

ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究

材料技術課 *岩坪 聡、機械電子研究所 **清水 孝晃
北陸電気工業 中野 貴之、富山大学 丹保 豊和

1. はじめに

近年環境に対する関心が高まり、空気質をモニタリングするガスセンサーの需要が高まっている。中でも、人命の保護や人体の健康維持を目的に、不完全燃焼物質であるCOや大気汚染物質のNO_x、SO_x、また、可燃性気体であるCH₄などを検出する各種のガスについて、センサー感度とガス選択性の向上、さらに消費電力の低減化など、性能の向上が求められている。現在、上記のようなガスセンサーとして、一般的に機能性酸化物であるSnO₂等の粉体や沈殿法などで作製された粒子をベースにした厚膜焼結体を用いている。しかしながら、センサー感度と粒径は密接な関係があることが知られており、一般的に粒子径が小さい方が感度が良い傾向を示す。そのため、厚膜焼結体の粒子の結晶サイズは、直径が約数10～100 μmと比較的大きいため、センサー感度が低下する傾向がある。ゾルゲル法は、数nmのコロイド状の非常に細かな粒子から立体網目状のゲル構造を経て膜を形成する方法であるため数nmから数十nmの微結晶膜が形成できる、そのため、センサ膜としてふさわしい特徴を持っている。また、コスト的にも安価で、実用化に近い技術である。

一方、ナノポーラス構造を有する薄膜は、その表面積の大きさから触媒、顔料、エレクトロニクス材料など広範な応用が可能であるために脚光を浴びている^[1]。しかしながら、安価に構造を制御する技術は確立していないが、溶液法の一つであるゾルゲル法と組み合わせることで簡単に作製できる特長をもっている。特に、大幅な表面積の増加は、センサーとしての大幅な感度向上が期待できる。そこで本研究では、コスト的に安価な湿式のプロセスであるゾルゲル法を用いた酸化物半導体薄膜の作製技術とその膜のナノポーラス化技術を確認し、高性能ガスセンサーの開発を目的とした。

2. 実験方法及び結果

最終的にはナノポーラスな膜を用いるが、まず、量産に適したゾルゲル膜の特性について調べるために、以下の項目について検討を行った。

(1) SnO₂ 前駆体溶液の作製との調整方法

出発材料にはSnCl₄を用いた。SnCl₄は疎水性溶媒であるトルエンと混ぜ合わせた。その溶液に更にトルエンを加え、脱水した1-ブタノールを混合させて、24時間還流した。その後、溶液にトルエンと脱水した1-ブタノールを1:1の割合で溶媒に加え、更に1時間還流した。さらにその後、加水分解・縮重合反応を促進させるため、親水性溶媒の含水ブタノールを加えた。最後に8時

間還流した溶液を濃縮し、希釈溶液としてトルエンとブタノールを1:1の割合で溶媒に加えて、これをSnO₂前駆体溶液とした。

(2) SnO₂ゾルゲル膜の作製方法と評価方法

SnO₂などの酸化物半導体をガスセンサーなどのデバイスに応用する場合の最適な抵抗値は、数十から百kΩの範囲であるが、酸化錫単体では絶縁体に近いために、SbやInなどのドーパントの添加により、抵抗値を低下することが必要になる。本研究では、SnO₂前駆体溶液中にドーパントとなるSbCl₅を混入して膜の抵抗値低下を図った。

(3) ガスセンサー素子の作製

酸化物半導体方式のガスセンサーは、膜表面で酸素の乖離と吸着反応を盛んにするため、その膜の温度を200～400℃の設定することが必要になる。本研究のガスセンサー素子は、図1に示す様なSi基板にヒータ用のPt電極を、さらにその上に、絶縁膜とセンサー用の楕形電極を有する構造で、その上にセンサーとなる膜をコートした。

図2に、作製した代表的なガスセンサーのCOガスに対する感度特性を示す。 R_{CO}/R_{AIR} はガスを導入したときの抵抗値と空気雰囲気中の抵抗値の比でセンサーの感度を表している。膜中のSbの濃度は C_{Sb} で示すが、 C_{Sb} の増加に従って、感度が著しく減少することが分かった。そのため、センサー感度の上昇には、ドーパントを添加しない方がよく、膜の電気伝導は膜中に残留するClで十分であることが分かった。また、センサーの抵抗値の減少は、楕形電極の改良で解決できることが分かった。

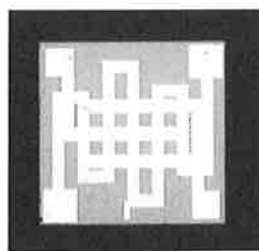


Fig. 1. Sensor tip images of electrode for sensing and heater.

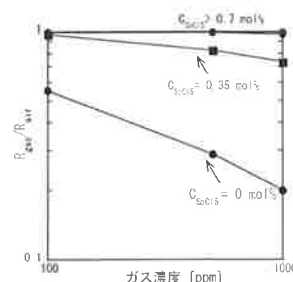


Fig. 2. Dependence of CO sensitivity of SnO₂ films.

「参考文献」

[1] K. Kato et al, Journal of American Ceramics Society, 79 [6] pp.1483-1488 (1996)