

Studies of Room Temperature NO₂ Gas Sensor Based on Sn-, W-, and V- Modified Mesoporous MCM-41 Thin Films Employing Surface Photovoltage Technique

(Sn、W および V 添加メソポーラス MCM-41 薄膜における表面光電圧法を動作原理とした室温NO₂ガスセンサーに関する研究)

氏名 ユリアルト プリアン

近年、多くの国で大気環境の保護のために、窒素酸化物の測定と規制を進めている。ガソリンやディーゼル機関、あるいは石炭や石油の燃焼炉から排出される窒素酸化物は、ガス状汚染物質で最も重大な汚染物質の一つとされている。NO₂はppbレベルでさえ汚染濃度であり、特に子供や老人には呼吸困難をも引き起こす有害物質である。また、酸性雨を発生させるとともにオゾン層を破壊する。このように窒素酸化物の放出はさまざまな環境問題を引き起こし、光化学スモッグ、酸性沈着、および硝酸塩微粒子などにより、著しい被害が出ている。従って、NO₂ガスによる大気汚染は重大な問題であることからNO₂ガスの監視技術の開発が急務となっている。

メソポーラスMCM-41 は高い比表面積 ($500-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)と高い細孔性を有する材料で、近年、センサー、電気化学機器、光学材料としての利用に関心が集っている。メソポーラス材料の大きな表面積は高いガス検出効率を示し、センサーとしての使用が期待できる。一方、半導体材料は気体分子と半導体材料表面の間の電子移動の結果、表面で吸着されたガスを表面伝導率の変化で検出でき

る単相セラミックの材料でもある。W、VやSnなどの遷移金属酸化物半導体上の反応化学種と検出対象である気体の分子との相互作用過程を利用し、センサー能力を飛躍的に増大させる事ができる。これは、メソポーラスシリカへの遷移金属添加がセンサー性能を向上する潜在的な手法であることを示す。

本研究では、MCM-41 膜の大きい表面積を利用して、Sn、W、およびVの遷移金属を組み込むことにより、非常に高感度MCM-41 SPV(常温常圧)ガスセンサを開発した。論文ではSn、W、Vで改質したメソポーラスMCM-41 薄膜の合成法を述べるとともに、そのNO₂ガスセンサとしての性能を評価している。

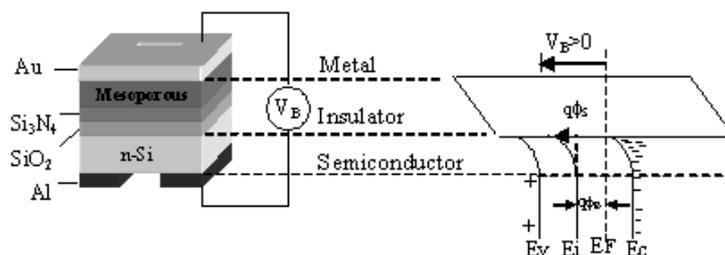


図 1: MIS 構造センサーデバイスとそのエネルギー図

遷移金属を添加したメソ孔シリカフィルムは、ソレノイドゲル法とスピニングを使用して作製された。組成が 0.5 から 3%の遷移金属含有の六角形薄膜状メソポーラスシリカのキャラクタリゼーションをXRD、N₂吸着脱離、およびTEMを用いて行った。薄膜の比表面積は、遷移金属添加により 242 から 661 m²g⁻¹の範囲まで減少する。薄膜は図 1 に示すような金属絶縁体半導体(MIS) 構造に成形し、SPV NO₂ガスセンサとして用いた。センサー感度はI_{ph}-V_{bias}曲線の

移動から決定することができる。I_{ph}-V_{bias}移動は、次式で定義できる。ここでは表面電位をφ_s = 0とした。

$$V_{Bias-N_2} - V_{Bias-NO_2} = \frac{\Delta Q_0}{\Delta C_i}$$

$$\Delta V_{Bias} = \frac{Q_0 NO_2}{C_{iNO_2}} - \frac{Q_0}{C_i} = \frac{Q_0 + \Delta Q_0}{\epsilon_i + \Delta \epsilon_i} d - \frac{Q_0}{\epsilon_i} d$$

$$\Delta V_{Bias} = \frac{\epsilon_i \Delta Q_0 - \Delta \epsilon_i Q_0}{(\epsilon_i + \Delta \epsilon_i) \epsilon_i} d$$

ΔQ₀、ΔC_i、C_{iNO₂}、およびΔε_iは、それぞれ電荷密度、キャパシタンスの違い、NO₂ガスの中のキャパシタンス、および誘電体定数の違いを示す。作製したすべての試料は、室温で良いNO₂検出特性を示した。

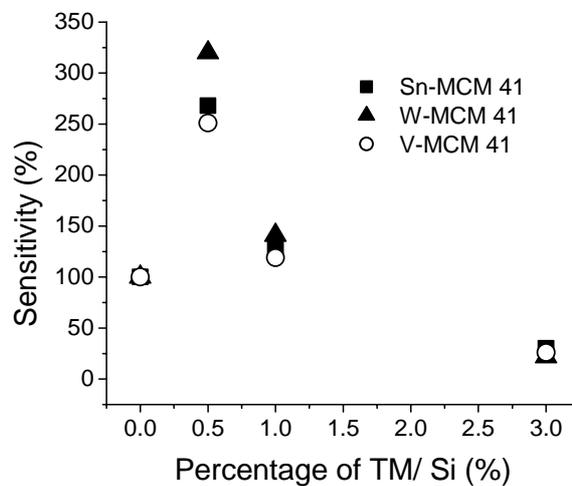


図 2: NO₂ 気体 1ppmにおける遷移金属メソポラスMCM-41 の感度

図 2 はメソポラスMCM-41 に加えた遷移金属の濃度に対する感度S(%)の変化を示す。遷移金属を添加した全てのメソポラスMCM-41 は同じような挙動を示す。添加濃度としては 0.5%が最適であった。Sn、W、およびV添加型メソポ

ーラスMCM-41 薄膜はNO₂ 350ppbのような低濃度でも高感度で検出できる。

NO₂検出のメカニズムは表面積(表面積は誘電率の変化に寄与する)と添加遷移金属(タングステンとバナジウム、これらは半導体表面電荷の変化に寄与する)の両方の結果によると考えられる。

図3に感度特性を示す。図からNO₂濃度を350-1500ppbと増加させたとき、

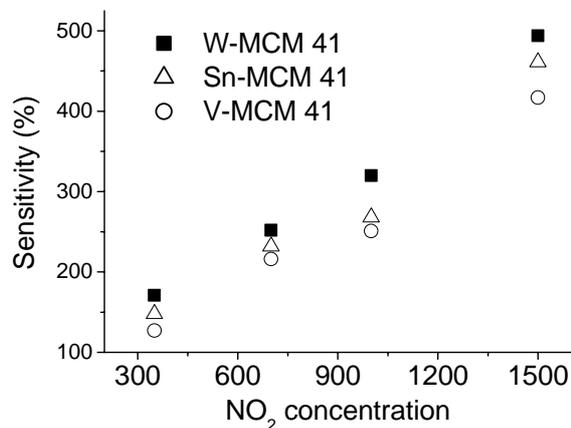


図3: 0.5%遷移金属添加MCM-41の感度増加のNO₂濃度依存性

遷移金属添加メソ孔MCM-41のセンサー感度が増大することは明白である。

NO₂ 1500ppbより高い濃度での特性は測定していないものの、図3の曲線から考えて、さらに高濃度で測定可能と予想できる。一方、NO₂ガスの最も低い検出濃度は100ppbあるいは、それ以下であろう。添加遷移金属の中では、タングステンが最も高い感度を示した。酸化スズと酸化バナジウムと比較しタングステン酸化物の化学反応効率がより高いためと説明できる。