

ゾルゲル法による高機能化ガスセンサ材料の 低コスト製造技術に関する研究 (第2報) (平成13年度地域ものづくり対策事業費補助金) (中小企業技術開発産学官連携促進事業)

庄山昌志*, 橋本典嗣**

Study on the Low-cost Process of High Performance Gas Sensing Materials
by the Sol-Gel Method (No.2)

by Masashi SHOYAMA and Noritsugu HASHIMOTO

ZnO hetero layer coating on the SnO₂ thin films to improve the sensor characteristics by the sol-gel method has been investigated. ZnO/SnO₂ hetero layered thin films showed superior sensitivity and selectivity for CO gas than ZnO-free SnO₂ thin films. CO sensitivity was drastically increased to 584 at operating temperature of 773K, which was more than 6 times as large as that of ZnO-free SnO₂ thin films. In addition, gas selectivity for CO gas was also drastically improved by the hetero coating of ZnO layer on SnO₂ thin film. Sensitivity for NO and NO₂ gases of hetero-layered thin film was hardly observed above 573K.

Keywords: Sol-Gel Method, ZnO/SnO₂, Hetero-layer, CO selectivity, Microstructure

1. はじめに

近年、地球規模で環境問題がクローズアップされる中、とりわけCO、NO_xなどの有毒性ガスの検知に対する要求が高くなっている。これらの環境破壊ガスは一般的にその濃度が低く、様々な種類のガスと共存状態にあるため、低濃度時の高感度化および特定ガスに対する高選択化がこれらガスに対するセンサ技術開発の大きな課題となっている¹⁾。

我々は、これまでに化学修飾ゾルゲル法を用いることにより、SnO₂ 薄膜センサ材料の微細組織化に成功し、その結果COガスに対して非常に高い感度(S=565)を示すSnO₂ 薄膜について報告してきた^{2,3)}。しかしながら、本手法により作製したSnO₂ センサ薄膜はCOガスに対して高いガスに対する

感度を示したものの、NO_x 存在中におけるCO選択性については、まだ十分とはいえなかった。

そこで、今回はSnO₂ 薄膜センサの選択性を向上させることを目的として、異種材料とのヘテロ積層化について検討を行った。川原らによると、ZnOはNO_x ガスに対して高い感度と選択性を有していることが報告されている⁴⁾。また、W.J.MoonらはCuOコーティングを施したSnO₂ へのZnOの添加がH₂ ガス共存中でCO選択性を向上させることを報告している⁵⁾。これらの結果は、ZnOがNO_x ガスに対して高活性であり、COガスに対する感度を阻害しないことを示している。

上記より、本研究ではゾルゲル法によりZnO/SnO₂ ヘテロ積層薄膜の作製を行い、そのセンサ特性と微細構造について検討を行った。SnO₂ 薄膜の上層としてZnO薄膜を多孔質・高比表面積な状態でコーティングすることが可能であれば、表層のZnO薄膜においてNO_x ガスが吸着され、SnO₂ 層へのNO_x の影響が軽減できると考えられる。ゾ

* 26 窯業研究室材料開発グループ

** 窯業研究室伊賀分室

ルゲル法はナノレベルでの積層構造を有するヘテロ積層膜の作製が可能であり，さらに化学修飾剤を添加することにより微細化・多孔化に関して制御が可能であることから⁹⁾，センサ素子の微細化，高比表面積化および低コスト化に寄与できると考えられる。

2. 実験方法

センサ薄膜の出発原料には SnCl₂ (試薬特級) および ZnCl₂ (試薬特級) を用い，前駆体溶液の溶媒には2メトキシエタノール (試薬特級) を用いた。微細構造を制御するための化学修飾材料にはポリエチレングリコール (PEG, 試薬特級) を用い，SnCl₂ もしくは ZnCl₂ の 20wt% を添加した。また，CO ガスに対する触媒として，Pd 試薬 (ビスアセチルアセトナトパラジウム) を Pd/Sn=0.5wt% となるように溶液に添加した。Sn および Zn の前駆体溶液 (ゾル) は，これらの試薬を所定の濃度 (Sn:1mol/l, Zn:1mol/l) となるように調製し，窒素中，124 °C でそれぞれ3時間加熱乾留することにより作製した。

図1に ZnO/SnO₂ ヘテロ薄膜作製のフローチャートを示す。まず，Sn ゾルを用い，基板上へ3回スピニングを行い，その後，同基板上に Zn ゾルをスピニングにより積層することによりヘテロ積層センサのゲル膜を作製した。それぞれのスピニング直後には，空气中 300 °C，5 分の条件で Baking 処理を行った。基板には電極を印刷した Al₂O₃ 基板もしくは Si(100) 基板を用いた。得られたゲル膜は 800 °C で焼成することにより ZnO/SnO₂ センサ薄膜とした。

得られた ZnO/SnO₂ ヘテロ積層薄膜の結晶構造については X 線回折 (XRD)，微細構造観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価を行った。また，センサ特性については，200 °C ~ 500 °C の範囲で測定を行い，測定対象ガスは CO(100ppm)，NO₂ (40ppm)，NO(100ppm) および CH₄(100ppm) とした。それぞれのガスに対する感度(S)は，それぞれの空气中における抵抗値とガス中における抵抗値の比として定義した。

3. 結果と考察

(1) ZnO/SnO₂ 薄膜のXRD測定結果

図2に 800 °C で焼成した ZnO/SnO₂ 薄膜の XRD 測定結果を示す。図中"S"および"Z"はそれぞれ SnO₂ 相と ZnO 相を表し，(hkl) はそれぞれの面指数を示

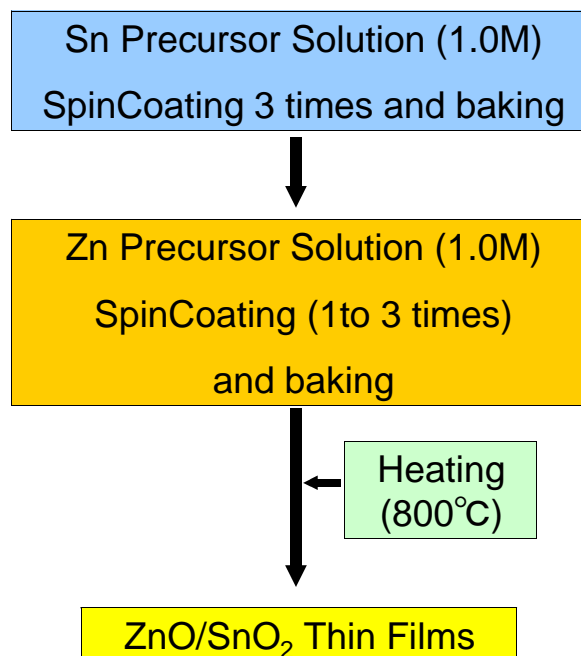


図1 ZnO/SnO₂ 薄膜作製のフローチャート

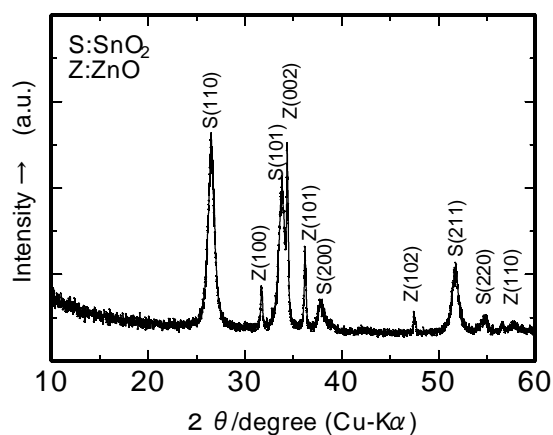


図2 ZnO/SnO₂ 薄膜のXRDパターン

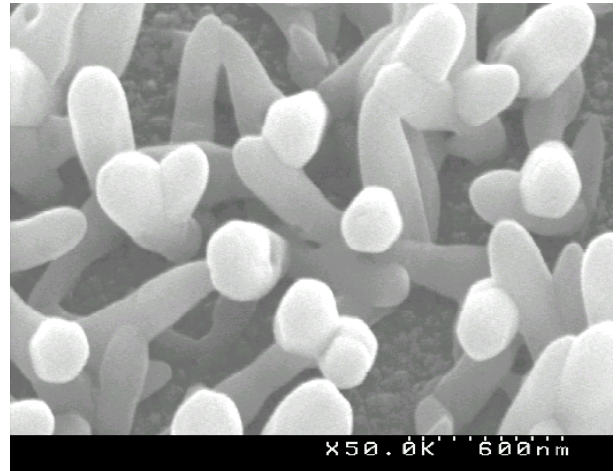
す。800 °C の焼成においては ZnO 相と SnO₂ 相はお互い反応しておらず，それぞれが SnO₂ (正方晶)，ZnO (六方晶) の独立の結晶相として存在していることがわかる。また，SnO₂ 相においてはピーク強度等は特定の方向への配向が観察されず，文献値(JCPDS 41-1445)⁷⁾と良い一致を示したものの，その上部の ZnO 相においては文献値(JCPDS 36-1451)⁸⁾に比べて(002)に由来するピーク強度が相対的に強く，明らかな C 軸配向性が認められた。

(2) ZnO/SnO₂ヘテロ積層センサの微細構造

図3に(a)SnO₂薄膜及び(b)ZnO/SnO₂ヘテロ積層薄膜表面のSEM写真を示す。SnO₂薄膜表面は前報同様、30nm前後の微細な粒子から構成されていることが確認された。それに対し、ZnO/SnO₂ヘテロ積層薄膜においては、直径約200nm前後の微細な柱状結晶が基板に対して垂直方向(C軸方向)に成長していることが確認できた。これは、SnO₂上へテロ積層したZnO(六方晶)がC軸方向に成長した結果であり、前述のXRD測定結果とよい対応を示している。

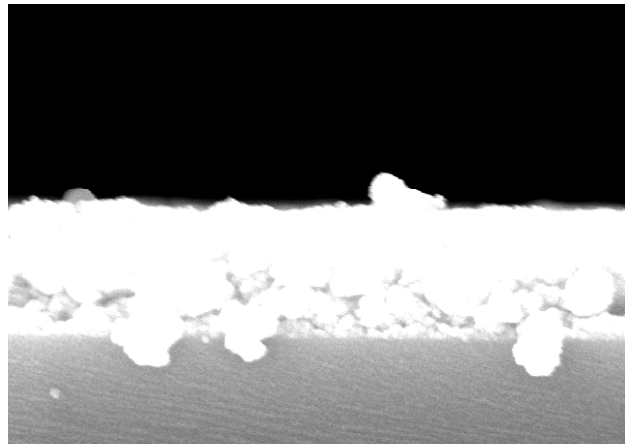
図4に(a)SnO₂薄膜及び(b)ZnO/SnO₂ヘテロ積層薄膜の断面のSEM写真を示す。SnO₂の場合は、膜厚約600nmの比較的平滑な膜が形成されているのに対し、ZnO/SnO₂膜においては、ZnOがSnO₂上に垂直方向に成長している様子がはっきりと観察できる。

このようなZnOの柱状結晶の成長は、中間層としてSnO₂を含まない場合には観察されなかったことから、このような構造の成長にはSnO₂薄膜の存在が重要と考えられる。SnO₂は正方晶系で格子定数は $a=4.738\text{\AA}$ 、 $c=3.187\text{\AA}$ であり⁷⁾、ZnOは六方晶系で $a=3.250\text{\AA}$ 、 $c=5.207\text{\AA}$ である⁸⁾。これより、SnO₂のc軸とZnOのa軸との差は2%以下であることから、ZnO/SnO₂界面においてその部位が整合し、その結果としてZnOのc軸が基板の垂直方向にエピタキシャル的に成長した可能性が考えられる。

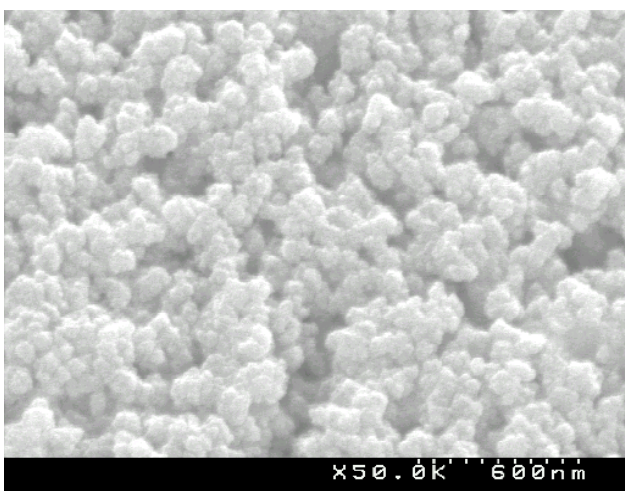


(b) ZnO/SnO₂薄膜 600nm

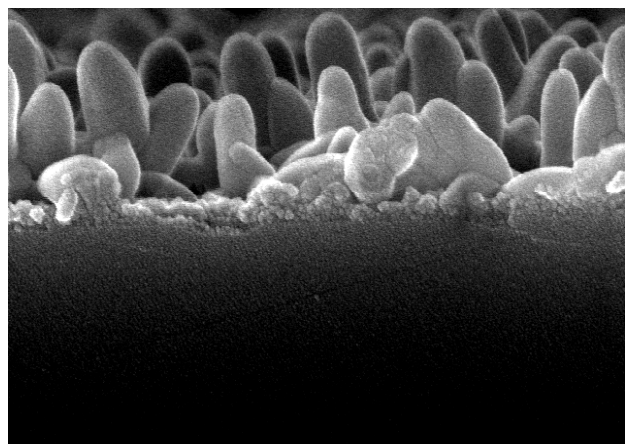
図3 センサ薄膜の表面SEM写真



(a) SnO₂薄膜 600nm



(a) SnO₂薄膜



(b) ZnO/SnO₂薄膜 600nm

図4 センサ薄膜の断面SEM写真

(3) ZnO/SnO₂ヘテロ積層センサのCOガス選択性

図5にPd/SnO₂センサのCO(100ppm), NO₂(40ppm), NO(100ppm), CH₄(100ppm)の各ガスに対する200℃～500℃におけるセンサ感度の変化を示す。300℃以下の低温域,特に200℃においては,NO,NO₂ガスに対する感度が大きく出るため,COガスに対する反応が妨害されることが予想される。また,NO,NO₂に対する感度は,測定温度が高くなるにつれて低下していくものの,400℃においてもまだ高い感度を示していることから,COガスの検知特性に影響を与えるものと思われる。また,高温になるほどCH₄ガスの感度が上昇することから,SnO₂のみではCOを選択的に検出することは困難なことがわかる。

図6にZnO/SnO₂センサの同様のガスに対する200℃～500℃におけるセンサ感度の変化を示す。COガスに対する感度が584を示し,SnO₂のみの場合の約6倍の感度を示した。また,300℃以下ではNO,NO₂に対する感度が観察されるものの,その強度はCOに比べて相対的に低いものであり,300℃～500℃ではほぼ反応しない様子がわかる。また,CH₄ガスに関してもその感度は低く,COガスを選択的に検知できる様子がうかがえる。このように,ZnO/SnO₂ヘテロ積層センサはSnO₂センサに比べてCOガスに対する選択性が飛躍的に向上することが確認された。これは,前述のSEM像にあるように,SnO₂薄膜上にZnO薄膜が微細な柱状に積層した結果,高比表面積なZnO層でNO,NO₂ガス等が吸着され,下層のSnO₂層でCOのみを効率的に検知できた結果であると考えられる。今後は,ZnO/SnO₂の組成比について検討を行い,COガス検知に対する最適化組成を検討していきたい。

従来のCOセンサは雑ガスの影響から,200℃以下での低温で使用されてきたが,このような低温領域での作動は回復特性などに悪影響を及ぼすこと,および定期的なリフレッシュ操作(800℃以上での一時的な加熱)が必要なためセンサ回路の複雑化などの問題が生じていた。それに対し,本研究で得られたZnO/SnO₂ヘテロ積層COセンサは,500℃での高温領域において良好なCOガス選択性を示し,その90%応答・回復時間はそれぞれ約20秒であることから様々な場面でのCOガス検知に十分使用可能と考えられる。さらには,高温

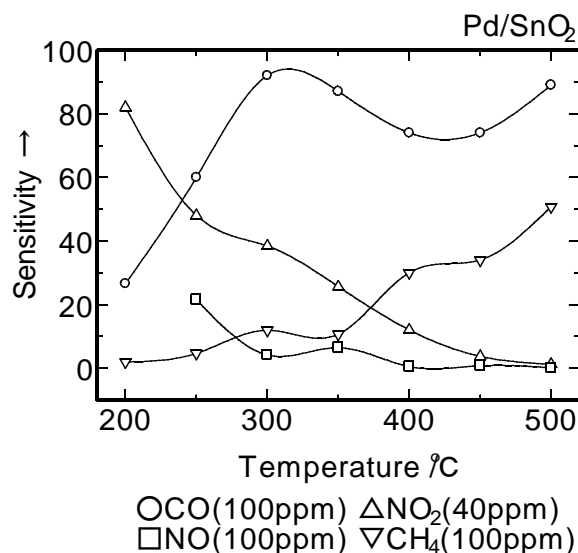


図5 各種ガスに対するSnO₂薄膜のセンサ感度の温度依存性

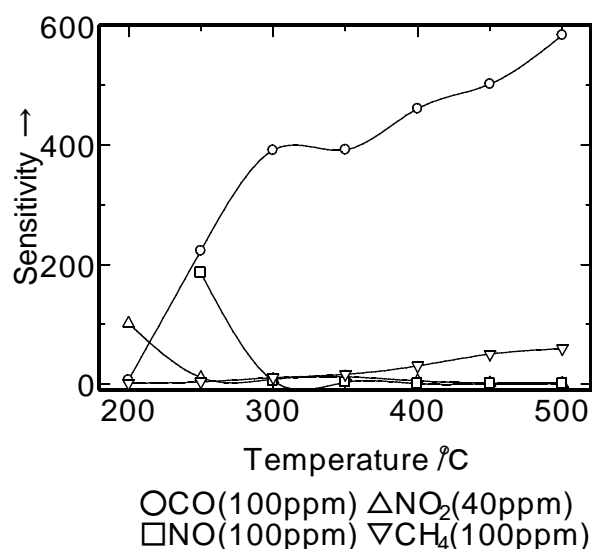


図6 各種ガスに対するZnO/SnO₂ヘテロ積層薄膜のセンサ感度の温度依存性

作動が可能になることで,リフレッシュ操作が不要となることから,センサ回路の簡素化にもつながり,全体として低コストなCOセンサの製造につながるものと考えられる。

4. まとめ

SnO₂ 薄膜上に ZnO 薄膜をヘテロ積層することにより、CO ガスに対する選択性が飛躍的に向上することが明らかになった。200 °C前後のセンサ作動温度においては、NO,NO₂ ガスの影響が大きいものの、作動温度が 300 °C ~ 500 °Cの温度範囲では、ほぼ選択的に CO のみに選択的に反応することが明らかになった。この結果は、これまで困難とされてきた高温での CO ガス検知が可能になることから、CO センサの感度向上および装置の簡素化につながるものと思われる。

参考文献

- 1) 例えば, 大森豊明, "普及版センサ技術", (株) フジ・テクノシステム
- 2) 庄山昌志, 他, "ゾルゲル法による高機能化ガスセンサ材料の低コスト製造技術に関する研究(第1報)", 平成 12 年度三重県科学技術振興センター工業技術総合研究所報告, No.25, p.51-59 (2001)
- 3) M.Shoyama et al., "Microstructure and CO Sensing Properties of SnO₂ Thin Films Derived from Chemically-Modified Sol-Gel Method", Chemical Sensors, Vol.17, Supl.B, p.10-12 (2001)
- 4) A.Kawahara et al., "NO_x Sensing Characteristics of ZnO-based Heterolayer Sensors Fabricated by Slide-Off Transfer Printing", Chemical Sensors, Vol.17, Supl.B, p.285-287, (2001)
- 5) W.J.Moon et al., "CO Gas Selectivity of SnO₂-ZnO Composite Sensor", Chemical Sensors, Vol.17, Supl.B, p.13-15 (2001)
- 6) K.Kato et al., "Microstructure and Crystallographic Orientation of Anatase Coatings Produced from Chemically-Modified Titanium Tetraisopropoxide", J. Am. Ceram. Soc., Vol.79, p.1483-1488 (1996)
- 7) JCPDS data 41-1445 SnO₂
- 8) JCPDS data 36-14581 ZnO