

# 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に及ぼすバッファガスの影響

井上 翔太\* 難波 佑至\* 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

著者らは、誘電泳動力を利用した簡便かつ低コストなカーボンナノチューブ (CNT) ガスセンサの作製法 (誘電泳動集積法) を開発した。<sup>[1]</sup> さらに、CNT ガスセンサの高機能化や高感度化を目的として、誘電泳動集積法を使用した CNT 表面を様々な種類のナノ粒子で修飾する手法を開発した。<sup>[2]</sup> これまでに、ZnO や SnO<sub>2</sub> などの酸化物半導体ナノ粒子で CNT 表面を修飾することで、その二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) 応答が著しく変化することを報告している。<sup>[3,4]</sup> 本研究では、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾 CNT ガスセンサの NO<sub>2</sub> 応答に及ぼすバッファガス依存性を調査し、酸素がセンサ応答に及ぼす影響を検討した。

## 2 実験装置と方法

### (2.1) 誘電泳動集積法によるセンサ作製

SnO<sub>2</sub> 修飾 CNT ガスセンサの作製法は別報<sup>[5]</sup> のとおりである。本研究では、更に比較実験のために、SnO<sub>2</sub> のみをセンサを櫛歯電極間に誘電泳動集積したセンサを作製した。同センサは電極上に SnO<sub>2</sub> ナノ粒子懸濁液 (50 mg/ml、エタノール懸濁) を 20  $\mu$ l 滴下した後に、100kHz、20Vpp の電圧を1分間印加して作製した。

### (2.2) 二酸化窒素応答及び電圧-電流特性の取得

NO<sub>2</sub> 応答取得のため、センサをチャンバ (容積: 200ml) 内に設置した。ガスパーミエーターを用いて NO<sub>2</sub> ガスを発生させ、マスフローコントローラで窒素又は乾燥空気で濃度 1ppm に希釈した。窒素希釈の場合は、応答取得直前に1時間 UV 照射し吸着酸素を光脱離させることでセンサ応答に酸素が及ぼす影響を排除した。センサ応答 (インピーダンス) は 100 kHz、1 V<sub>pp</sub> の電圧で測定した。

同様にチャンバ内で空気希釈 NO<sub>2</sub> ガスを供給しながら印加電圧を 0.02 V/s で掃引して V-I 特性を取得した。

## 3 実験結果と考察

図1に窒素希釈及び乾燥空気希釈 NO<sub>2</sub> の二酸化窒素応答のグラフを示す。窒素希釈では NO<sub>2</sub> 暴露後に急激に抵抗が増加し、ピーク値を示した後に徐々に減少した。一方、空気希釈 NO<sub>2</sub> 応答では徐々に抵抗が減少するのみでピーク値は示さなかった。この応答の違いは、半導体 CNT (p 型) と SnO<sub>2</sub> (n 型) ナノ粒子の接合界面に形成されるヘテロ pn 接合に起因すると考えた。窒素希釈の場合、応答取得前の UV 照射によって SnO<sub>2</sub> に吸着していた O<sub>2</sub> が光脱離し、SnO<sub>2</sub> に酸素に奪われていた電子が戻ることによってキャリアが増加する結果、金属のような振る舞いを示すと予想される。実際に、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子のみで作製したセンサに窒素雰囲気中で UV 照射すると直線的な V-I 特性を示した (図 2(a))。その後、空気希釈 NO<sub>2</sub> に曝露すると、V-I 特性は非線形となり電流値も2桁ほど減少した (図 2(b))。このことから、空気中など酸素分子が存在する環境下では、

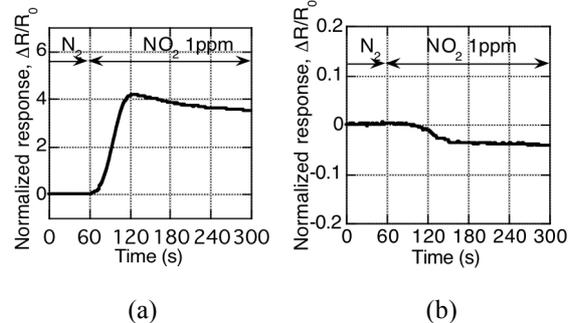


図1 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾 CNT ガスセンサの二酸化窒素応答 (a) 窒素希釈 NO<sub>2</sub> (b) 空気希釈 NO<sub>2</sub>

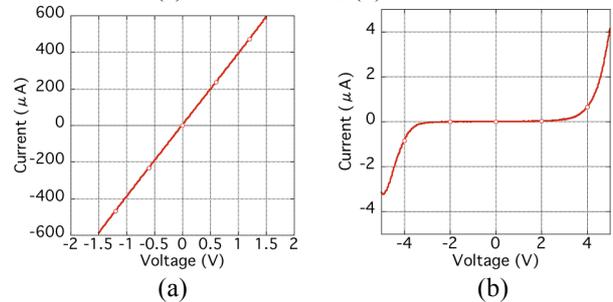


図2 NO<sub>2</sub> による SnO<sub>2</sub> センサの V-I 特性の変化 (a) UV 照射後 (b) NO<sub>2</sub> 曝露後

SnO<sub>2</sub> は n 型半導体として振る舞うことが示唆された。

以上の考察より、図1に示したセンサ応答のバッファガスによる違いは以下のように説明できる。UV 照射による酸素脱離により金属製となった SnO<sub>2</sub> ナノ粒子は、窒素希釈 NO<sub>2</sub> の酸化作用により電子が奪われた結果、n 型半導体に変化し (図2)、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子と CNT 界面にヘテロ pn 接合が形成され、センサ抵抗は急激に上昇する。その後の緩やかな抵抗減少は、同じく NO<sub>2</sub> による CNT の酸化によるものと考えられる。一方、空気希釈 NO<sub>2</sub> の場合、酸素の影響で NO<sub>2</sub> 曝露前から SnO<sub>2</sub> ナノ粒子は n 型半導体として振る舞うため、NO<sub>2</sub> 曝露前からヘテロ pn 接合が形成されているため、曝露直後にセンサ抵抗が急増することはない。

## 4 まとめ

本研究では、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子修飾 CNT ガスセンサのバッファガスが NO<sub>2</sub> 応答に及ぼす影響を調べた。窒素希釈 NO<sub>2</sub> では急激な抵抗増加が現れたのに対し、空気希釈 NO<sub>2</sub> では現れなかった。これは、空気希釈 NO<sub>2</sub> の場合は曝露によって pn 接合が形成されるためであると考えられる。

## 参考文献

- [1] J. Suehiro, et al.: J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 36, L109-L114 (2003)
- [2] J. Suehiro, et al.: Sens. Actuators B, 127, 505-511 (2007)
- [3] 井上 翔太 他 H28 年度電気学会全国大会
- [4] 熊 暁 他 H27 年度電気学会九州支部大会
- [5] 難波 佑至 他 H28 年度電気学会九州支部大会