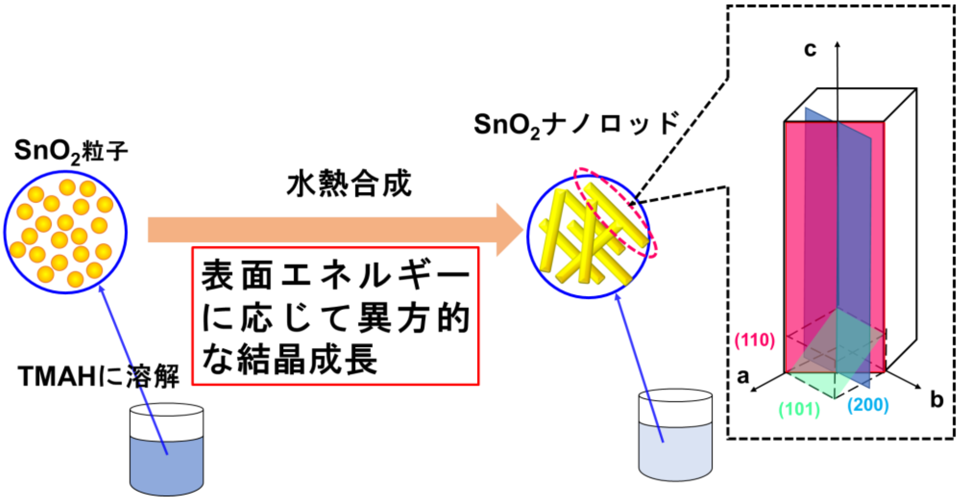


Fig.3.9　結晶成長モデル

以上のことから、本手法による SnO_2 ナノロッドの成長メカニズムは、水熱合成時における溶解析出反応が主な要因であると考えられる。水熱合成時に反応容器内は高温高圧の環境下になる。そのため、溶媒中の TMAH が分解され pH が減少する。pH の減少により SnO_2 の核生成が生じ、結晶が生成される。SnO_2 結晶が生成された後は表面エネルギーの高い(101)、(001)方向に優先的に結晶成長が進行すると考えられる。その際に TMAH の分解生成物が比較的不安定な(101)及び(001)上に作用することで SnO_2 結晶が *c* 軸方向に異方成長すると推察されるが、具体的な TMAH の効果解明は出来ていないため今後検討が必要である。

3.3.2　比表面積と細孔分布の評価

TMAH 濃度および水熱保持時間が試料の比表面積、細孔分布及び細孔容積に対して与える影響について検討するため、窒素吸脱着測定を行った。Fig.3.9 と Fig.3.10 に BJH 法により求めた細孔分布を、Table.3.5 と Table.3.6 に BET 法より算出した比表面積と BJH 法により算出した細孔容積を示す。

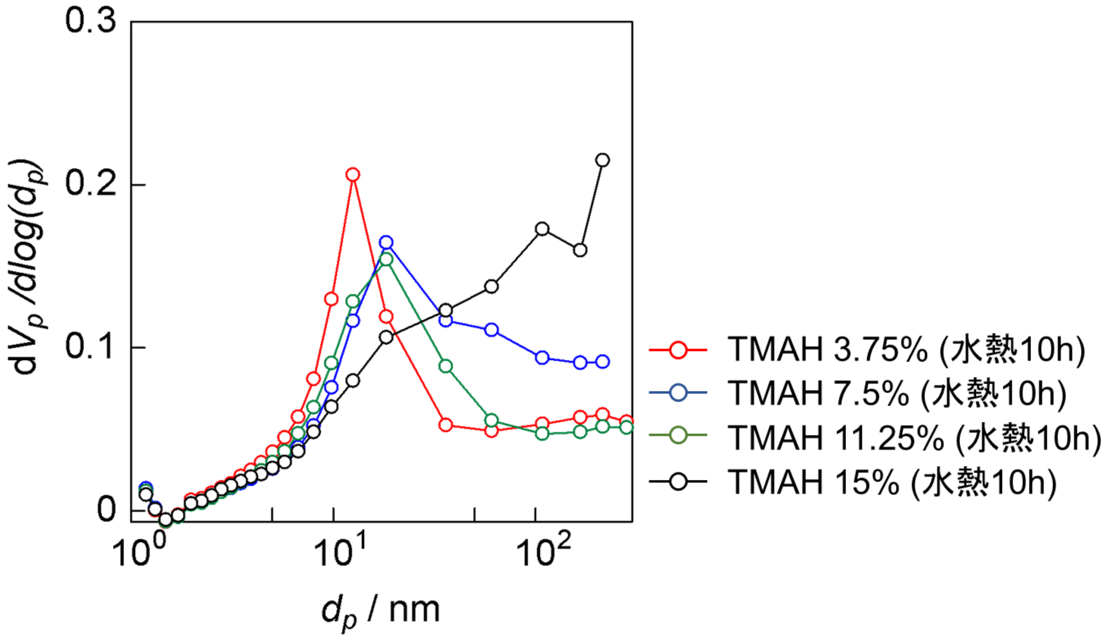


Fig.3.10　BJH 法による各 SnO_2 試料の細孔分布

Table.3.5　各 SnO_2 試料の BET 比表面積と BJH 細孔容積

試料	BET比表面積(m²/g)	平均細孔径(nm)	BJH細孔容積(cm³/g)
TMAH3.75% (水熱保持10 h)	**33.9**	**14.8**	**14.37×10⁻²**
TMAH7.5% (水熱保持10 h)	**30.7**	**20.4**	**17.56×10⁻²**
TMAH11.25% (水熱保持10 h)	**29.5**	**17.1**	**14.3×10⁻²**
TMAH15% (水熱保持10 h)	**27.7**	**26.5**	**20.98×10⁻²**

Fig.3.10、Table.3.5 より水熱保持 10 h で合成した SnO_2 では TMAH 濃度の増加に伴い、ピークシフトが起こり細孔径と細孔容積が増大したが、比表面積は減少する傾向が見られた。Table.3.2 より TMAH 濃度を増やすことで結晶子径は大きくなることがわかる。この結晶成長に伴う結晶子径の増大により、細孔径は増大する。しかし、これらの粒子は凝集した二次粒子であり、凝集により外部に曝される粒子表面が減少したため、比表面積は減少したと考えられる。

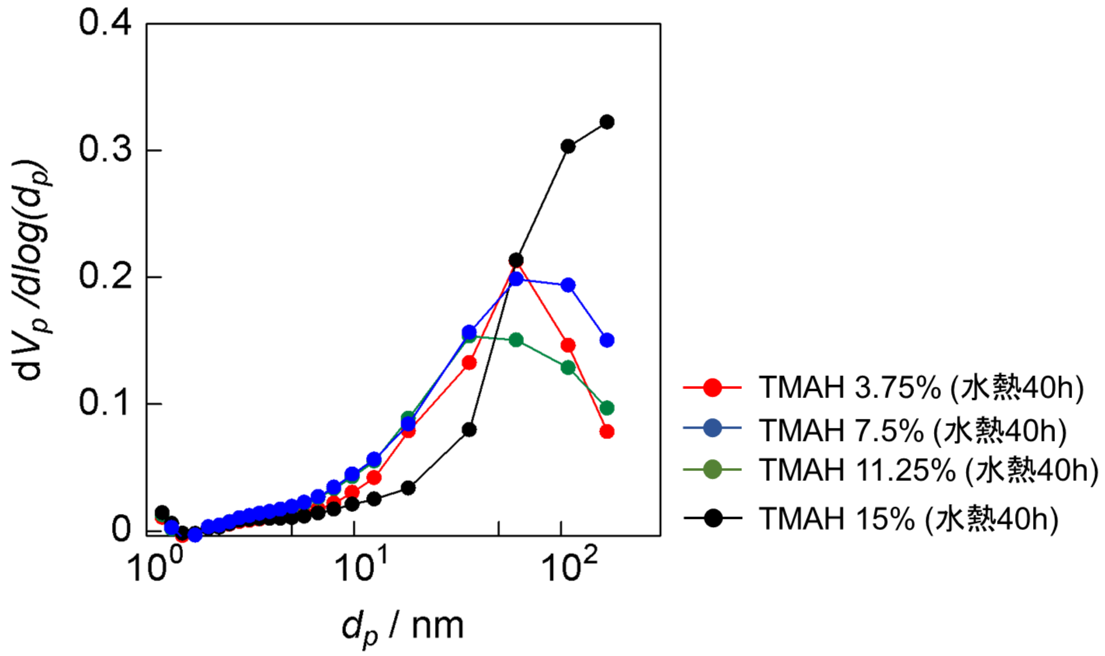


Fig.3.11　BJH 法による各 SnO_2 試料の細孔分布

Table.3.6　各 SnO_2 試料の BET 比表面積と BJH 細孔容積

試料	BET比表面積(m^2/g)	平均細孔径(nm)	BJH細孔容積(cm^3/g)
TMAH3.75% (水熱保持40 h)	19.9	29.8	16.4×10^{-2}
TMAH7.5% (水熱保持40 h)	24.8	30.0	20.06×10^{-2}
TMAH11.25% (水熱保持40 h)	22.8	25.6	16.62×10^{-2}
TMAH15% (水熱保持40 h)	18.1	41.1	20.98×10^{-2}

Fig.3.1、Table.3.6 より水熱保持 40 h で合成した SnO_2 では TMAH 濃度 15 %の時ピークシフトが見られ細孔径と細孔容積が増大したが、比表面積は減少する傾向が見られた。Table.3.3 より TMAH 濃度 15 %は、他の試料と比べ D_a が約 1.4 倍、D_c が約 3 倍ほど結晶子サイズが大きいことがわかる。そのため、細孔径は増大し、比表面積は減少したと考えられる。また、TMAH 濃度 3.75、7.5、11.25 %は D_a が約 20 nm、D_c が約 50 nm と似たような大きさであったことから、比表面積、細孔径、細孔容積にあまり違いは見られなかったと考えられる。

3.4　本章のまとめ

本章では、水熱合成時の水熱保持時間と TMAH の濃度が SnO_2 粒子の粒子径に与える影響を検証し、形状および細孔分布の評価を行った。水熱保持時間を 1 時間で合成した場合、水熱後の分散ゾルは透明であり pH は 14 を超える高アルカリのままであった。本研究で使用した TMAH(15%)の pH は計算上 14.22 であったことより、水熱保持 1 時間では TMAH が分解されず、スズ酸状態のままであったと考えられる。水熱保持時間を 10 時間、40 時間と増やした際は、水熱前後の pH 低下と分散ゾルの変色が確認できた。このため、溶解析出反応によって SnO_2 結晶が生成･成長したと考えられる。SnO_2 結晶が生成･成長した後、結晶成長は表面エネルギーの高い(101)、(001)方向に優先的に進行すると考えられる。その際に TMAH 由来の分解生成物が比較的不安定な(101)及び(001)上の作用することで SnO_2 結晶が *c* 軸方向に成長すると推察されるが具体的な TMAH の効果解明には至っていないため、今後検討が必要である。さらに、水熱保持時間 40 時間では D_c=151 nm、アスペクト比 4.23 とより *c* 軸方向に異方成長したナノロッドを合成できた。次に TMAH 濃度の影響を検証した際、水熱時間 10 時間、40 時間共に TMAH 濃度 15%時に結晶子径が大きくなる傾向を示した。これらの傾向は FE-SEM で観察を行った際も確認できた。

次章では、これらの合成条件を基に SnO_2 ナノロッドの合成と SnO_2 ナノ粒子の合成を行い、センサ素子を作製し SnO_2 の粒子形態、ロッド長、二次粒子の接合状態が電気的特性に及ぼす影響について検討した。

第 4 章

ナノ構造を制御した SnO_2 のセンサ特性

4.1　緒言
4.2　センサ材料とセンサ素子の評価
4.2.1　ボールミルによる粗大二次粒子の粉砕
4.3　ナノ構造の異なる SnO_2 のセンサ測定
4.3.1　H_2 ガスに対するセンサ特性
4.3.2　粗大二次粒子の解砕がセンサ特性に及ぼす影響
4.4　本章のまとめ

4.1　緒言

3 章では、水熱処理時に水熱保持時間、TMAH 濃度を変化させることで SnO_2 ナノロッドのロッド長を制御できることが分かった。本章では、ナノ構造の異なる SnO_2 ナノ粒子と SnO_2 ナノロッドの合成を行いセンサ測定を行った。ここで、SnO_2 ナノロッドの合成条件を「水熱保持時間(10 or 40 h)、TMAH 濃度 15 %」とし、被検ガスは 200ppm H_2 とした。また、実際のセンサ膜は二次粒子が積層した構造をとっているため、露出結晶面に加えて二次粒子に存在する微細構造の影響の理解も必要である。そこで本章では、ナノ構造の異なる SnO_2 がセンサ特性に及ぼす影響の解明を目的とし、粒子形態とロッド長が二次粒子の接合状態に及ぼす影響、およびそれらがセンサ特性に与える影響について検討した。また、凝集した二次粒子を解砕させることを目的にボールミルも試みた。

4.2　センサ材料とセンサ素子の評価

1.センサ材料の調製

第 2 章で示した水熱合成法を用い SnO_2 ナノ粒子および SnO_2 ナノロッド(10 h、40 h)を比較試料として調製した。なお、焼成条件は結晶子径を大きくすることを目的とし、Wet 焼成(600°C、3 h)で統一した。Wet 焼成を行うための試料が十分に無かったため、試料を再度調製し直した。Fig.4.1 に得られた Wet 焼成後試料の XRD 回折パターンを示す。また、Table.4.1 に Sherrer の式より求めた、SnO_2 ナノ粒子の結晶子径を示す。Sherrer の式は結晶性の良い微細な結晶が全方向に均一に分布していると仮定しており、ナノロッドのような c 軸方向に異方成長した粒子には適さない。そのため、SnO_2 ナノロッドは FP 法により算出した結晶子径 D_a、D_c を用いた。Table.4.1 および 4.2 より、SnO_2 ナノ粒子の Sherrer の式より求めた平均結晶子径は 12.7 nm であった。FP 法より求めた結晶子径、D_a および D_c はそれぞれ 13.7 nm、14.4 nm であり、約 1 nm 程の違いが見られた。さらに、Table.4.2 の FP 法より算出した結晶子サイズの結果から、水熱時間をそれぞれ 10、40 h、かつ同じ条件で合成した試料の D_a および D_c に違いが見られた。中でも 40 時間で合成した試料の中には、D_c が約 20 nm 程異なるものがあった。

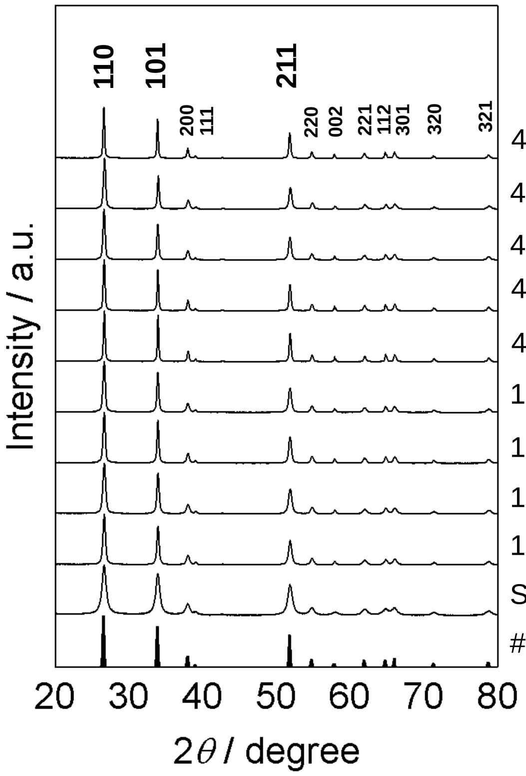


Fig.4.1　各 SnO_2 の XRD パターン

Table.4.1　Sherrer の式より算出した SnO_2 の平均結晶子径

試料	θ	結晶面	結晶子サイズ	平均結晶子径 (nm)
SnO_2ナノ粒子	26.598 33.877 51.791	(110) (101) (211)	12.4 13.1 12.5	12.7

Table.4.2　FP 法により算出した SnO_2 の結晶子径

試料	FP法 / nm		格子定数		アスペクト比
	D_a	D_c	a	c	D_a/D_c
SnO_2ナノ粒子	13.7	14.4	4.7382	3.1863	1.05
10 h-SnO_2ナノロッド	27.3	43.5	4.7382	3.1870	1.59
	23.7	39.3	4.7386	3.1866	1.66
	28.5	55.1	4.7381	3.1868	1.93
	28.0	52.2	4.7382	3.1867	1.86
40 h-SnO_2ナノロッド	42.1	89.1	4.7378	3.1868	2.12
	35.7	86.5	4.7377	3.1867	2.42
	32.7	60.7	4.7381	3.1867	1.86
	30.1	56.1	4.7388	3.1871	1.86
	45.4	83.2	4.7370	3.1863	1.83

次に、10 h-SnO_2 ナノロッドと 40 h-SnO_2 ナノロッドの水熱処理後のゾルの pH と FP 法により求めた結晶子サイズの関係性を調べた。Table.4.3 に FP 法により算出した結晶子サイズと水熱後の pH を Fig.4.2 に水熱処理後のゾルの pH と Wet 焼成後の D_a および D_c の関係性を示す。

Table.4.3　FP 法により算出した結晶子サイズと水熱後の pH
10 h-SnO_2 ナノロッド(a)、40 h-SnO_2 ナノロッド(b)

(a)

試料	pH (水熱後)	FP法 / nm		アスペクト比
		D_a	D_c	D_a/D_c
10 h-SnO_2ナノロッド	11.85	27.3	43.5	1.59
	11.97	23.7	39.3	1.66
	11.87	28.5	55.1	1.93
	11.81	28.0	52.2	1.86

(b)

試料	pH (水熱後)	FP法 / nm		アスペクト比
		D_a	D_c	D_a/D_c
40 h-SnO_2ナノロッド	10.66	42.1	89.1	2.12
	11.21	35.7	86.5	2.42
	10.52	32.7	60.7	1.86
	11.98	30.1	56.1	1.86
	10.79	45.4	83.2	1.83

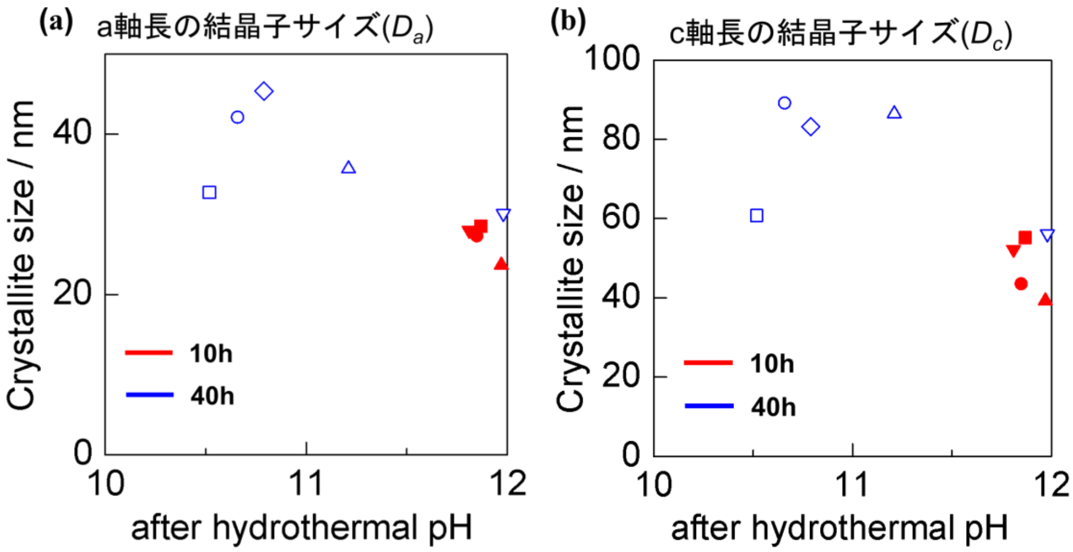


Fig.4.2　水熱処理後のゾルの pH と Wet 焼成後の結晶子サイズ
D_a(a)および D_c(b)の関係性

Fig.4.2 より 10h-SnO_2 ナノロッドでは pH 12 付近に多く、40h-SnO_2 ナノロッドでは pH 11 付近に分布が見られた。しかし、一部の 40h-SnO_2 ナノロッドでは水熱後の pH が 12 であるものが確認されたが、なぜそうなったかは不明である。全体的に D_a、D_c 共に pH 11 付近を境に結晶子サイズが大きくなる傾向が見られた。水熱処理前は TMAH(15%)にスズ酸ゲルを溶解させていたため pH は測れていないが、計算上 TMAH(15%)の pH は 14.22 であったため、pH 14 以上の高アルカリ状態であり、水熱処理後は pH が低下している。これより、第 3 章で示した通り溶解析出反応が起こっていると考えられる。また、水熱処理後の pH 11 付近では溶解析出反応がより進行したことで結晶子サイズが大きくなったと考えられる。

Table.4.2 より、10 h-SnO_2 ナノロッド、40 h-SnO_2 ナノロッドの結晶子サイズは同じ条件で調製したのにも関わらず異なる値を示すことがわかった。この原因を調べるために定温乾燥機内の温度計測を行った。計測は Fig.4.3 に示すように耐圧ステンレス製外筒に熱電対①(右)、②(左)を取り付けて、水熱処理時に容器を設置した場所(手前側と奥側)を計測した。計測は計測器(GL 240、GRAPHTEC 社製)を用いた。

Fig.4.3　温度計測時の外筒設置場所
(a)定温乾燥機奥側、(b)定温乾燥機手前側

Fig.4.4 に定温乾燥機内の温度依存性の全体図を示す。緑の枠で囲んだ(0~1263 min)の範囲は Fig.4.3 の(a)に示すように定温乾燥機の奥側に配置した時で、オレンジの枠で囲んだ範囲(1263~1488 min)は一度定温乾燥機を開けて手前に耐圧ステンレス製外筒を移動させた時である(Fig.4.3(b))。さらに、水色の枠で囲んだ範囲(1492~2466 min)は熱電対による温度差の有無を確認するため左右の熱電対①、②を入れ替えた時を示す。Fig.4.5 は緑枠の範囲(0~1263 min)、オレンジの枠の範囲(1263~1488 min)、水色枠の範囲(1492~2466 min)での定温乾燥機内の温度依存性を示す。Fig.4.5(a)の拡大図より、設定温度 260°C 到達時の左右奥側に設置した耐圧ステンレンス製外筒内の温度は右側に置いたもので約 277°C、左側に置いたもので約 267°C と約 10°C の温度差が確認された。Fig.4.5(b)の 1263~1488 min 間からは右側に置いたもので約 249°C、左側に置いたもので約 250°C であり、約 1°C の温度差が確認された。また、外筒設置場所は手前のまま左右の外筒内の熱電対①、②を入れ替えた際の温度依存性を Fig.4.5(c)に示す。右側では約 249°C、左側では約 250°C であった。これより、定温乾燥機内の手前側では温度差があまりないことが確認されたが、奥側では、左右で約 10°C、前後で約 20°C の温度差があることが分かった。また、Fig.4.6 に定温乾燥機内の温度が 260°C 到達時前後左右の熱電対が示した温度を Fig.4.7 に水熱処理時の耐圧ステンレス製外筒配置場所と pH、結晶子サイズの関係をまとめた。これより、今後水熱処理をする際は、手前側に配置した方が良いと思われる。

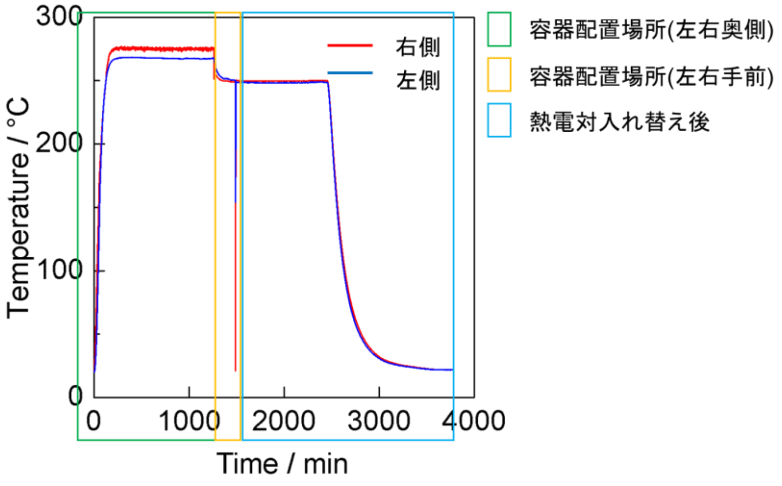


Fig.4.4　定常乾燥機内の温度依存性

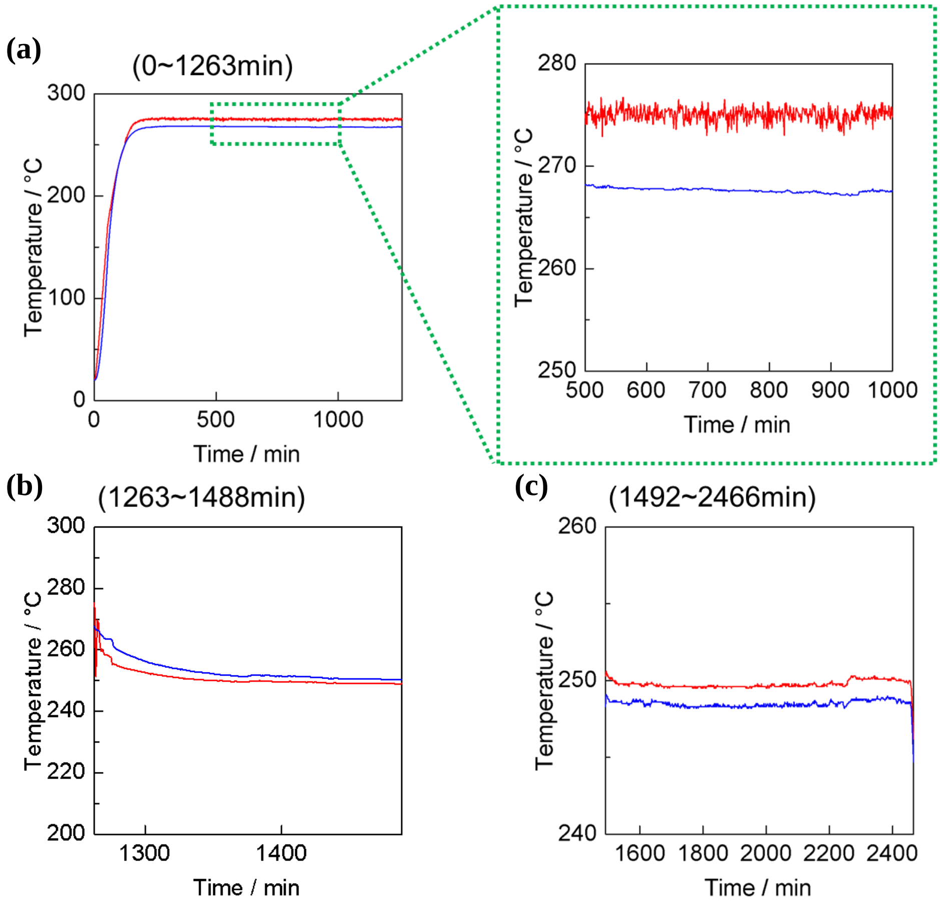


Fig.4.5　定温乾燥機内の各時間ごとの温度依存性
(a)0~1263 min 間とその拡大図、(b)1263~1488 min 間、(c)1492~2466 min 間

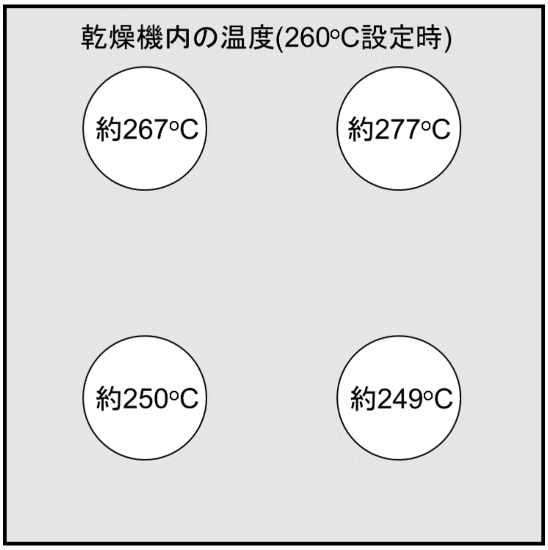


Fig.4.6　260°C 設定時の定温乾燥機内の温度

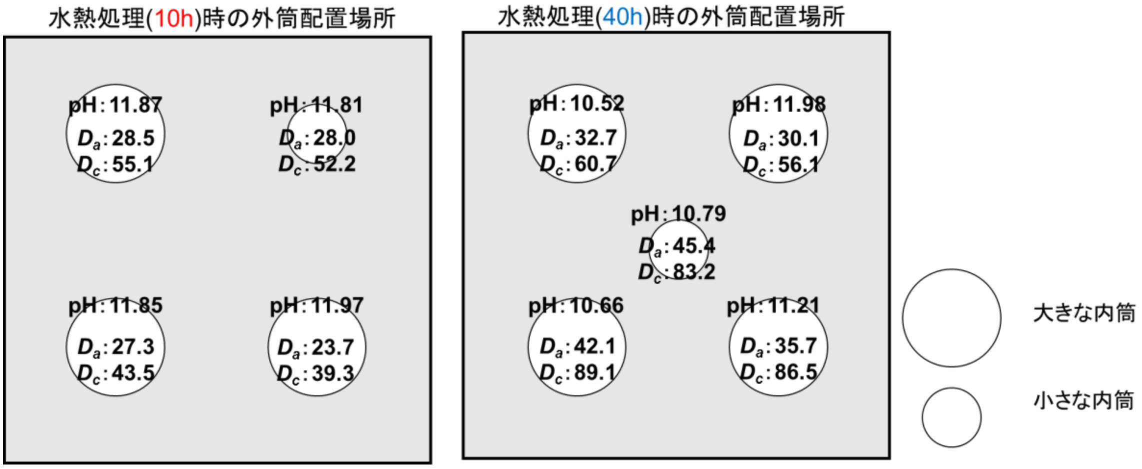


Fig.4.7　水熱処理時の耐圧ステンレス製外筒配置場所と pH および
結晶子サイズの関係

温度差が小さかった手前のもので、右側に配置して得られた 10 h-SnO_2 ナノロッド(D_a:23.7、D_c:39.3)、40 h-SnO_2 ナノロッド(D_a:35.7、D_c:86.5)をセンサ材料とした。ここで、なお、センサ材料として選択した試料を 40-NRs、10-NRs、NPs と表記することにした。

2.センサ材料の評価

4.2 より調製した NPs および 10-NRs、40-NRs の加湿焼成後の粉末の XRD パターンを Fig.4.8 に、Table.4.4 に各粉末試料の結晶子径を示す。ここで、40-NRs の FP 法より求めた D_c は 86.5 nm であり、FP 法で求める結晶子径は 60 nm 以下までが高精度であるため 40-NRs の D_c は SEM より算出をした。各試料の回折ピークは SnO_2 のピーク(ICSD:92552)と一致し、不純物ピークは見られなかった。

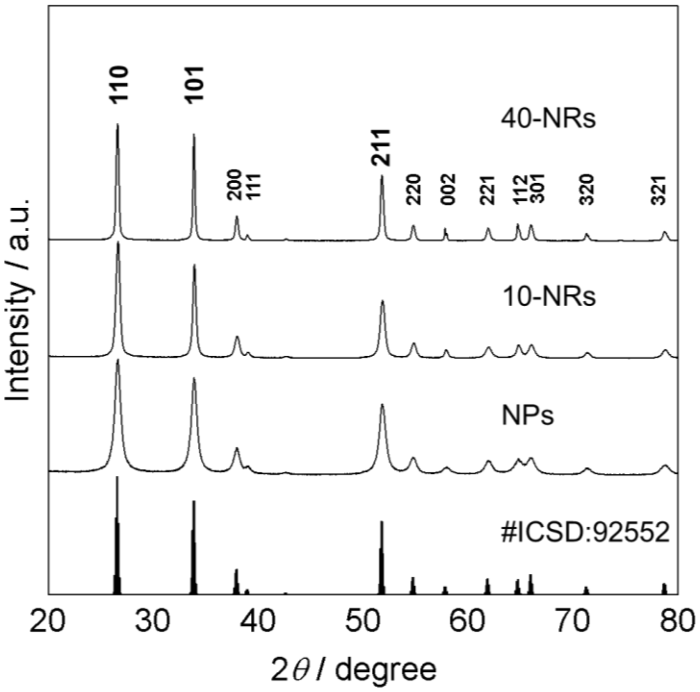


Fig.4.8　各試料の XRD パターン

Table.4.4　各試料の結晶子径

試料	結晶子径 / nm		アスペクト比	格子定数	
	D_a	D_c	D_c/D_a	*a*	*c*
NPs	**13.7**	**14.4**	**1.1**	**4.7382**	**3.1863**
10-NRs	**23.7**	**39.3**	**1.7**	**4.7386**	**3.1866**
40-NRs	**35.7**	**131**	**3.7**	**4.7370**	**3.1863**

次にセンサ材料として選択した NPs、10-NRs、40-NRs の SEM 観察を行った。Fig.4.9 に各試料の SEM 像を示す。SEM 像より、ナノ粒子は等方的に成長した球状粒子が観察できた。また、ナノロッドは *c* 軸方向に異方成長したロッド粒子であった。またどの試料でも低倍率で観察した際に、約 20 µm 程の凝集した粗大二次粒子が観察された。

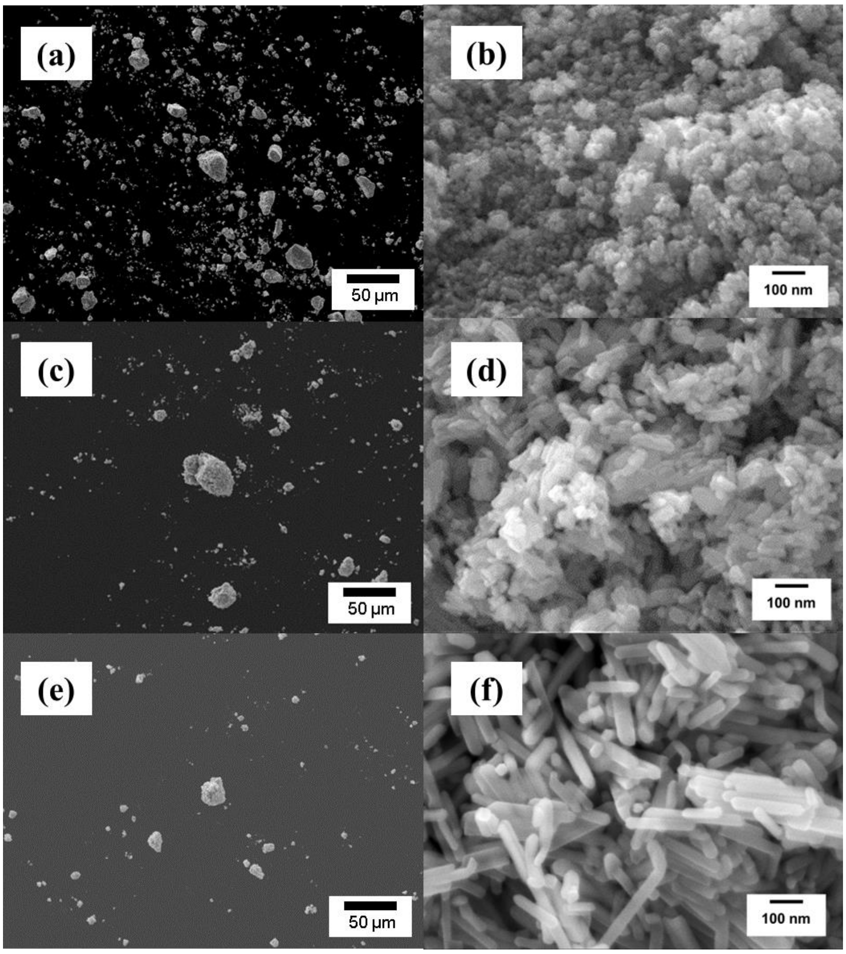


Fig.4.9 各 SnO_2 試料の SEM 像
NPs(a)低倍率、(b)高倍率
10-NRs(a)低倍率、(b)高倍率
40-NRs(a)低倍率、(b)高倍率

4.2.1　ボールミルによる粗大二次粒子の粉砕

Fig.4.8 の SEM 像より約 20 μm ほどの粗大二次粒子が観察されており、ボールミルにより、粗大二次粒子が解砕されることで有効面積の増加、露出結晶面の増加が期待出来る。そこで、ボールミルがセンサ材料の比表面積や細孔分布、またはセンサ特性に及ぼす影響の検討を行った。ボールミルは小型ボールミル回転架台(AV-1、アサヒ理化製作所)を用いた。Fig.4.12 にボールミルを行った際の試料調製フローチャートを示す。先ず、ジルコニアボール(1 mm)を 60 g 量り取りポリプロピレン(pp)容器(50 mL)に入れた。その後 4.2 で調製した Wet 焼成後粉末(1 g)とエタノールを入れ、湿式粉砕をした(10 h)。粉砕後、ジルコニアボールを回収しエタノールで洗浄し、蒸発乾固(100°C、1 晩)、粉砕(15 min)、焼成(550°C、3 h、O_2 雰囲気下)することで Ballmill_SnO_2 を得た。調製した各試料の XRD パターンを Fig.4.13 に、各試料の結晶子径を Table.4.5 に示す。各試料の回折ピークは SnO_2 のピーク(ICSD:92552)と一致し、不純物ピークは見られなかった。

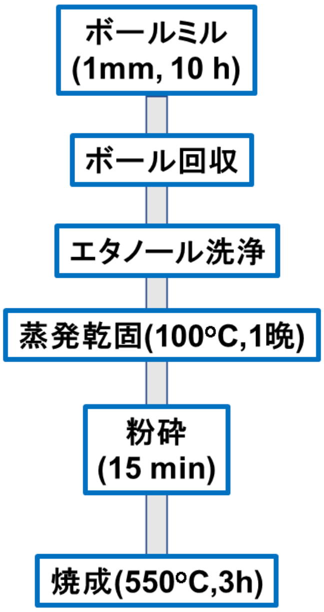


Fig.4.9　Ballmill_SnO_2 調製フローチャート

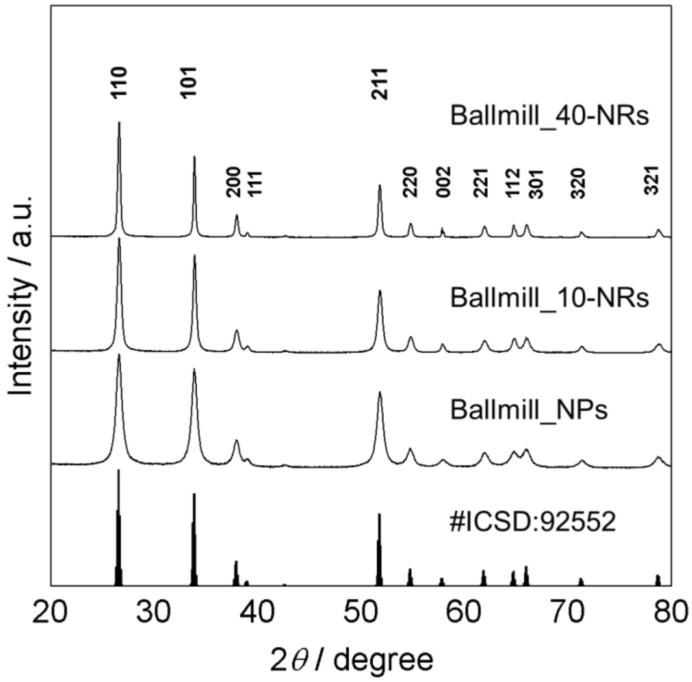


Fig.4.10　各ボールミル後 SnO_2 の XRD パターン

Table.4.5　各ボールミル後 SnO_2 の結晶子サイズ

試料	結晶子径/ nm		アスペクト比	格子定数	
	D_a	D_c	D_c/D_a	*a*	*c*
Ballmill_NPs	13.8	14.4	1.04	4.7378	3.1864
Ballmill_10-NRs	22.9	36.2	1.58	4.7384	3.1868
Ballmill_40-NRs	35.8	125	2.04	4.7379	3.1867

次に、Ballmill_NPs、Ballmill_10-NRs、Ballmill_40-NRs の SEM 観察を行った。Fig.4.14 に各試料の SEM 像を示す。これより、ボールミルを行うことで Fig.4.8 より観察された約 20 µm ほどの粗大二次粒子が粉砕され数十 µm ほどの粒子まで粉砕されていることがわかる。また、高倍率像より、Ballmill_10-NRs、Ballmill_40-NRs 共にボールミル前後の形状の変化は見られず、ボールミルによりロッド等の破壊は生じていないと考えられる。

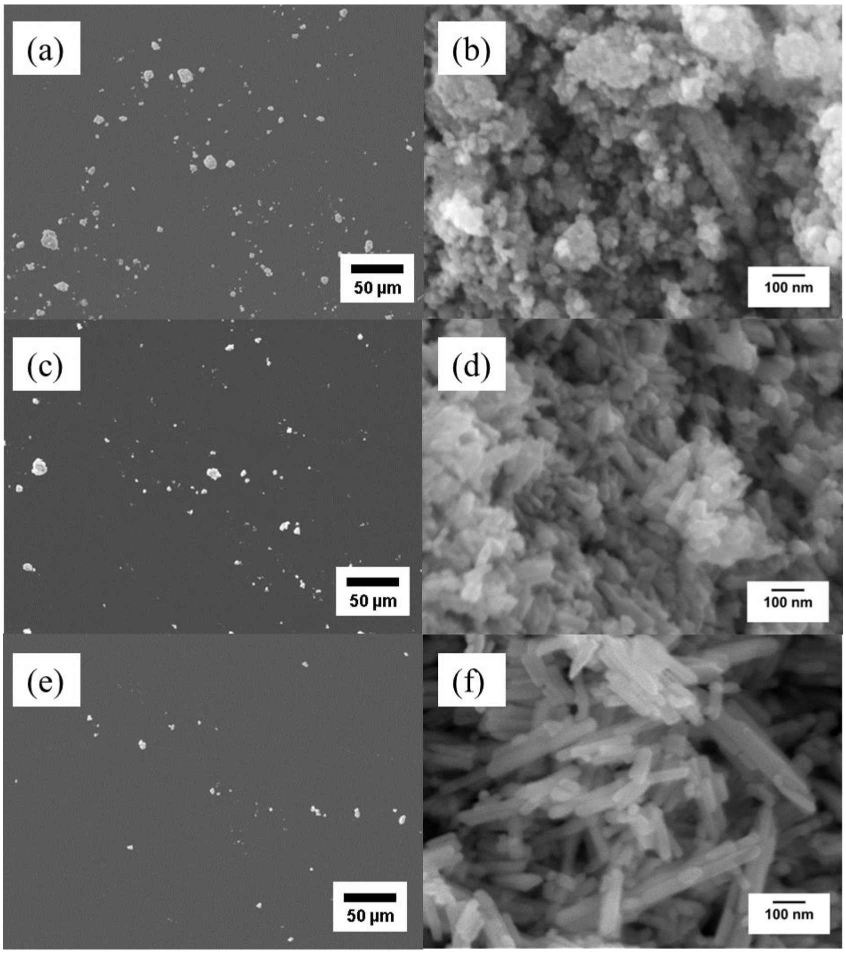


Fig.4.11　各ボールミル後の SnO_2 試料の SEM 像

Ballmill_NPs(a)低倍率、(b)高倍率

Ballmill_10-NRs(a)低倍率、(b)高倍率

Ballmill_40-NRs(a)低倍率、(b)高倍率

Fig.4.12 に、窒素吸脱着測定によりボールミル前後での各試料の BJH 法より求めた細孔容積を、Table.4.6 に各試料の BET 比表面積、平均細孔径および BJH 細孔容積を示す。

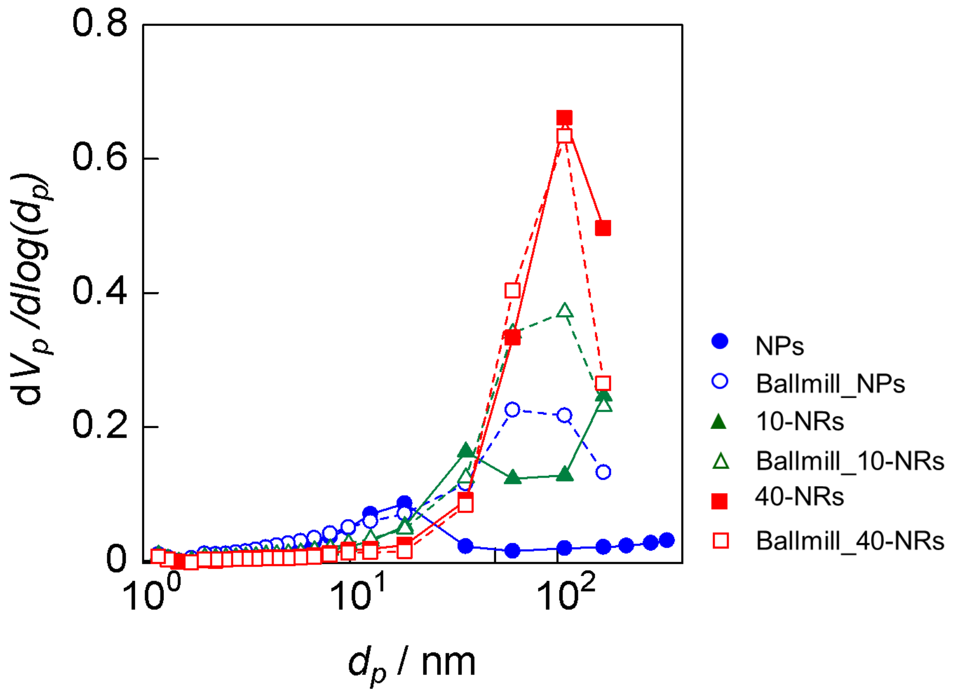


Fig.4.12　BJH 法による各 SnO_2 試料の細孔分布

Table.4.6　各試料の BET 比表面積、平均細孔径および BJH 細孔容積

試料	BET比表面積(m^2/g)	平均細孔径(nm)	BJH細孔容積(cm^3/g)
NPs	**17.3**	**12.6**	**6.64×10^{-2}**
Ballmill_NPs	**27.5**	**24.4**	**19.84×10^{-2}**
10-NRs	**17.1**	**33.1**	**16.47×10^{-2}**
Ballmill_10-NRs	**21.3**	**44.8**	**25.93×10^{-2}**
40-NRs	**18.8**	**72.5**	**35.38×10^{-2}**
Ballmill_40-NRs	**16.9**	**68.5**	**32.41×10^{-2}**

これより、Ballmill_NPs と Ballmill_10-NRs ではボールミルにより、比表面積、平均細孔径および細孔容積の増加が見られた。これは Fig.4.8 の SEM 像より粗大二次粒子が観察されていたことから、焼成過程で粒子が凝集していたものが、ボールミルにより凝集粒子が解砕されたためと考えられる。一方、Ballmill_40-NRs では、これらの値がわずかに減少した。Ballmill_40-NRs の比表面積および細孔容積の減少は、ボールミルにより再凝集もしくはロッドの僅かな破壊が生じたためと推察される。

4.3　ナノ構造の異なる SnO_2 のセンサ測定

4.2 より、600°C 焼成で得られた各試料の SEM 像から、NPs は等方的な成長した粒子が観察され、10-NRs および 40-NRs からは *c* 軸方向に異方成長したロッド状の粒子が観察された。また、結晶子径 D_a および D_c と窒素吸脱着法より比表面積を求めた。NRs は水熱時間を 10 時間から 40 時間に変えることで D_c が 39.3、131 nm と増大し、ロッド長の制御が可能であることがわかった。一方、比表面積は NPs では 17.3 m^2g^{-1}、10-NRs では 17.1 m^2g^{-1}、40-NRs では 18.8 m^2g^{-1} となり粒子形状と結晶子径が異なっているにもかかわらず、大きな差が見られなかった。これは各粒子ごとに一次粒子の接合状態が大きく異なるためと考えられる。そこで、粒子の接合状態を定量化するために、重量あたりの粒子の接触面積、比接触面積を求めた。{110}を側面にもつ直方体をモデル粒子として想定し、結晶子径を基に理想比表面積を求めた。窒素吸脱着法より求めた比表面積の実測値と理想比表面積の差を考えた場合、凝集による粒子間の接触面積（比接触面積）の 2 倍に相当する差が生じる(式(4.1))。これを比接触面積と定義(Fig.4.13)し、二次粒子の接合状態が電気的特性に及ぼす影響について検討した。

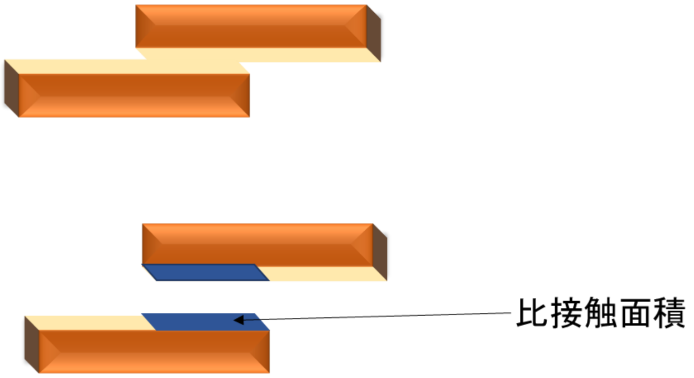


Fig.4.13　比接触面積のモデル図

比接触面積＝(理想比表面積－窒素吸脱着法より求めた比表面積の実測値) / 2　(4.1)

Fig.4.14 に c 軸方向の結晶子径(D_c)と理想比表面積の関係を示す。理想比表面積は c 軸方向の結晶子径が大きくなるにつれ減少し、60~80 nm 付近で理想比表面積は 20~30 m^2g^{-1} 間で収まるようになることがわかる。これより、FP 法より求めた D_c=86.5 nm と SEM から算出した D_c=131 nm の理想比表面積はほとんど変わらないため、結晶子径が 60 nm 以上となった際は SEM から算出したロッド長を使用してもよいものとした。

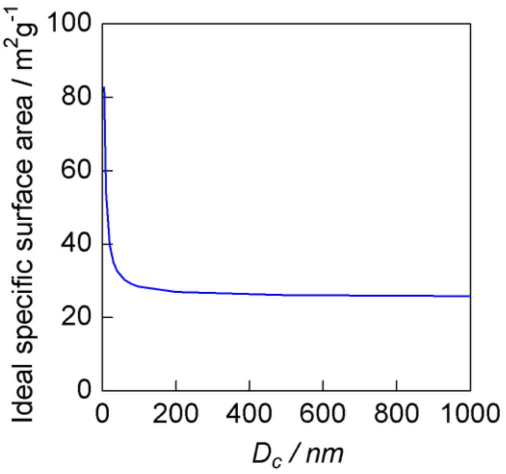


Fig.4.14　c 軸方向の結晶子径と理想比表面積の関係

さらに、理想比表面積と窒素吸脱着法より求めた比表面積の実測値の比から粒子間接触面積の割合を求め、粒子間接触面積の割合と D_c / D_a の関係を Fig.4.15 に示した。

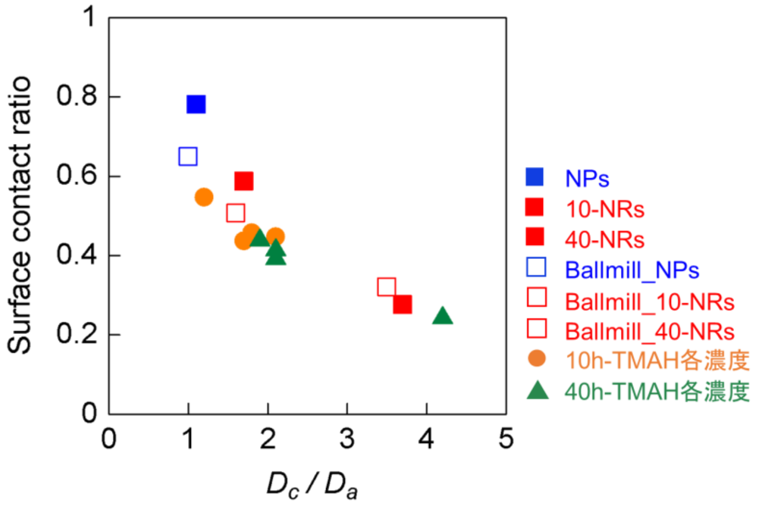


Fig.4.15　粒子間接触面積の割合と D_c/D_a の関係

Fig.4.15 より、粒子間接触面積の割合と D_c/D_a には、良好な相関関係が見られることがわかる。粒子が等方的に成長する(D_c/D_a が 1 付近の時)は一粒子間の接触面積が増大しており、この接触は面接触であり、一粒子表面の約 6~8 割が面接触していることが分る。一方、c 軸方向に異方成長する(ロッド長が増大する)と一粒子表面の面接触の割合は約 2~4 割まで減少することがわかる。したがって、粒子形態により凝集状態が異なると考えられる。

次に、式(4.1)より求めた比接触面積と D_c/D_a との関係を Fig.4.16 に示す。

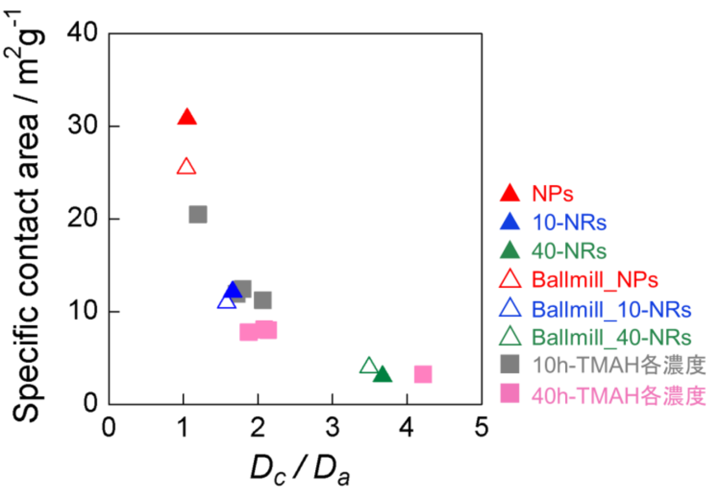


Fig.4.16　各種水熱条件で合成した試料の比接触面積の D_c/D_a 依存性

比接触面積と D_c/D_a 依存性からも良好な相関関係が見られることがわかる。D_c/D_a＝1.1 である NPs では、比接触面積が大きく、凝集していることがわかる。一方、D_c/D_a が大きくなるにつれ、比接触面積が大幅に減少し、凝集しづらくなることがわかった。Fig.4.9 の SEM 像からもこのような傾向は見られたため、整合性は高いと考えられる。NPs のような等方的な粒子の場合、凝集した二次粒子が形成される要因は、NRs と比べ様々の結晶面を露出しており、焼成した際に表面エネルギーを減少させるために粒子同士の接合が起こったためと推察される。また、ボールミルを行った場合、NPs と 10-NRs では比接触面積の減少が見られたが、40-NRs では比接触面積がわずかに増大した。NPs と 10-NRs は、ボールミルによって二次粒子が解砕されたことで、比接触面積が減少したと考えられる。40-NRs の場合は、D_c/D_a が減少していることからロッドが折れたと推察される。また、40-NRs はボールミル前後で平均細孔径が小さくなっている。さらに比接触面積が増加していることから、ボールミルによって凝集したと推察される。

4.3.1　H_2 ガスに対するセンサ特性

次に、各試料の H_2 ガスに対するセンサ特性の評価を行った。Fig.4.17 に Air 中の比接触面積抵抗の温度依存性を、Fig.4.18 に 200ppm H_2 に対するセンサ感度温度依存性を示す。

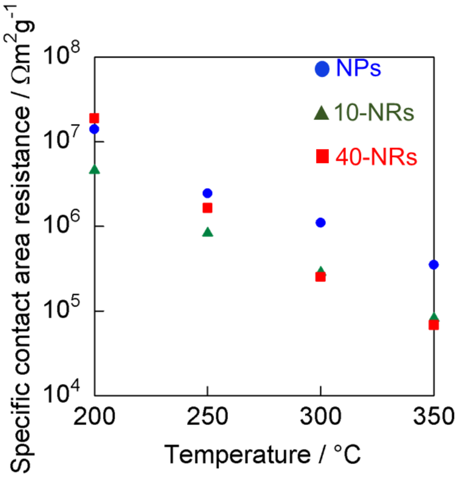


Fig.4.17　Air 中の比接触面積抵抗の温度依存性

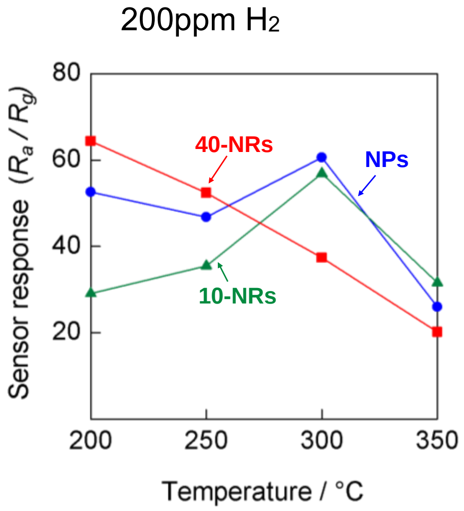


Fig.4.21　200ppm H_2 に対するセンサ感度の温度依存性

Fig.4.17 の結果から、比接触面積抵抗の序列は高温側で NPs>10-NRs>40-NRs となったが低温側では 40-NRs が高い比接触面積抵抗を示した。40-NRs は D_c＝131 nm とロッド長が長く{110}の露出割合も多いと考えられる。粒子形態により、粒子同士が接触する結晶面が異なるため、低温側で負電荷吸着酸素が吸着しやすくなっているためと推察されるが、確証は得られていない。Fig.4.18 の 200ppm H_2 に対するセンサ感度の温度依存性の結果から、NPs、10-NRs では 300°C において最大感度が得られたのに対し、ロッド長の長い 40-NRs では、温度の減少に伴い感度が増大する傾向が見られた。また、NPs では、200°C において、再度感度の増大がみられ、低温側では 40-NRs と同様の傾向を示した。当研究室では、SnO_2 ナノロッドの露出結晶面はロッド中間部が{110}、ロッド先端部が{101}であることを報告している[89]。そのため、10-NRs、40-NRs も同様に{110}を露出させていると考えられる。しかしながら、温度依存性は明らかに異なった。これに加えて、NPs では 2 つの NRs の特性をあわせた挙動を示したことから、露出結晶面以外の因子もセンサ特性に寄与することが考えられる。今回、被検ガスとして H_2 を用いており、H_2 は分子径が小さいため細孔構造によるガス拡散の影響をほとんど受けない。一方、10-NRs と 40-NRs の比接触面積はそれぞれ、12、4 m^2g^{-1} と大きな差があり、SEM 像からも明らかなように、10-NRs はロッド側面同士で接触している様子が確認される(Fig.4.9)。NPs は比接触面積が大きく、様々な面での接触界面をもつため、ロッド長の異なる 2 つの NRs が持つ特有の接触界面をどちらも有していると推察される。したがって、センサ

膜内部の電気伝導に関与する接触面とその界面における吸着酸素の水素との反応性がセンサ特性に寄与したものと考えられる。次に、Air、200ppm H_2 共存 Air 中の伝導率を用いてアレニウスプロットを作成し、近似曲線の傾きから、活性化エネルギーを求めた。ここで、伝導率は Air、200ppm H_2 共存 Air 中の電気抵抗値の逆数とした。Fig.4.19、Table.4.7 にアレニウスプロットと各試料の活性化エネルギーを示す。

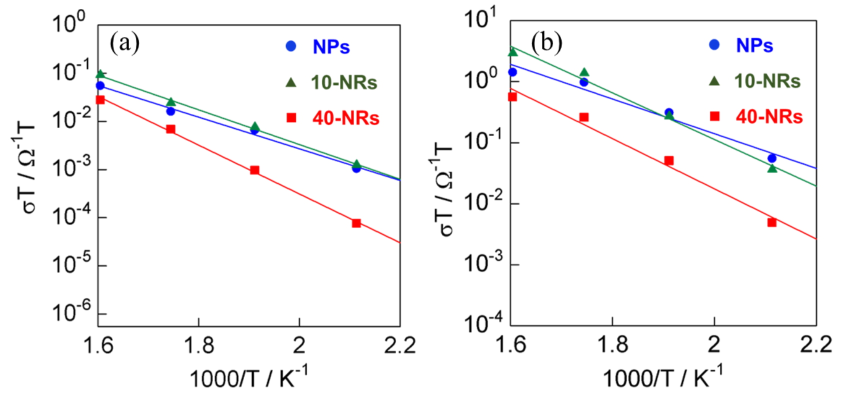


Fig.4.19　NPs、10-NRs、40-NRs のアレニウスプロット
(a)Air 中、(b)200ppm H_2 共存 Air 中

Table.4.7　各試料の活性化エネルギー

試料	Air中のE_a(eV)	Gas(H_2 200ppm)中のE_a(eV)
NPs	0.65	0.57
10-NRs	0.72	0.76
40-NRs	1.01	0.82

これらの結果から、各センサの Air 中、被検ガス中における活性化エネルギーは異なる値を示すことがわかる。活性化エネルギーが変化しているため、電子伝導の障壁が変化したと推察される。SnO_2 は n 型半導体であり、対称性に優れた s 軌道で伝導帯が構成されるため、移動度が高く、キャリア濃度に依存するため、吸着酸素が影響していると推察される。{110}の露出割合が多い異方性粒子は、{110}との接触が多く低温側で吸着酸素を持つと考えられる。しかしこの吸着酸素は高温側では、電子をほとんどトラップしなくなり、感度が減少したと推察される。一方、等方的な粒子である NPs、ロッド長の短い 10-NRs は、他の結晶面同士の接触もあるため 350°C 付近でも吸着酸素が保持された状態であると考えられる。こうした要因が温度特性の変化に寄与したと推察される。

4.3.2　粗大二次粒子の解砕がセンサ特性に及ぼす影響

次にボールミル後の各試料がセンサ特性に及ぼす影響を調査するため、同様に 200ppm H_2 に対する評価を行った。ボールミル後の Air 中の比接触面積抵抗の温度依存性と 200ppm H_2 に対するセンサ感度の温度依存性を Fig.4.20 および Fig.2.21 に示す。

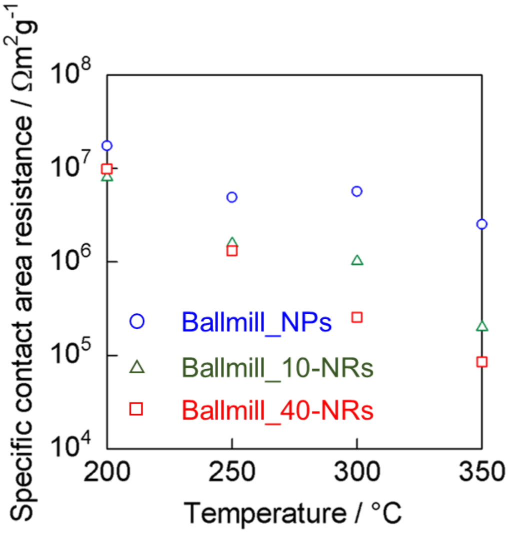


Fig.4.20　Air 中の比接触面積抵抗の温度依存性

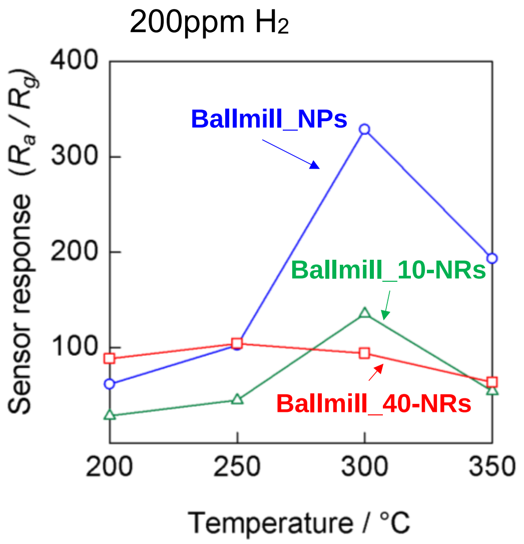


Fig.4.21　200ppm H_2 に対するセンサ感度の温度依存性

Fig.4.20 の結果から、比接触面積抵抗の序列は高温側で NPs>10-NRs>40-NRs となり、低温側で 40-NRs と 10-NRs の比接触面積抵抗の逆転がみられたが、NPs の比接触面積抵抗は高いままであった。また、NPs と 10-NRs では比接触面積抵抗が増加した。これは、ボールミルにより二次粒子が解砕され、比接触面積が減少したことで抵抗値が増加したと考えられる。一方、40-NRs では比接触面積抵抗の減少が見られた。これは、ボールミル後に比接触面積の増加が見られたことから、凝集もしくはロッドの破壊があったとためと考えられる。Fig.4.21 の 200ppm H_2 感度に対するセンサ感度の温度依存性の結果から、NPs と 10-NRs は 300°C で最大感度を示し、40h-NRs では 250°C で最大感度を示した。ボールミルによる二次粒子の解砕により、NPs と 10-NRs は比接触面積が減少し、接触面積抵抗が増加していたことから、Air と被検ガスの抵抗値の比であるセンサ感度は高くなったと考えられる。また、40-NRs は 250°C が 200°C よりも僅かに感度が高く高温側にシフトが見られた。これはボールミルによるロッドの破壊もしくは凝集によって接触界面の変化が要因として考えられる。

Fig.4.21、Table.4.8 にアレニウスプロットと各試料の活性化エネルギーを示す。これより活性化エネルギーが変化していることがわかる。こちらもボールミルを行う前と同様に、各センサの Air 中、被検ガス中における活性化エネルギーは異なる値を示した活性化エネルギーが変化しているため、電子伝導の障壁が変化し、吸着酸素を保持できる温度が変わったためと推察される。

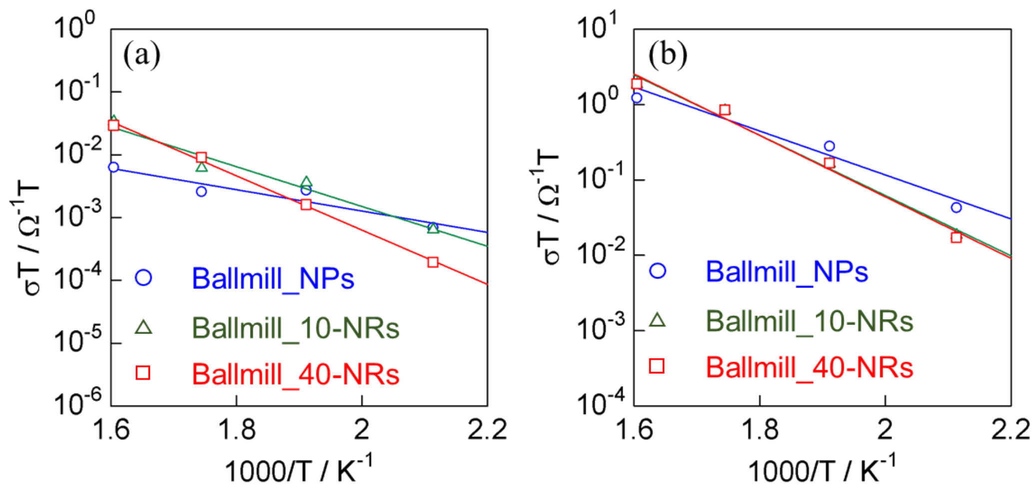


Fig.4.21　Ballmill NPs、Ballmill 10-NRs、Ballmill 40-NRs のアレニウスプロット

Table.4.8　各試料の活性化エネルギー

試料	Air中のE_a(eV)	Gas(H_2 200ppm)中のE_a(eV)
NPs	**0.34**	**0.58**
10-NRs	**0.63**	**0.79**
40-NRs	**0.86**	**0.81**

4.4　本章のまとめ

本章では、ナノ構造を制御した SnO_2 の材料評価および得られた試料を用いてセンサ素子を作製し、ガスセンサの評価を行った。本実験で得られた SnO_2 ナノロッドゾルは水熱処理前後で pH が下がることがわかり、溶解析出反応によって結晶成長が進むことが示唆された。また、常温乾燥機内の配置場所によって温度差があり、結晶子径が異なることがわかった。また、SEM 観察および窒素吸脱着測定を行い、形状、比表面積、細孔構造の評価を行った。NPs は等方的に成長した粒子であり、10-NRs、40-NRs は、D_c が D_a よりも成長したロッド状の粒子であることがわかり、粒子形態と結晶子径が異なることがわかった。しかし、比表面積には大きな差が見られず、一次粒子の凝集･接合状態が各試料によって異なること示唆された。そこで、粒子の接合状態を定量化するために、重量あたりの粒子の接触面積、比接触面積を求めた。{110}を側面に持つ直方体をモデル粒子とし、結晶子径を基に一粒子の理想比表面積を求めた。理想比表面積と実測された比表面積の間には、凝集による粒子間の接触面積の 2 倍に相当する差が生じるため、これを比接触面積と定義した。アスペクト比と比接触面積から NPs は凝集しており、10-NRs、40-NRs と異方成長すると凝集しにくくなることがわかった。また、200ppm H_2 に対するセンサ測定を行った。センサ感度の温度依存性から異なる温度特性を示すことがわかった。NPs は 10-NRs と 40-NRs の特徴を併せ持つ特性を示したため、露出結晶面以外の因子もセンサ特性に寄与するとが考えられ、これは粒子形態によって接触界面が異なるためと推察される。したがって、センサ膜中で電気伝導に関与する接触面とその界面における吸着酸素の水素との反応性がセンサ特性に寄与したものと推察される。さらに、各センサの Air 中、被検ガス中における電気伝導の活性化エネルギーも異なる値を示したことから、粒子形状により形成される異なる接触界面が電気特性に影響する可能性は高いと考えられる。

第 5 章
総括

5.1　本研究のまとめ

5.1　本研究のまとめ

SnO_2 は安価で、表面の酸化活性が高く、物理的･化学的に安定であるため、ガスセンサ材料として非常に優れている。当研究室では、粒子表面のレセプター機能と粒子のトランスデューサー機能、センサ膜のユーティリティの 3 つの設計指針を融合した、超高感度のガスセンサ材料を実現した。近年、金属酸化物の露出結晶面が材料設計の新たな因子の候補として研究がなされており、我々は、{110}が側面に露出したナノロッドが球状粒子に比べて高いエタノール感度を示すことを報告した。しかしながら、実際のセンサ膜は、露出面が規定されたナノロッドが凝集することで形成された階層的なナノ構造を有しており、ナノロッドによるセンサ感度増感効果を解明するためには、露出結晶面だけでなく、二次粒子に存在する微細構造の影響も理解することが重要である。本研究では SnO_2 ガスセンサにおける階層的なナノ構造がセンサ特性に及ぼす影響を解明することを目的とし、粒子形態、ロッド長、二次粒子の接合状態が電気的特性に及ぼす影響の解明を試みた。

第 1 章では、半導体ガスセンサ特徴や検知機構から始まり、MEMS 技術を用いた小型ガスセンサについて述べた。次に、本研究室がこれまでに提案してきた 3 つのガスセンサ材料の設計指針について述べた。また、近年研究がなされている結晶面によるガスセンサの効果について説明した。さらに、酸化物ナノ粒子の調製方法について述べ、最後に本研究の目的を示した。

第 2 章では、本研究で行った SnO_2 ナノ粒子と SnO_2 ナノロッドの合成方法について述べ、その評価方法を示した。そしてガスセンサの測定方法および評価方法について説明した。

第 3 章では、水熱合成時の水熱保持時間と TMAH の濃度が SnO_2 粒子の粒子径に与える影響を検証し、形状および細孔分布の評価を行った。水熱保持時間を 1 時間で合成した場合、水熱後の分散ゾルは透明であり pH は 14 を超える高アルカリのままであった。本研究で使用した TMAH(15%)の pH は計算上 14.22 であったため、水熱保持 1 時間では TMAH が分解されず、スズ酸状態のままであったと考えられる。水熱保持時間を 10 時間、40 時間と増やした際は、水熱前後の pH 低下と分散ゾルの変色が確認できた。このため、溶解析出反応によって SnO_2 結晶が生成･成長したと考えられる。SnO_2 結晶が生成･成長した後、結晶成長は表面エネルギーの高い(101)、(001)方向に優先的に進行すると考えられ、その際に TMAH 由来の分解生成物が比較的不安定な(101)及び(001)上の作用することで SnO_2 結晶が c 軸方向に成長すると推察されるが具体的な TMAH の効果解明には至っていないのが現状であるため更なる検討が必要となった。さらに、水熱保持時間 40 時間では D_c=151 nm、アスペクト比 4.23 とより c 軸方向に異方成長したナノロッドを合成できた。次に TMAH 濃度の影響を検証した際、水熱時間 10 時間、40 時間共に TMAH 濃度 15%時に結晶子径が大きくなる傾向を示した。これらの傾向は FE-SEM で観察を行った際も確認できた。

第 4 章では、ナノ構造を制御した SnO_2 の材料評価および得られた試料を用いてセンサ素子を作製し、ガスセンサの評価を行った。本実験で得られた SnO_2 ナノロッドは水熱処理前後で pH が下がることがわかり、溶解析出反応によって結晶成長が進むことが示唆された。また、常温乾燥機内の配置場所によって温度差があり、結晶子径が異なることがわかった。また、SEM 観察および窒素球脱着測定を行い、形状、比表面積、細孔構造の評価を行った。NPs は等方的に成長した粒子であり、10-NRs、40-NRs は、D_c が D_a よりも成長したロッド状の粒子であることがわかり、粒子形態と結晶子径が異なることがわかった。しかし、比表面積には大きな差が見られず、凝集状態が各試料によって異なること示唆された。{110}を側面に持つ直方体をモデル粒子とし、結晶子径を基に一粒子の理想比表面積を求め実測された比表面積の間には、凝集による粒子間の接触面積の 2 倍に相当する差が生じるため、これを比接触面積と定義した。アスペクト比と比接触面積から NPs は凝集していて、10-NRs、40-NRs と異方成長すると凝集しにくくなることがわかった。また、200ppm H_2 に対するセンサ測定を行った。センサ感度の温度依存性から異なる温度特性を示すことがわかった。NPs は 10-NRs と 40-NRs の特性を併せ持っていたため、露出結晶面以外の因子もセンサ特性に寄与するとが考えられ、これは粒子形態によって接触界面が異なるためと推察した。したがって、センサ膜中で電気伝導に関与する接触面とその界面における吸着酸素の水素との反応性がセンサ特性に寄与したものと推察した。さらに、各センサの Air 中、被検ガス中における電気伝導の活性化エネルギーも異なる値を示したことから、粒子形状により形成される異なる接触界面が電気特性に影響する可能性は高いと考えられる。今後は酸素との表面吸着分子の反応性や試料表面の酸化還元特性の評価を行い、接触する結晶面による吸着酸素量の検討を行う必要があると考えられる。

参考文献

1) 原子力委員会　原子力白書(1973).
2) 独立行政法人　環境再生保全機構,日本の大気汚染の歴史
3) 林 武　技術と社会:日本の経験、日本大学連合(1986).
4) 株式会社石油産業新聞社 「歴史を綴ったエピソード」
http://www.sekiyusangyo.co.jp/news/rekishi/rekisshi01.html
5) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
6) 田口尚義、特公 1970-38200、(出願 1962).
7) 外務省　気候変動関連資料(2020).
8) 新コスモス電機、スマイル通信 vol.3 (2021)
9) N.Tamazoe, K..Shimanoe, *Sens. Actuators.*,**138**,100-107 (2009)
10) 清山哲朗ほか編、化学センサー、講談社(1982 年 3 月)
11) C. Wongchoosuk, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, *Sens. Actuators B*, **147**, 392 (2010).
12) F. Gong, Y. Gong, H. Liu, M. Zhang, Y. Zhang, F. Li, *Sens. Actuators B*, **223**, 384 (2016).
13) B. Mondal, B. Basumatari, J. Das, C. Roychaudhury, H. Saha, N. Mukherjee, *Sens. Actuators B*, **194**, 389 (2014).
14) N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **5**, 7 (1991).
15) T. Akamatsu, T. Itoh, N. Izu, W. Shin, *Sens.*, **13**, 12467-12481 (2013).
16) A. Debbe, R. Moos, Electrochem. *Solid State Lett.*, **9**, 5 (2006).
17) N. Yamazoe, N. Miura, *MRS Bul*l., **24**, 37-43 (1999).
18) H. T. Giang, H. T. Duy, P. Q. Ngan, G. H. Thai, D. T. A. Thu, D. T, Thu, N. N. Toan, *Sens. Actuators B*, **183**, 550-555 (2013).
19) Y. Cui, Q. Wei, H. Park,C. M. Lieber, *Sience.*,**293**,1289-1292 (2001).
20) R. Y. Tsien, *Annual Review of Biochemistry*,**67**,509-544 (1998).
21) K.Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X Li, V. M. Rotello, *Chemical Reviews*.,**112**, 2739-2779 (2012).
22) 三浦則雄、玉置純、山添昇、表面、**28** (1990).
23) 山添昇、電気化学および工業物理化学、(1982).
24) Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3654 (2004).
25) M. C. Carotta, A. Cervia, V. Natale, S. Gherard, A. Giberti, V. Guid, D. Puzzovio, *Sens. Actuators B*, **137**, 164 (2009).
26) T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo, *Sens. Actuators B*, **133**, 321 (2008).
27) F. Gong, Y. Gong, H. Liu, M. Zhang, Y. Zhang, F. Li, *Sens. Actuators B*, **223**, 384 (2016).

28) Y. S. Kim, I. S. Hwang, S. J. Kim, C. Y. Lee, J. H. Lee, *Sens. Actuators B*, **135**, 298 (2008).
29) S. Roy, C. K. Sarkar, MEMS and Nanotchnology for Gas Sensors,(2016).
30) S. Matsushima, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1987**, 2001 (1987).
31) H. J. Kim, J. H. Lee, *Sens. Actuators B*,**192**, 607-627 (2014).
32) A. Spetz,F. Winquist, H. Sundgren, I. Lundstroem, *Field Effect Gas Sensors* p.219 (1992).
33) P. K. Cliford, D. T. Tuma, *Sens. Actuators B*, **3**, 233-243 (1982).
34) Y. Mizokawa, S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 779 (1975).
35) N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci*, **86**, 335-344 (1979).
36) 砂原将三郎、化学センサ実用便覧、フジ・テクノシステムズ、(1986).
37) 株式会社ジェーイーエル、MEMS とは https://www.jel-robot.co.jp/term/term005.html
38) K. Izawa, *Electrochemistry*, **84**, 282-286 (2015).
39) K. Yoshioka, T. Tanihira, K. Shinnishi, K. Kaneyasu, *Chem. Sensors*, **23 Sup. B**, 16 (2007).
40) H. L. Vine, US Patent 3906473 (September 1975).
41) H. Eicker, US Patent 4012692 (March 1977).
42) T. Amamoto, T. Yamaguch, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, *Sens. Actuators B Chem.*, **14**, 587-588 (1993).
43) Y. Sun, X. Huang, F. Meng, J. Liu, *Sensors*, **4**, 95 (2004).
44) R. Triantafyllopoulou, C. Tsamis, *Phys. Status Solidi A*, **205**, 2643-2646 (2008).
45) M. Schweizer-Berberich, M. Zdralek, U. Weimar, W. Gopel, T. Viard, D. Martinez, A. Seube, A. Peyre-Lavigne, *Sens. Actuators B Chem.*, **65**, 91-93 (2000).
46) K. Suematsu, Y. Hiroyama, K. Watanabe, K. Shimanoe, *Sens. Actuators B Chem.*, **354**, 3449-3456 (2022).
47) K. Suematsu, W. Harano, S. Yamasaki, K. Watanabe, K. Shimanoe, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2, 4122-4126 (2020)
48) K. Suematsu, W. Harano, T. Oyama, Y. Shin, K. Watanabe, K. Shimanoe, *Anal. Chem.*, **90**, 131256 (2018).
49) N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, *Sens Actuators.*, **4** 283 (1983).
50) 山添　昇、電子技術、25, 44 (1983).
51) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1798 (1988).
52) S. Matsushima, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1989** 1651 (1989).
53) N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Elec. Soc.*, **155**, J85 (2008).
54) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. and. Act. B*, **3**, 147 (1991).
55) H. Ogawa, N. Nishikawa, A. Abe, *J. Appl. Phys.*, **53**, 4448-4455(1982).
56) A. Rothschild, Y. Komen, *J. Appl. Phys.*, 53, 6374-6380(1982).
57) N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Sensors*, **1-21**(2009).
58) Y. Sun, X. Huang, F. Meng, J. Liu, *Sensors*, **4**, 95 (2004).
59) D.E. Williams, in Solid State Gas Sensors, ed. P.T. Moseley and B.C. Tofield, Adam Hilger, Brisrol(1987).

60) D.E. Williams, K. F. E.Pratt, Sens. Actuators B, 70, 214 (2000).
61) B.Kamp, R. Merle, J. Maier, *Sens. Actuators B*,**77**, 534 (2001).
62) D. E. Williams, K. F. E. Pratt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans,* **94,** 3494 (1998).
63) D.E.Williams, K. F. E.Pratt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. **91**,1961 (1995).
64) Y. Sun, S. Liu, F Meng, J Liu, Z. Jin, L Kong, J Liu,*Sensors*,. **12**,2610-2631 (2012).
65) Ahmed A. Abokifa, K. Haddad, J, Fortner, C S. Lo, P. Biswas., *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2053 (2018).
66) P. G. Choia, N. Izua, N. Shirahatab, Y. Masuda, *Sens. and. Act. B*,.**296** 126655 (2019).
67) J. Q. Xu, Z. G. Xue, N. Qin, Z. X. Cheng, Q. Xiang, *Sens. Actuators B*., **242**, 148-157 (2017).
68) N. Qin, Q. Xiang, H. B. Zhao, J. C. Zhang, J. Q. Xu,*CrystEngComm* 30, (2014).
69) X Wang, X Han, S Xie, D. Q. Kuang, Y. Jiang, S. Zhang, X. Mu, G. Chen, Z. Xie, L. Zheng, *Chemistry A European Journal* 20 (2012).
70) D. H. Kim, W. -S. Kim, S. B. Lee, S. -H. Hong, *Sens. Actuators B*., 147, 653-659 (2010).
71) X. Gao, T. Zhang, *Sens. and. Act. B* 277, 604-633 (2018).
72) T. Kida, K. Suematsu, K. Hara, K. Kanie, A. Muramatsu., *ACS Appl. Mater. Interfaces*., **8**, 35485 (2016).
73) Duffus, J. H., et al,. *Pure Appl Chem* **79**, 1153-1344. (2007).
74) A. Fioravanti, P. Marani, S. Morandi, L. Giordano, P. Maddalena, M. C. Carotta, S Lettieri, *Chemosensors*., **9**, 163 (2021).
75) S. I. Ali, D. Dutta, A. Das, S. Mandai, A. C. Mandal, *Jounal of Luminescence*., **253**, 119465 (2023).
76) L. Sangaletti, L. E. Depero, B. Allieri, F. Pioselli, R. Angelucci, A. Poggi, A. Tagliani, S. Nicoletti, *J. Eur. Ceram. Soc*., **19**, 2073 (1999).
77) A. B. Mohamad, S. E. Iyuke, W. R. W. Daud, A. A. H. Kadhum, Z. Fisal, M. F. A. Khatib, A. M. Shariff, *J. Mole. Sturuct*., **550**, 511 (2000).
78) A. Kawahara, K. Yoshihara, H. Katsuki, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Actuators B*, **65**, 17 (2000).
79) A. K. Mukhopadhyay, P. Mitra, A. P. Chatterijee, H. S. Maiti, *Ceram. Int*., **26**, 123 (2000).
80) M.Parthibavarman,V.Hariharan,C.Sekar,*Materials Science and Engineering*, **20** ,840-844 (2011).
81) X. Han, M. Jin, Q.Kuang, Z. Jiang, Y. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, *Angewandte Chemi*, **48** 9180-9183 (2009).
82) C. Wang, D. Cai, B. Liu, H Li, D Wang, Y. Liu, L. Wang, Y. Wang, Q. Li, T. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, **27** (2014).
83) K. Suematsu, Y. Shin, Z. Hua, K. Yoshida, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 5319, (2014).
84) 佐藤こずえ、日本金属学会誌,**79**,1-8,(2015).
85) W.Cheary,A.Coelho,*J.Appl.Cryst*,**25**,109-121,(1992).
86) X.Y.Han,S.J.Zhuo,R.X.Shen,P.L.Wang,A.Ji,*JQS.SR.Transfer*,**97**,68-74,(2006).

87) Langmuir J.*Chem.Soc*. ,**40**,1361 (1918).
88) 梅ウンテイ,九州大学大学院総合理工学府修士論文,2021.
89) 梅ウンテイ,九州大学工学部エネルギー科学科卒業論文,2019.

謝辞

本研究の遂行にあたりまして、多大なご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学総合理工学府教授　島ノ江 憲剛先生に心よりお礼申し上げます。

研究を行うにあたり数多くの有益な助言と物事の考え方をご教授してくださりました九州大学総合理工学府准教授　渡邉 賢先生に厚く御礼申し上げます。

研究について終始丁寧なご指導だけでなく、学生生活においても細かくご支援していただきました九州大学総合理工学府助教　末松 昂一先生に心より深く感謝申し上げます。

SEM を使用する上で、いつも丁寧にご指導頂きました九州大学総合理工学府准教授稲田 幹先生に心から感謝致します。

研究を進める中で些細な質問に対しても丁寧に答えて下さり、数多くの有益なアドバイスやご指導頂きました九州大学総合理工学府学術研究員　奥田 龍之介様に心より感謝の意を表します。

研究室の運営だけでなく、健康面などの日々の生活で様々な面倒を見て下さった秘書久冨 典子様、吉田 賀代子様に心から感謝致します。

同期としてお互いに切磋琢磨しあった修士 2 年の任 涛君、田代 歩夢君、三方 賢斗君に感謝申し上げます。

研究だけでなく、スポーツや飲み会など楽しい日々を分かち合えた研究室の先輩方、後輩の皆様に心から感謝致します。

最後に、学生生活を送る上にあたり、多くの協力を頂き支えてくれた家族に心から感謝致します。

令和 5 年 2 月