

## ゾルゲル法による環境センサの高機能化に関する研究

庄山 昌志\*, 橋本 典嗣\*

Development of Environmental Gas Sensors Derived from Chemically-modified Sol-Gel Method

by Masashi SHOYAMA and Noritsugu HASHIMOTO

SnO<sub>2</sub> thin films were prepared by chemically-modified sol-gel method. Polyethylene-glycol(PEG) was added to modify the microstructure of SnO<sub>2</sub> thin films. From the chemically-modified precursor solution, nano-sized grains with diameters about 20nm and improvement of sensitivity to CO gas were attained.

Key words : Chemically-modified sol-gel method, SnO<sub>2</sub> thin films, CO gas sensor, PEG

### 1. はじめに

近代工業の発展に伴い、我々の生活環境圏内においても多種多様なガスが発生している。環境汚染ガスは発生源より排出されたままの1次汚染物質と、排出の前後に変化した2次汚染物質に分類される。一般的に1次汚染物質は濃度が高いためにその検出も容易であるのに対し、2次汚染物質は排出後の拡散等により著しく濃度が低下し、その組成も単一ではないために検出が非常に困難になっている。そのような状況の中、一酸化炭素(CO)や窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)等の2次汚染物質の増加による環境破壊が世界的な社会問題となっている<sup>1)</sup>。また、最近では家屋等の高気密化に伴い、不注意による不完全燃焼等によるCO発生を的確に検知し、中毒事故を未然に防ぐためのセンシング技術の重要性が高まっている。

これまで、COガスの測定法としては非分散赤外線吸収法が最も普及してきた。しかしながら、この測定法は高濃度測定には有効であるものの、大気汚染などの2次汚染ガスには感度の点で問題あるとされている。そこで、低濃度のCOガス検出にSnO<sub>2</sub>等を用いた半導体方式が注目されている。

半導体センサは

①反応速度が速い

②製作方法と取り扱いが容易

③低価格

等の利点を有する反面、

①どの種のガスにも反応してしまう

②特性のばらつきが大きい

等の欠点も報告されている<sup>2)</sup>。これらの欠点を克服するために、従来半導体センサの高感度化にはPtやPd等の貴金属類を微量添加することにより各種ガスに対する増感作用を制御してきた<sup>3)</sup>。

ところが最近、微少領域(10<sup>-8</sup>~10<sup>-10</sup>m)での構造制御が可能になりつつあることから、分子オーダーでの微細構造制御によるセンサの高機能化(高感度化・高選択制化)が検討され始めている。大西らは、SnO<sub>2</sub>センサをナノサイズの柱状構造とすることにより、メタンガスへの反応性が特異的に向上することを報告している<sup>3)</sup>。

このようなセラミックス薄膜の微細構造制御技術の一つとして化学修飾ゾルゲル法が提案されている<sup>4,5)</sup>。化学修飾ゾルゲル法は、金属アルコキシドにポリエチレングリコール(Poly-Ethylene-Glycol, 以下PEG)等の有機高分子を配位させ、焼成時にその燃焼により薄膜の細孔構造を微細化できる手法である。この手法については、これまでに加藤らによってTiアルコキシドにPEGを配位させることでTiO<sub>2</sub>光触媒活性が向上することが報告されている。加藤らによると、添加

\* 窯業センター材料開発グループ

するPEGの分子量や添加量によりその微細孔特性を制御できるとされている<sup>4,5)</sup>。

そこで、本研究ではSnO<sub>2</sub>ガスセンサ素子のCOガスに対する高感度化を目的として、化学修飾ゾルゲル法を用いてSnO<sub>2</sub>薄膜表面の微細構造制御について研究を行った。本手法を用いる事により、SnO<sub>2</sub>薄膜センサの微細孔特性を制御し、COガスに対する感度を向上させることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 SnO<sub>2</sub>薄膜の作製

図1 に実験のフローチャートを示す。原料にはスズテトライソプロポキシド (Sn(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)を、溶媒には2メトキシエタノール(CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)を用いた。前駆体溶液の調製は乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で行った。所定の濃度 0.25 mol/l) に調製したSn前駆体溶液にPEG (平均分子量2000) をアルコキシドの20wt%添加し、50°Cにおいて1時間加熱攪拌を行うことにより均一なゾルを得た。コーティング溶液は0.2 μmのナイロンフィルターを通過させることにより不純物を取り除いた。基板には、ガラス( Corning 7059 20mm×20mm), Si(100)(20mm×15mm)もしくは白金電極を楕形にスクリーン印刷したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( 13mm×8mm)を用いた。ゲル膜は、スピニング法(2000rpm, 20sec)により成膜し、成膜後すぐに350°Cにおいて加熱処理(baking)を行った。このスピニング・baking処理を5~15回繰り返すことによりゲル膜とし、800°Cまでの各温度で1時間焼成を行うことで、SnO<sub>2</sub>薄膜とした。

### 2. 2 SnO<sub>2</sub>薄膜の評価

得られたSnO<sub>2</sub>薄膜はX線回折測定(XRD), FT-IR, 原子間力顕微鏡(AFM)により物性評価を行った。

また、作製した膜のCOガスに対する感度について評価を行った。用いたCOガスの濃度は392 ppm( 窒素希釈)とし、測定温度は500°Cとした。センサ薄膜は白金楕形電極をスクリーン印刷したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板( 13mm×8mm)上に膜厚約900nmに製膜し、焼成条件は800°C,1hrとした。測定スケジュールは、清浄空気( 5分) →COガス( 20分) →清浄空気( 75分) の100分を1サイクルとした。

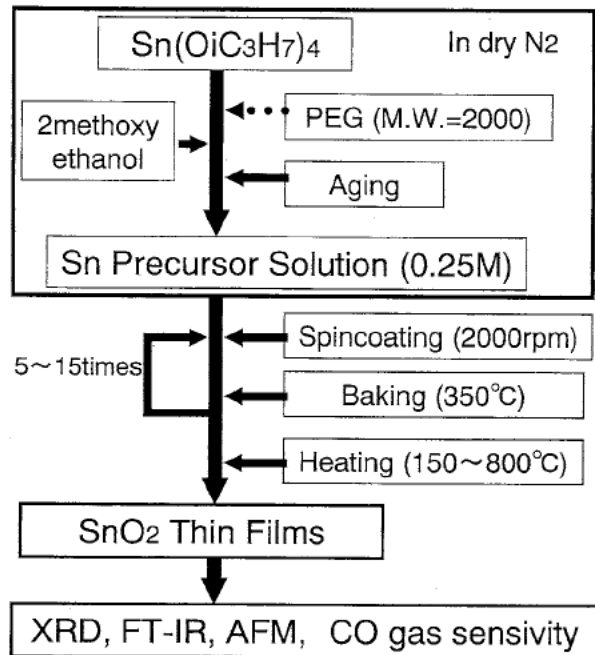


図1 実験のフローチャート

## 3. 結果と考察

### 3. 1 Sn前駆体溶液の構造並びに結晶化挙動

図2 にPEGを添加したSnゲルのFT-IRスペクトルを示す。また、比較として添加したPEGのみのスペクトルも同時に示す。図中、▲は-CH<sub>2</sub>-のbending vibration (1466cm<sup>-1</sup>)を、△はO-HのbendingとC-Oのstretching(1359, 1343, 1280, 1240, 1149, 1077cm<sup>-1</sup>)を、そして□は-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-グループ(1114cm<sup>-1</sup>)に帰属されるピークである。もし、ゾルに添加したPEGが前駆体溶液中において遊離しているとすれば、ゲル中にもPEGのピークが観察されるはずである。しかしながら、PEGを添加したゲルにおいてはPEGに特徴的なピークは観察されず、新たに☆(1350, 1300, 1250cm<sup>-1</sup>)のピークのみが確認された。これは、PEGの-OH基とSnアルコキシドの間に-CH<sub>2</sub>-O···Snの様な結合が生じたためと考えられる。すなわち、Snゾル中に添加したPEGは、ゾル中において遊離しているのではなく、そのほとんどがSnイオンに配位していることを示していると考えられる。この結果は、Tiアルコキシドに対してPEGを配位させた場合の結果と非常によく一致を示していることから<sup>4)</sup>、本実験においても添加したPEGはそのほとんどがSnイオンに化学修飾していると考えられる。

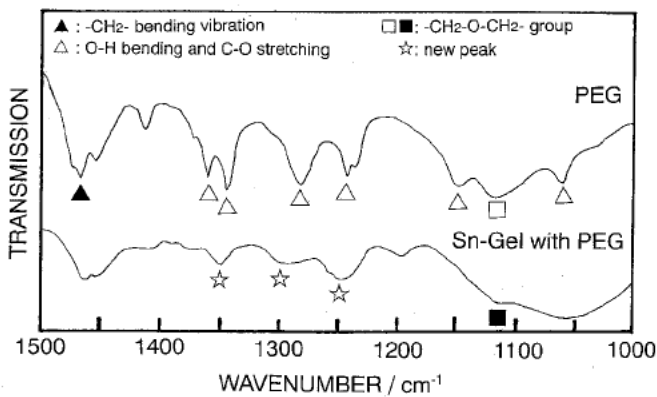


図2 Sn前駆体ゲルのFT-IRチャート

図3 にSnゲル粉末の焼成温度に対する結晶構造変化についてXRD測定を行った結果を示す。ピークは全てSnO<sub>2</sub>に帰属されるものであり、各ピーク横の数字は面指数を表す。200℃まではアモルファスな状態であったものの、SnO<sub>2</sub>の結晶化は250℃の低温時から確認され、300℃以上の焼成において結晶性が急激に進行する様子が観察された。

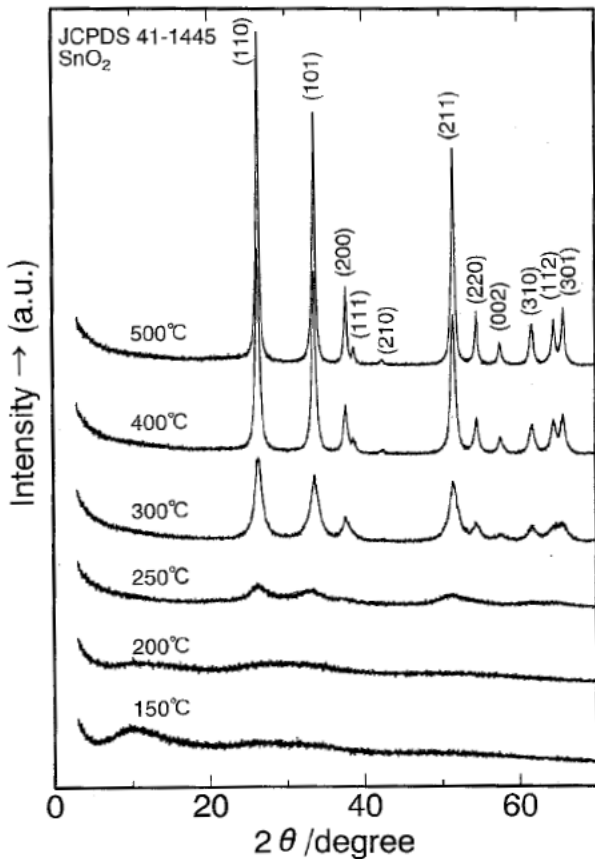


図3 Sn前駆体ゲルの焼成温度に対するX線回折パターンの変化

図4 に焼成温度に対するゲルの構造変化についてFT-IRの測定結果を示す。また、比較としてSnO<sub>2</sub>試薬のスペクトルを示す。ゲル中におけるPEGの添加に起因するピーク(マーキングしたピーク)は250℃以上で消滅し、300℃以上ではリファレンスのSnO<sub>2</sub>試薬と同様の構造に変化することが確認された。

このように、FT-IRによる構造変化は、XRD測定による結晶化挙動変化と良い対応を示していることから、SnO<sub>2</sub>の結晶化は250℃の低温から始まっている事がこの結果からも裏付けられた。この結晶化温度は通常の固相法に比べて、かなり低いものである。これは、溶液反応による均一性と、前駆体溶液の段階でSnO<sub>2</sub>の疑似構造が形成されていることが寄与していると思われる。

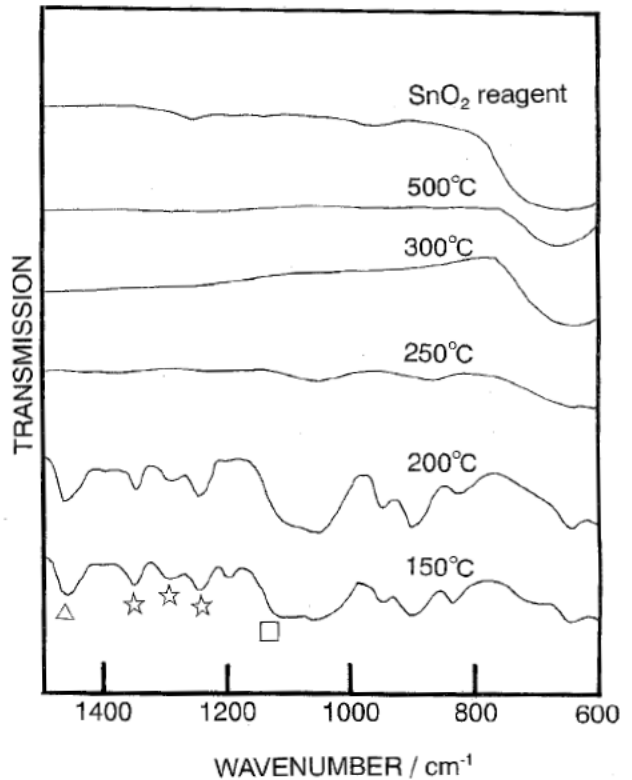
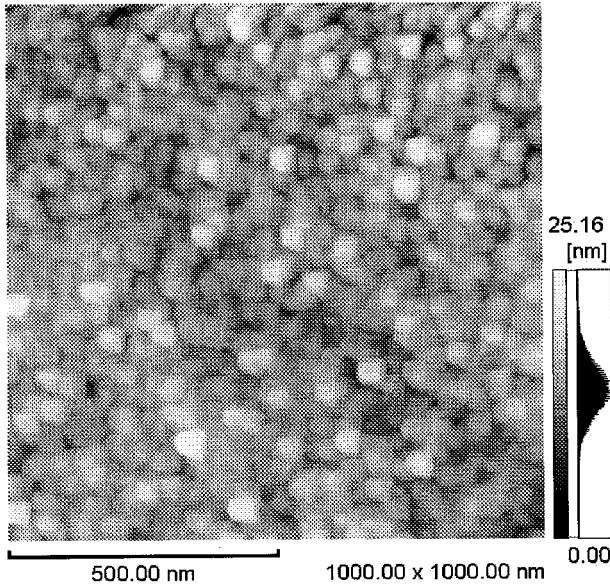


図4 Sn前駆体ゲルの焼成温度に対するFT-IRパターンの変化

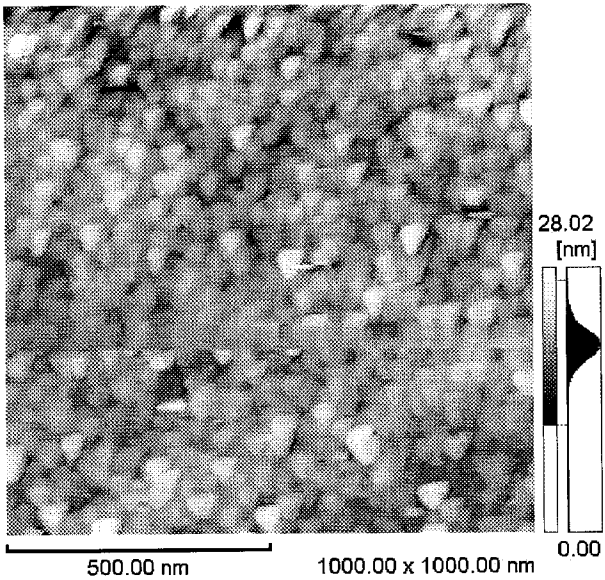
### 3. 2 SnO<sub>2</sub>薄膜の微細構造

図5 にSi(100)基板の上に製膜し700℃,1hr焼成したSnO<sub>2</sub>薄膜に関して、AFMによる表面観察を行った結果を示す。AFM像は1000nm×1000nmの範囲を測定した。PEGを添加していないSnゲル(a)から作製した薄膜は40~50nmの粒子

から構成されているのに対して、PEGを添加した場合(b)は、20～40nmと(a)に比べて非常に微細な粒子から構成されていることが確認された。これは、ゾル中に添加したPEGの燃焼・発泡により表面構造が微細化された結果であると思われる。



(a) PEG Free

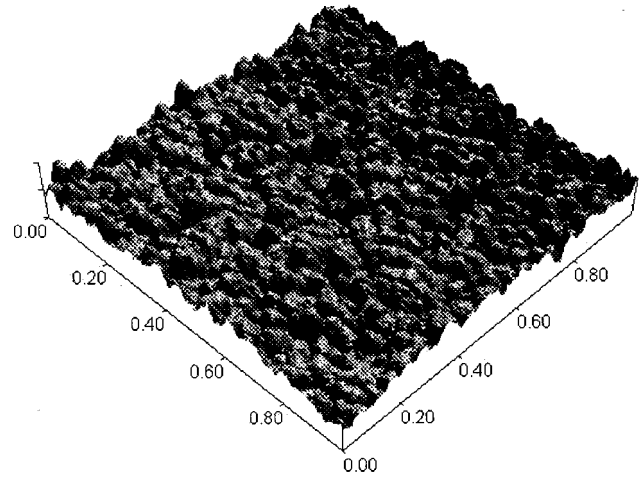


(b) PEG 20wt%

図5 SnO<sub>2</sub>薄膜のAFM像(XY方向)

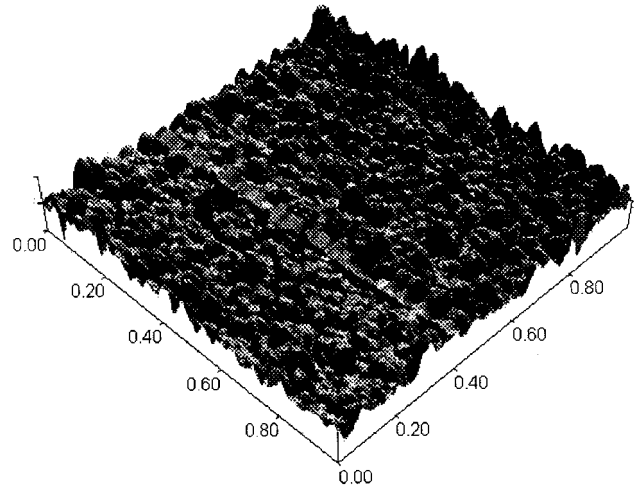
図6に同様のサンプルに関してAFMによりSnO<sub>2</sub>薄膜センサの深さ方向について観察した結果を示す。PEGを添加していないSnゾル(a)から作製した薄膜は深さ方向が3～4nmであったの

に対し、PEGを添加した場合(b)は、6～12nmと(a)の2倍以上凹凸が激しくなることが観察された。これは、PEGの添加による燃焼・発泡が、粒径だけでなく深さ方向の凹凸の微細化(高表面積化)に寄与することが確認できた。



1000.00 x 1000.00 [nm] Z-Max 25.16[nm]

(a) PEG Free



(b) PEG 20wt%

図6 SnO<sub>2</sub>薄膜のAFM像(Z軸方向)

### 3.3 SnO<sub>2</sub>薄膜のCOガス応答性

図7に半導体ガスセンサの抵抗値変化の原理を示す。SnO<sub>2</sub>等のn型半導体は、空気中では表面に酸素が吸着し、半導体中の電子が引き寄せられ、半導体表面に電気伝導度が低い電子欠損層が存在する。従って、SnO<sub>2</sub>センサは空気中においては電気抵抗が高くなった状態にある。

CO等の還元性ガスが存在すると、吸着している酸素がCOと反応し、CO<sub>2</sub>を生成して脱離するため、引き寄せられていた電子が半導体中に戻り電気伝導度が高くなる<sup>7)</sup>。一般にCOガス存在下においてSnO<sub>2</sub>表面では、下記のような反応が起こっていると考えられている<sup>8)</sup>。

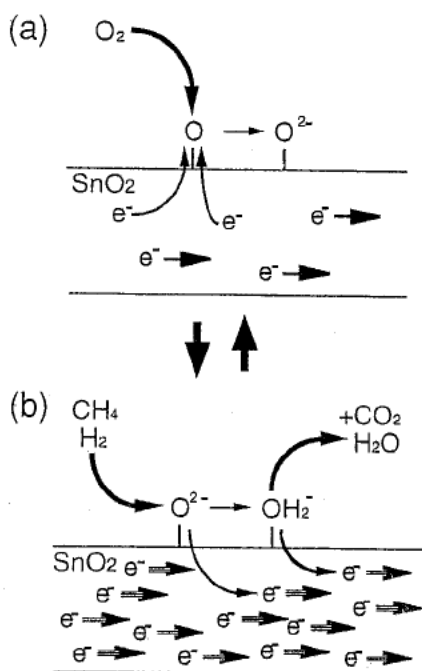
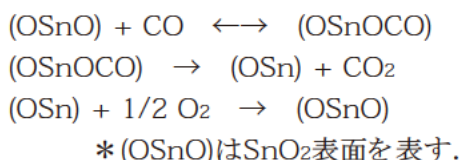


図7 半導体ガスセンサの抵抗値変化の原理  
(a)清浄空气中、(b)可燃性ガス含有雰囲気中

図8 に通常のゾルゲル法から作製したSnO<sub>2</sub>センサ(a)とPEGを添加したSnO<sub>2</sub>センサ(b)のCOガス(392ppm)に対する感度測定の結果を示す。通常、センサの感度(S)は、清浄空气中の抵抗値(Rair)と被検ガス中の抵抗値(Rco)の比で表される。

$$S = (R_{air} / R_{co})$$

本研究で作製したSnO<sub>2</sub>薄膜センサのCOガスに対する感度(S)は、PEGを20%添加したもので1.493、PEGを添加していないもので1.418となり、僅かではあるがPEGを添加することにより感度が増大することが確認された。これは、上記の理由により薄膜の表面積が大きくなったためと考えられる。

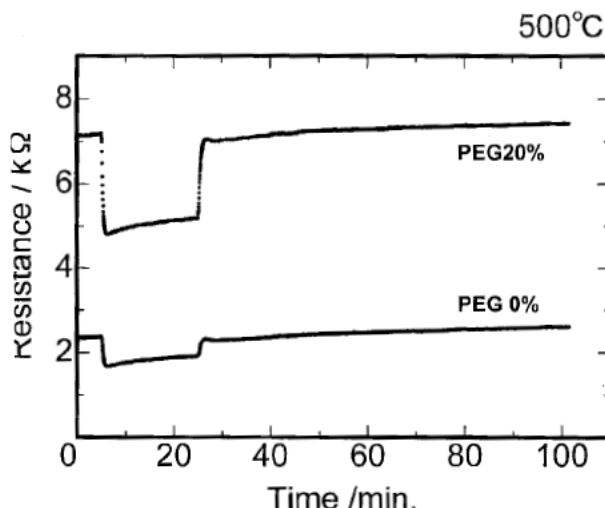


図8 COガス(392ppm)に対する感度

#### 4. まとめ

化学修飾ゾルゲル法によりPEGを添加したSnゾルから得られたSnO<sub>2</sub>センサは、未処理のセンサに比べてその表面構造が微細化し、かつ深さ方向の凹凸が2倍以上大きくなることが確認された。また、500℃におけるCOガスに対する感度はPEGを添加することにより増大することが確認された。このことより、化学修飾ゾルゲル法を利用したSnO<sub>2</sub>半導体薄膜センサの作製は、センサの高感度化に効果的であることが確認できた。

今後は、化学修飾によるSnO<sub>2</sub>薄膜の微細構造制御についてさらに研究を進め、微細構造制御によるCOガスの高感度及び高選択化センサを開発することを目標とする。

#### 参考文献

- 1) 都甲潔, 宮城幸一郎: "センサ工学". 培風館. p.105-113 (1998)
- 2) 高橋, 他: アドバンスドセンサハンドブック. 培風館 (1994)
- 3) 大西久男: "ニューセラミックス". Vol.11, No.8, p9-15
- 4) K.KATO et.al., J.Am.Ceram.Soc.,79, p.1483-1488 (1996)
- 5) K.KATO et.al., J.Mater.Sci.Lett.,15, p.913-915(1996)
- 6) K.KAJIHARA et.al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 16, p.257-266 (1999)
- 7) 曾布川, 他: 静岡県工業技術センター研究報告. Vol.44, p1-8(1999)
- 8) M. J. Fuller: J. Catal., 29, p.441(1973)