

## Au ナノシートを用いた硫化水素センサの創出 Demonstration of hydrogen sulfide sensors using Au nanosheets

東大工 ○(M2)加藤 太郎, 田中 貴久, 内田 建

Dept. of Materials Eng., The University of Tokyo

○T. Kato, T. Tanaka, K. Uchida

E-mail: kato@ssn.t.u-tokyo.ac.jp, uchidak@material.t.u-tokyo.ac.jp

**【背景および目的】** ガスセンサは環境測定, スマート農業, 工場のプロセス管理, 公共施設の安全監視などへの幅広い使用が期待されている. 特に硫化水素は, 石油/天然ガスの精製工場, 下水処理場, 食品倉庫, 畜産農場など様々な環境に存在する[1]. また, 毒性が高いため, 高速・高感度の検知が求められ, 作業現場において夾雑物の影響を受けずに許容濃度である 5 ppm 未満を正しく高速に検知する必要がある. しかし, 汎用の硫化水素センサの一例である酸化物半導体センサは, 水素との選択性に乏しいという問題がある. また, 電気化学式センサは硫化水素を選択的に検知できるが長期安定性に乏しく, 保守管理に手間がかかるという問題があった.

そこで, 本研究では金属ナノシートを用いた硫化水素センサを創出することを目的とした. 我々は既に Pt ナノシートおよび PtRh ナノシートを用いて低濃度(ppm オーダー)の水素とアンモニアを選択的かつ低エネルギー消費で検知することに成功している[2]. Au 薄膜表面にチオール系の自己組織化単分子膜を修飾することで抵抗が変化する現象[3]を応用して, Au ナノシートを用いて, 水素に対する高い選択性を有しつつ, 低濃度の硫化水素を検知することに成功したので報告する.

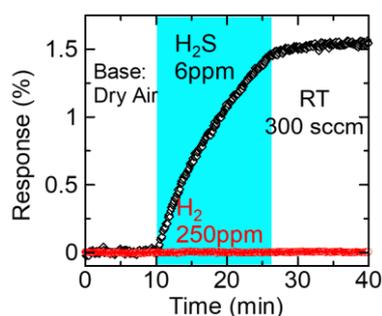
**【実験方法】** EB 蒸着法で bulk Si/SiO<sub>2</sub> 1μm 上に Au 12 nm の単層ナノシートを幅 0.3 mm, 長さ 1.5 mm のチャンネル部として形成, さらに Cr/Au : 5/60 nm を電極パッドとする 4 端子構造素子を作製した. 乾燥もしくは湿潤空気を曝露し, 抵抗が安定した後に硫化水素を含有する乾燥空気へ任意の時間曝露した. センサ応答は標的ガス時の抵抗変化率で評価した. 流量は 300 sccm で固定し, 温度制御は外部ヒータを用いた.

**【結果と考察】** 室温(RT)での硫化水素および水素に対する選択性を Fig. 1 に示す. 高濃度 250 ppm の水素に応答しないが, 低濃度 6ppm の硫化水素に対しては 25 分間で 1.5%程度の抵抗変化率の応答を示し, 水素に対する高い選択性を確認した. 一方で硫化水素への曝露を止めた後も抵抗が回復しない(Fig. 1 黒線). これは金と硫黄の結合エネルギーの高さ(160 kJ/mol)によると考えられる[4]. そこで吸着した硫化水素の脱離, 加えて感度の向上および反応の高速化を図るため昇温して測定した (Fig. 2). 室温と比較して, 昇温によって感度が向上し反応が高速化していることが確認された. また, 135 °Cでは脱離が殆ど進んでいないのに対して 225 °Cでは急峻な反応および回復が確認できる. Fig.3 に湿潤雰囲気が急激に変化する環境(今回は RH:100→0%)における 225 °Cでのセンサ特性を示す. 急激に湿度が変化する環境においても感度が殆ど変化することなく低濃度 (7 ppm)の硫化水素を検知できることを確認した.

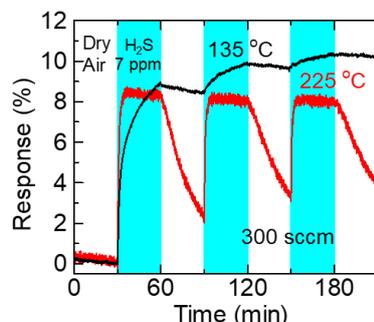
**謝辞:**本研究の一部は, JST-CREST(JPMJCR1912)および科研費(19H00756)の支援を受けたものである.

[1] S. K. Pandey *et al.*, *Trends Analyt. Chem.*, **32**, 87 (2012) [2] T. Tanaka *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices*, **66**, 12 (2019)

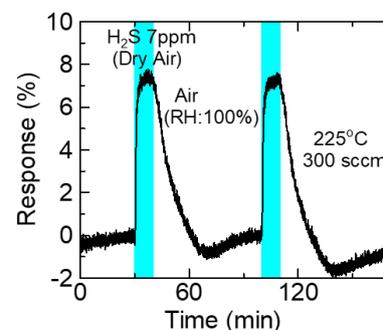
[3] Y. Zhang *et al.*, *Anal. Chem.*, **71**, 119 (1999) [4] R. G. Nuzzo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 733 (1987)



**Fig. 1:** Responses of Au nanosheet sensors under H<sub>2</sub>S (black line) or H<sub>2</sub> (red line) gas exposure at RT.



**Fig. 2:** Operating temperature dependence of sensor response and recovery.



**Fig. 3:** Sensor response to H<sub>2</sub>S at a concentration of 7 ppm under rapid humidity changes.