

酸化物半導体を用いた NO₂ センサーの研究

非常勤研究員 平手 博

1. 研究背景

近年、小型のガスセンサーの開発が求められており、その中で酸化物半導体をセンサー素子に用いたガスセンサーの研究が行われている。酸化物半導体をセンサー素子に用いた場合、ガス分子が酸化物表面に吸着した際に電気抵抗が変化することを利用する。n型半導体である酸化タングステン (WO₃) は NO₂ ガス検出特性を示すことが知られているが、その表面上に NO₂ 分子がどのように吸着しているかは分かっていない。吸着分子が酸化物表面に与える影響は吸着状態により変化するため、吸着状態を調べることで、ガス検出特性の仕組みを検討することが出来る。

本研究では、WO₃ 表面上に吸着した NO₂ 分子の吸着状態を調べるために、IR スペクトルのその場観察を行うための装置の立ち上げと測定を行い、NO₂ 分子の吸着状態を検討した。

2. 実験方法

IR スペクトル測定にはフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 光度計 (日本分光、FTIR-6100) を使用した。この装置を用いたその場観察の概略図を図 1 に示す。試料室は密閉されており、中に NO₂ ガスを含む乾燥空気 (DryAir) を流し、様々な温度で IR スペクトル測定を行うことができる。測定には酸素雰囲気中でのガス中蒸発法で作製した WO₃ ナノ粒子を用いた。

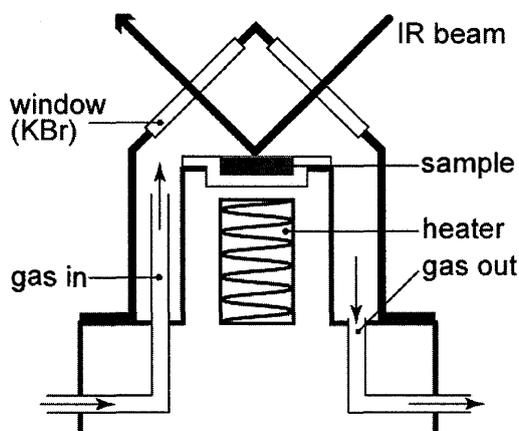


図 1 IR スペクトルのその場観察測定

金属酸化物表面上に吸着した NO₂ 分子に起因する IR 吸収バンドを表に示す¹。この表のように、吸着状態の違いが IR スペクトルに現れるため、スペクトルを分析することで吸着状態を検討することが出来る。

また、測定雰囲気中には NO₂ 分子及び DryAir 中に含まれる N₂、O₂ 分子が存在するが、N₂ 及び O₂ 分子は赤外不活性であるので IR スペクトルには観測されない。従って、NO₂ に起因するスペクトルを観測することが出来る。

IR スペクトル測定は、試料を所定の温度まで熱し、その状態で DryAir のみを 30 分間流した後に NO₂ ガスを導入し測定を行った。

表 金属酸化物表面上に吸着した NO₂ が示す IR 吸収バンド

結合の種類	① $M-O-N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$	② $M-O \begin{matrix} \diagup N-O \\ \diagdown N-O \end{matrix}$	③ $M \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} N-O$
観測される スペクトル	1500 - 1045 cm ⁻¹ 1305 - 1270 cm ⁻¹ 1025 - 990 cm ⁻¹	1630 - 1475 cm ⁻¹ 1300 - 1160 cm ⁻¹ 1040 - 960 cm ⁻¹	1520 cm ⁻¹ 1290 cm ⁻¹ 1008 cm ⁻¹

3. 研究結果

NO₂濃度を100ppmとしたDryAirを試料室中に導入し、300°CにおけるWO₃ナノ粒子のIRスペクトルその場観察の結果を図2に示す。各スペクトルの右側の時間は、NO₂ガス導入開始時からの経過時間を示している。NO₂ガス導入により、1525cm⁻¹、1539cm⁻¹、1556cm⁻¹の位置に吸収バンドが観測され、時間経過と共にその強度が増加した。一方、他の波数領域では明確なスペクトルの変化は観測されなかった。

観測されたバンドはその波数から、NO₂に起因するものと考えられる。また、これらのバンドはどれも時間経過により強度が変化していることから、試料室中に存在するガス状態のNO₂分子に起因するものではなく、WO₃ナノ粒子表面上に吸着したNO₂分子に起因するものと言える。また、観測された3つのスペクトルは上表の①及び②の波数領域に含まれている。つまり、WO₃ナノ粒子表面上に吸着したNO₂分子は、①又は②の状態、もしくはその両方が存在していると考えられる。しかし、他の波数領域でスペクトル変化が観測されていないため、吸着状態を特定するためにはより明確な変化が得られるような測定条件を検討する必要がある。

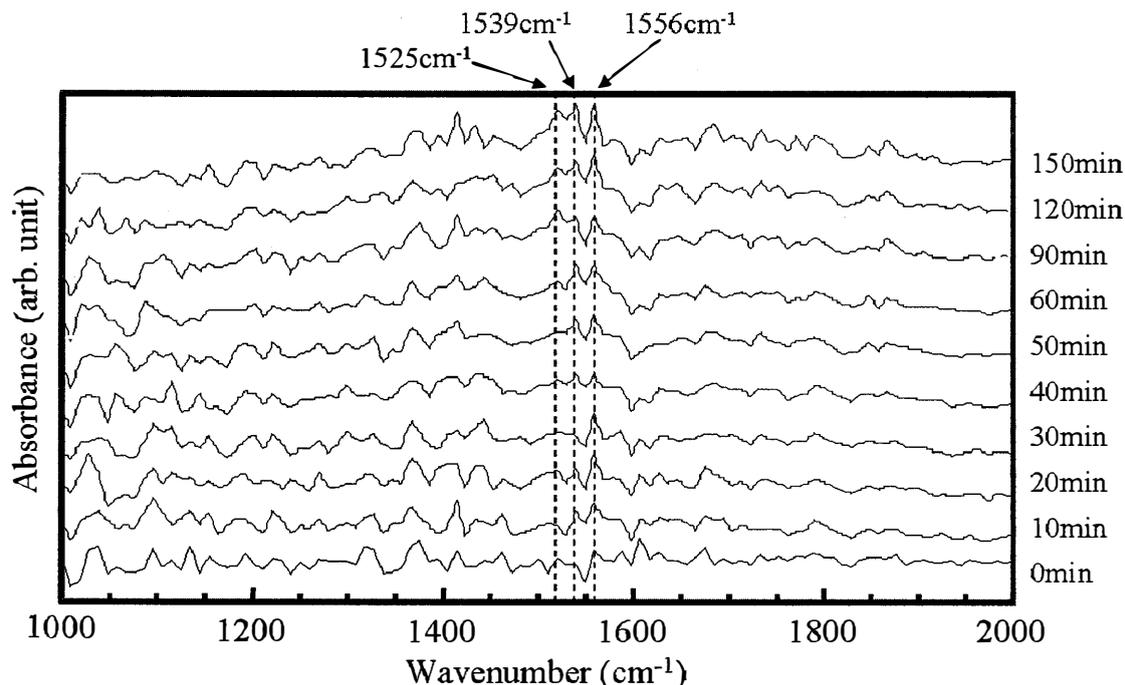


図2 NO₂(100ppm)/DryAir 雰囲気、300°CにおけるWO₃ナノ粒子のFT-IRスペクトル測定結果

4. まとめ

FT-IRスペクトル測定装置において、NO₂ガスを流したIRスペクトルのその場観察を行い、WO₃ナノ粒子表面上に吸着したNO₂分子のスペクトルを測定した。WO₃表面上に吸着したNO₂分子に起因する吸収バンドが複数観測された。また、それらの強度は時間経過と共に増加していた。

1. E. Leblanc, L. Perier-Camby, G. Thomas, R. Gibert, M. Primet, P. Gelin; Sensors and Actuators B, 62, 67-72, 2000.