

# SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾カーボンナノチューブガスセンサの二酸化窒素応答の修飾量による影響

難波 佑至\* 井上 翔太\* 中野 道彦\*\* 末廣 純也\*\*  
(九州大学大学院 \*システム情報科学府 \*\*システム情報科学研究院)

## 1 はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は多くの優れた特性を有し、比表面積の大きさからガスセンサに応用することができる。筆者らは、これまでに CNT をマイクロ電極上に集積させるセンサ作製法(誘電泳動集積法)を開発し、NO<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>等の常温検出を行った<sup>[1],[2]</sup>。また、ZnO ナノ粒子を CNT 表面に誘電泳動集積し、センサ感度を向上できるとわかった<sup>[3]</sup>。

CNT ガスセンサの感度を向上させうるナノマテリアルについて研究が続いており、一例として CNT と SnO<sub>2</sub> の複合材料を用いたガスセンサの作製が報告されている<sup>[4]</sup>。本研究では、誘電泳動集積法により SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾量を変化させて CNT ガスセンサを作製し、NO<sub>2</sub> 検出を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 センサ作製法

ギャップ長 5 μm の櫛歯電極上に密閉チャンバを設置し、ペリスタティックポンプ(流速:0.5 ml/min)を用いて半導体 CNT 懸濁液(濃度:1.0 μg/ml)を循環させながら電極間に 100 kHz, 20 V<sub>PP</sub> の正弦波を 10 分間印加し、誘電泳動集積法により CNT ガスセンサを作製した。同様に、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子懸濁液(濃度:25 mg/ml)を 5 分間誘電泳動集積し、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子ガスセンサを作製した。また、作製した CNT ガスセンサにギャップ長 0.38 mm で対向させたカウンター電極を設置し、センサとカウンター電極の間に濃度 25、1.25、0.125 mg/ml の SnO<sub>2</sub> ナノ粒子懸濁液を流しながら、100 kHz, 20 V<sub>PP</sub> の正弦波を 5 分間印加することで SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾 CNT ガスセンサを作製した。作製したセンサを走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、CNT 上におけるナノ粒子の集積を確認した(図 1)。

### 2.2 センサの微細構造及び NO<sub>2</sub> 応答の取得

作製したセンサを容積 200 ml のチャンバに設置し、N<sub>2</sub> を流しながら紫外線を 1 時間照射して、センサを初期化した。その後、1 ppm の NO<sub>2</sub> を 300 cc/min で供給し、センサ応答を計測した。センサ応答は、周波数 100 kHz、振幅 1 V<sub>PP</sub> の正弦波を印加し、シャント抵抗を介して電流をロッキンアンプによって検出した。このセンサにおける抵抗変化量  $\Delta R$  をセンサの初期抵抗値  $R_0$  で規格化した規格化応答量( $\Delta R/R_0$ )をセンサの応答とした。

## 3 実験結果及び考察

NO<sub>2</sub> 応答の測定結果を図 2 に示す。NO<sub>2</sub> 暴露後(60 秒)、抵抗が急速に増加し、ピークに達した後は徐々に減少した。紫外線照射によって酸素原子が脱離され、金属的な性質に変化した SnO<sub>2</sub> は、NO<sub>2</sub> と反応することにより再び n 型半導体へと変化し、p 型半導体である CNT との接合部において空乏層を生成したため、急激な抵抗増加を示したと考えられる<sup>[5]</sup>。SnO<sub>2</sub> 修飾量を増加させるほど規格化応答量は増加する反面、応答速度は遅くなった。これは、SnO<sub>2</sub> 修飾量が多いほど空乏層が多く生成されるため、応答量が増加し、応答速度については、CNT との間に pn 接合を生

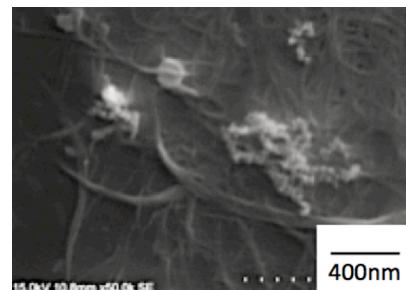


図 1 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾 CNT ガスセンサの SEM 像  
(1.25 mg/ml SnO<sub>2</sub> ナノ粒子懸濁液を使用)

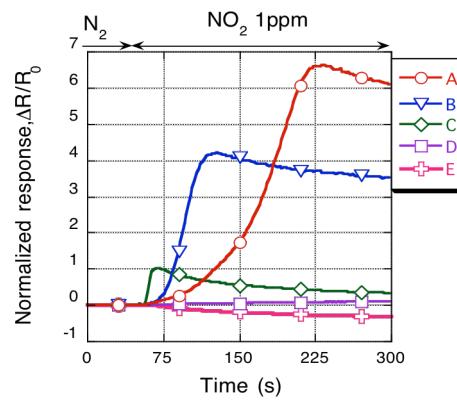


図 2 CNT ガスセンサの NO<sub>2</sub> 応答に及ぼす  
SnO<sub>2</sub> 修飾量の影響  
(A, B, C : 25, 1.25, 0.125 mg/ml SnO<sub>2</sub>+CNT  
D:SnO<sub>2</sub>only E:CNTonly)

成する SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の上に更に SnO<sub>2</sub> ナノ粒子が積み重なり、これらの空乏層に関与しない SnO<sub>2</sub> に NO<sub>2</sub> が吸着してしまうことによって、応答速度が遅くなったと考えられる。

## 4 まとめ

本研究では、誘電泳動集積法により作製した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾 CNT ガスセンサを用いて NO<sub>2</sub> 応答を取得した。

SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾 CNT ガスセンサは CNT ガスセンサに比べて応答感度が向上し、ナノ粒子修飾量を増加させると、応答量は最大で約 7 倍に増加するのに対し、応答速度は約 1/20 倍に低下することがわかった。

## 参考文献

- [1] J. Suehiro, et al.: J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 36, pp. 109–114 (2003).
- [2] J. Suehiro, et al.: Sens. Actuators B, Vol. 108, pp. 398–403 (2005)
- [3] 村崎、他 H.26 年度電気学会九州支部大会
- [4] R. Leghrif, et al.: Thin Solid Films. Vol. 520, 966–970 (2011)
- [5] A. Sharma, et al.: J. Mater. Chem., 22, 23608–23616 (2012)
- [6] 井上、他 H.28 年度電気学会九州支部大会 同時投稿中