

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3報）  
（平成14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 (III)

by Masashi SHOYAMA and Noritsugu HASHIMOTO

A ZnO-SnO<sub>2</sub> thin film was prepared by the sol-gel method. Microstructure and sensing properties for CO, NO<sub>2</sub>, NO and CH<sub>4</sub> gases of the ZnO-SnO<sub>2</sub> thin film were evaluated. As a result, it was revealed that the selectivity for CO gas of the ZnO-doped SnO<sub>2</sub> thin film was enhanced as ZnO content increased. In addition, hybrid sensor which was composed with CO, NO<sub>x</sub> and temperature sensors was successfully fabricated. Keywords : ZnO, SnO<sub>2</sub>, complex thin film, CO sensitivity, hybrid sensor

## 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、とりわけ一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)などの有毒性ガスのセンシングに対する要求が高くなっている。これらの有毒性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、特定ガスに対する高感度化および高選択化がセンサ技術開発の大きな課題となっている<sup>1)</sup>。その中でも、COガスは、わずかの量で人体に害を及ぼし（環境基準：1日平均値10ppm以下<sup>2)</sup>、最悪の場合死に至るため、1ppm以下の低濃度から正確なセンシングが必要となる。現在、市場に出ているCOセンサは、そのほとんどが家庭ガス漏れ警報器用であり（現在、都市ガス用警報器ではCOセンサーを搭載することが一般的になってきている。）、その他のものとして、大気汚

染計測器用、固定排ガス発生源計測用、自動車排ガス計測器用、自動車オートダンパー用、携帯検知・警報器用、ガス機器制御用などがある。また、COガスの測定手法としては、赤外線吸収法、定電位電解法、水素炎イオン化検出法、接触燃焼法、半導体方式がある。その中で、SnO<sub>2</sub>に代表される半導体ガスセンサは、材料コストが安価なこと、取り扱いの容易さからその用途が急速に拡大している。しかしながら、SnO<sub>2</sub>等の半導体センサーは、COガスだけでなく多くのガスに対して活性であるため、特定ガスに対する選択性の付与が大きな課題となっている。従来、半導体COガスセンサは、SnO<sub>2</sub>をベースにしてPtやPd等の貴金属を触媒として添加し、さらに作動温度を100℃前後の低温とすることにより、雑ガスの影響を極力少なくする手法をとってきた<sup>3,4)</sup>。しかしながら、この手法では作動温度が低温のため、下記のような問題点があげられている。

- ・COガスに対する感度が低い
- ・応答速度が遅い
- ・センサ素子へのガスの吸着による感度の低下

---

\* 窯業研究室応用技術グループ

\*\* 窯業研究室伊賀分室

また、ガスセンサを低温作動させる際には、センサ素子表面に吸着したガスを高温（800℃程度）で定期的に除去する行程（リフレッシュ操作）が必要なため、装置回路の複雑化を招いている。そのため、高い温度領域でCOガスに対して高い感度と優れた選択性を有するCOセンサー素子の開発が求められている。

半導体センサは、表面へのガスの吸着反応を利用することから、高感度化のための有効な方法の一つとして、粒子の微細化（高比表面積化）があげられる。しかしながら、一般的にSnO<sub>2</sub>等の半導体センサー材料は固相粉末法により合成されることが多く、ナノオーダーまでの微細化は困難となっている。それに対し、ゾルゲル法はナノレベルでの微細構造の制御が容易なこと、および組成均一性の高いことに加え、他の薄膜作製技術に比べて高度な真空装置等が不要であり、比較的高品位な積層膜の作製が容易に可能であることから、センサー材料の有望な低コスト製造技術の一つと考えられる。

これまでに、我々はポリエチレングリコール（PEG）を化学修飾剤として用いる化学修飾ゾルゲル法により、SnO<sub>2</sub>センサー薄膜の微細組織化（粒径<10nm）と、高温域（500℃）でCOガスに対して非常に高い感度（565）を示すSnO<sub>2</sub>薄膜の作製に成功してきた<sup>5,6)</sup>。さらには、SnO<sub>2</sub>層の上部にZnO層を積層したZnO/SnO<sub>2</sub>多層化センサがCOガスに対して優れた選択性を示すことを報告してきた<sup>7,8)</sup>。しかしながら、実際の作製プロセスを考慮すると、複数の原料を複数回コーティングをすることは非常に煩雑であり、作製プロセスの簡素化が求められる。そこで本研究では、ZnO/SnO<sub>2</sub>センサの作製プロセスの簡素化を目的として、前駆体溶液においてSnとZnの複アルコキシド化を行い、そのセンサ特性を評価したので、その結果を報告する。

また、本研究では、共同研究機関である大阪市立工業研究所の開発した温度センサ及び佐賀県窯業技術センターが開発したNO<sub>x</sub>センサと本県が開発したCOセンサを一体化したハイブリッドセンサの試作開発を行っており、その成果を最後に紹介する。

## 2. 実験方法

図1にZnO-SnO<sub>2</sub>複合薄膜作製のフローチャートを示す。出発原料には、SnCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、2メトキシエタノールを用いた。各原料を所定の比に混合し、化学修飾材として、PEG（M.W.2000）を添加し、124℃で3時間乾留することによりZn/Sn複合アルコキシドを得た。このとき、Znの添加量はSn1.00molに対して0.01～1.00molの間で変化させた。基板には電極を印刷したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板を用い、ゾルを3回スピコートした後、焼成することによりZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサー薄膜を得た。

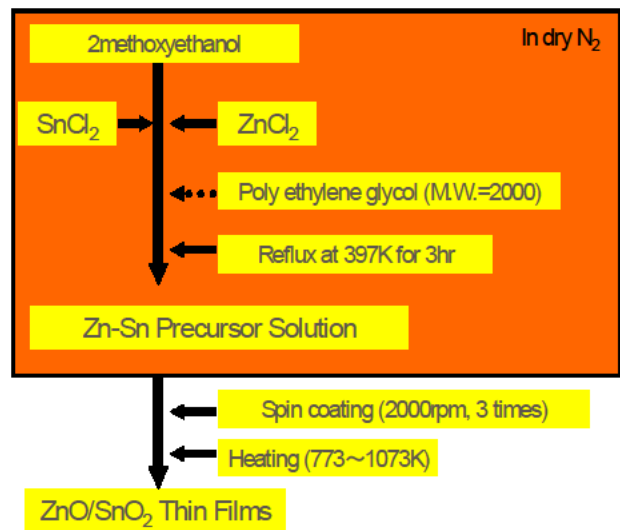
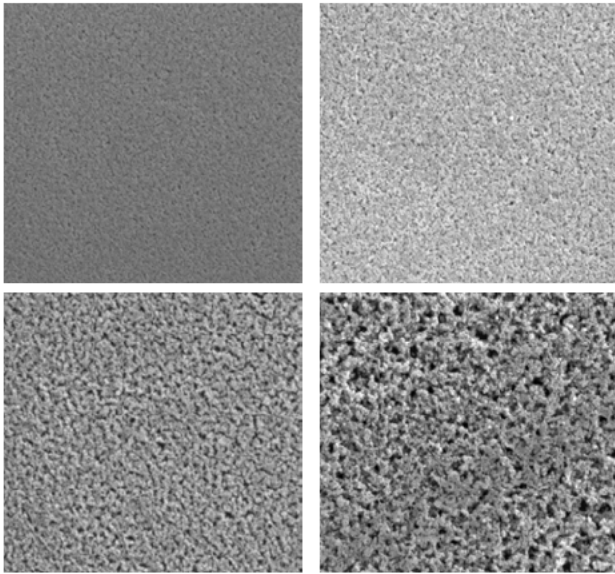


図1 ZnO-SnO<sub>2</sub>複合薄膜作製のフローチャート

## 3. 結果と考察

### 3. 1 ZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサの微細構造

図2にZnO-doped SnO<sub>2</sub>センサー薄膜表面のSEM写真を示す。ZnO-SnO<sub>2</sub>複合薄膜の微細構造はZnO/SnO<sub>2</sub>ヘテロ積層薄膜と大きく異なることが分かった。ZnO/SnO<sub>2</sub>ヘテロ積層薄膜においては、直径約200nm前後の微細なZnOの柱状結晶が基板に対して垂直方向（C軸方向）に成長することが確認されているのに対し、ZnO-SnO<sub>2</sub>複合薄膜では、ZnO結晶の特異的な配向は観察されず、完全な混合相になっていることが確認された。また、Zn添加量の増加に伴い、微細構造が著しく粗くなっていくことが確認された。



4  $\mu$  m  
 (a) Zn 1mol%      (b) Zn 3mol%  
 (c) Zn 25mol%    (d) Zn 50mol%

図2 ZnO-SnO<sub>2</sub>複合薄膜表面のSEM写真

### 3. 2 ZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサのガス検知特性

図3に400℃におけるZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサの各ガス(CO(100ppm), NO<sub>2</sub>(10ppm), NO(100ppm), CH<sub>4</sub>(100ppm))に対するセンサ感度(ガス導入時の電気抵抗変化比)のZn添加量依存性を示す。いずれの添加量においても、COガスに対して優れた選択性を示し、特にZnO:50mol%の時に最も高いCO感度と選択性を示した。この特性は、ZnO/SnO<sub>2</sub>ヘテロ積層薄膜と比較しても、若干感度は劣るものの、選択制については同等であることが確認された。

図4にZnO-SnO<sub>2</sub>複合薄膜(Zn:50mol%)の各ガス(CO(100ppm), NO<sub>2</sub>(10ppm), NO(100ppm), CH<sub>4</sub>(100ppm))に対するセンサ感度の作動温度依存性を示す。感度は作動温度が下がるとともに増加し、200℃の時に最大値587を示した。以前に報告した、SnO<sub>2</sub>薄膜、ZnO/SnO<sub>2</sub>ヘテロ積層薄膜においては、CO感度は作動温度の上昇とともに増加する傾向を示したが、ZnO-doped SnO<sub>2</sub>薄膜は異なる挙動を示した。これについては、従来は電極に感受されるガス吸着反応がSnO<sub>2</sub>相であったのに対し、ZnO-SnO<sub>2</sub>混合膜ではZnO相の吸着

反応も抵抗値に反映されたため、その挙動が変化したと考えられる。

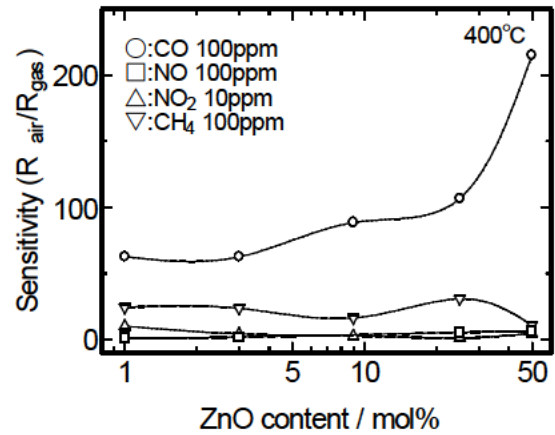


図3 ZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサのZnO添加量に対する感度依存性

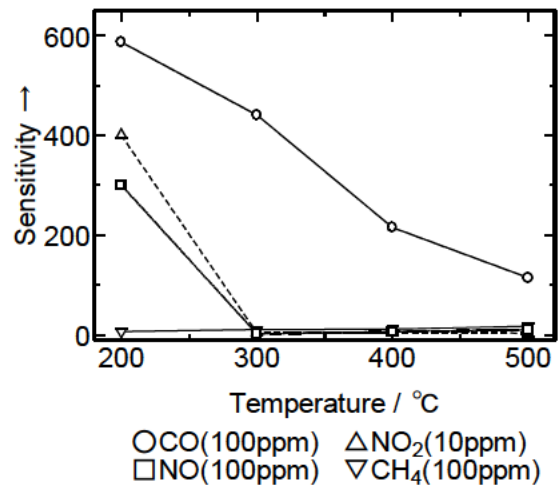


図4 ZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサの作動温度に対する感度依存性

また、ガス選択制については、300℃以上の温度において優れたCO選択制を示し、ヘテロ積層薄膜と同等の結果が得られた。しかしながら、低温におけるNO、NO<sub>2</sub>ガスの影響はかなり大きいため、NO<sub>x</sub>が共存する場合は、COガスの正確な測定は困難なことが予想される。したがって、NO<sub>x</sub>共存下で使用する場合は、ZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサより、ZnO/SnO<sub>2</sub>ヘテロ積層センサの方が適しているといえる。

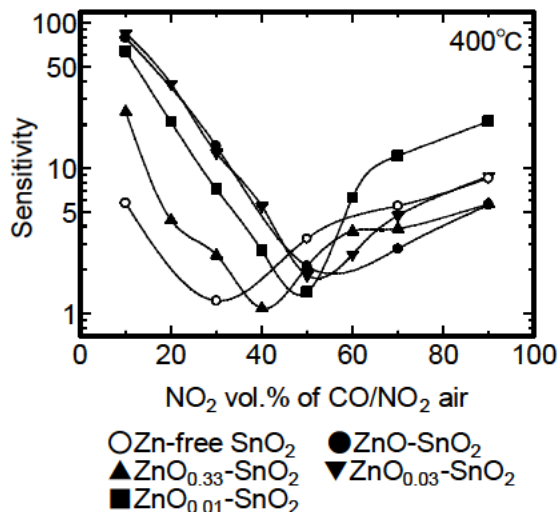


図5 ZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサのCO/NO<sub>2</sub> 雰囲気におけるガス検出感度変化

図5にCO/NO<sub>2</sub>混合雰囲気(CO+NO<sub>2</sub>=100ppm, N<sub>2</sub>-balanced)下におけるZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサのNO<sub>2</sub>濃度に対する感度の依存性を示す。感度が減少の後増加しているのは、NO<sub>2</sub>の増加に伴い、COの感度(抵抗値の減少)が抑制され、ついにはNO<sub>2</sub>への感度(抵抗値の上昇)が支配的になることを表している。ZnO無添加のものは、NO<sub>2</sub>が30vol%

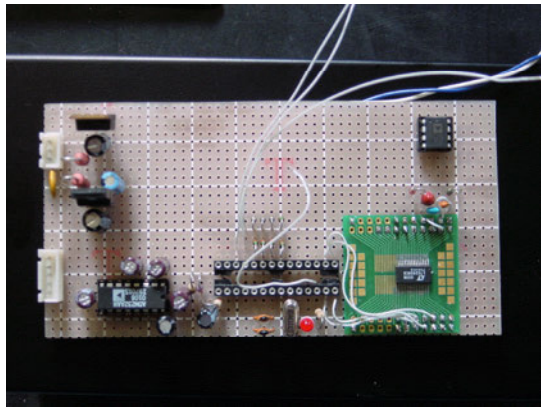
程度でCO感度が消失するのに対し、ZnOを添加した試料はNO<sub>2</sub>が50vol%までCOガスを検知できることが確認できた。この結果より、ZnO-SnO<sub>2</sub>複合センサ薄膜はCO/NO<sub>2</sub>混合雰囲気中において優れたCO感度を有することが確認された。

#### 4. ハイブリッドセンサの試作開発

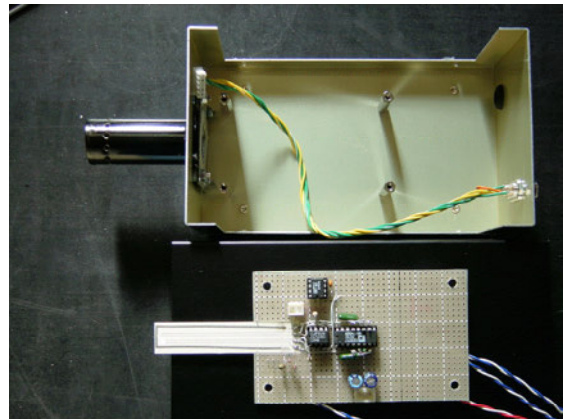
我々がこれまでに開発したCOセンサと共同研究機関である大阪市立工業研究所の開発した温度センサ及び佐賀県窯業技術センターが開発したNO<sub>x</sub>センサを一体化したハイブリッドセンサの試作開発を行った。試作を行ったハイブリッドセンサについて、焼成炉からの排ガスを用いて、実用化試験を行った。一般的に、陶磁器などの焼成炉においては、特に還元焼成中にCOガスが大量に発生することが知られている。そのため、還元焼成中の焼成炉からの排ガスを吸引により採取し、試作したハイブリッドセンサで測定したところ、作動温度を400℃とすることにより、非常に速い応答を示し、良好な感度特性が得られた。また、作製したハイブリッドセンサはほとんどCOガスが出ない酸化焼成時には、ほとんど反応を示さず、良好な選択性を示すことも確認された。表1にハイブリッドセンサのガス感度特性を、また図6にハイブリッドセンサの概要を示す。

表1 ハイブリッドセンサのガス感度特性(仕様)

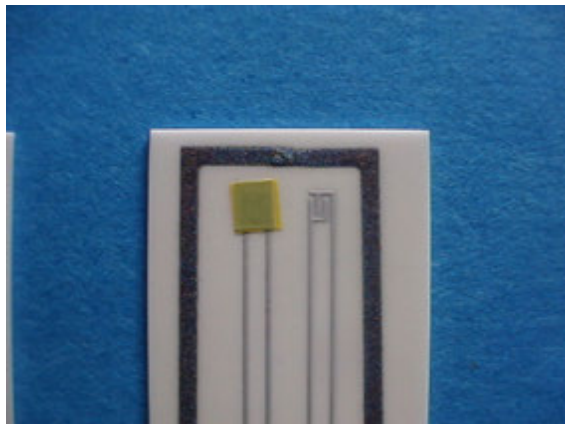
No	センサ種	項目	記号	規格	作動温度
1	NO <sub>x</sub> センサ	NO 100ppmの抵抗値	R <sub>s</sub> (NO 100)	8.0k~9.0kΩ	400℃
		ガス感度比	R(NO <sub>x</sub> 100)/R(air)	6.0以上	
		CO選択性	S(NO <sub>x</sub> 100)/S(CO 100)	6.0以上	
		測定可能範囲	-	1~800ppm	
2	COセンサ	CO 100ppmの抵抗値	R <sub>s</sub> (CO 100)	1.0k~2.0kΩ	400℃
		ガス感度比	R(air)/R(CO 100)	10.0以上	
		NO <sub>x</sub> 選択性	S(CO 100)/S(NO <sub>x</sub> 100)	10.0以上	
		測定可能範囲	-	0.5~500ppm	
3	温度センサ	測定可能範囲	-	R.T.~800℃	-



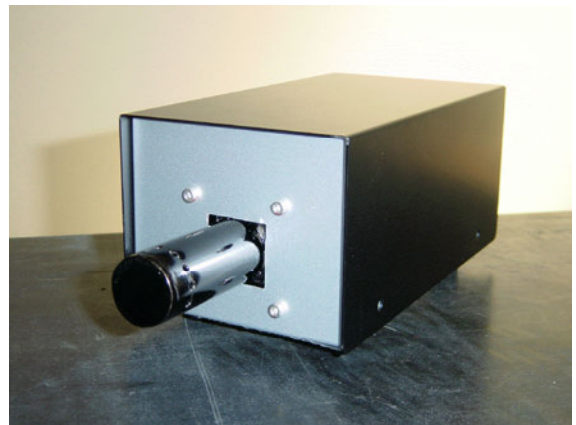
電子回路基板



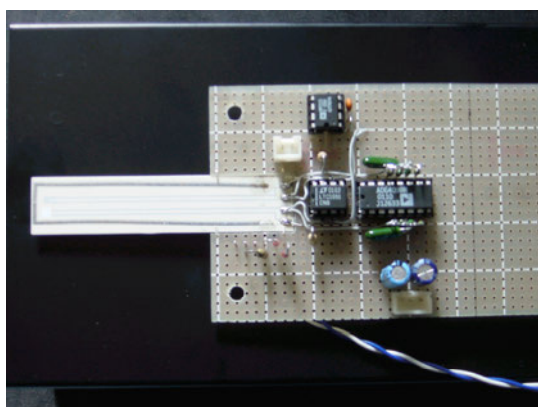
ハイブリッドセンサの筐体と内部基板



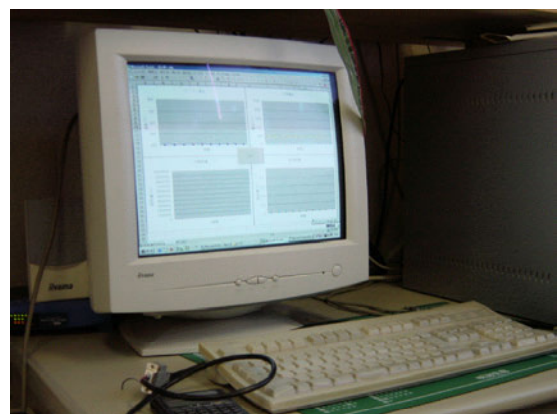
ハイブリッドセンサのセンサ部



ハイブリッドセンサ本体



センサ基板を装着した電子回路基板



測定画面

図6 ハイブリッドセンサの概要写真

## 5. まとめ

ZnO/SnO<sub>2</sub> 薄膜の作製プロセスの簡素化を目的として ZnO-SnO<sub>2</sub> 複合薄膜を作製し、そのセンサ特性の評価を行った。その結果、ZnO-SnO<sub>2</sub> 複合センサ薄膜はガス選択性については、ZnO 添加量が多くなるほど高い CO 選択性を示し、ZnO/SnO<sub>2</sub> ヘテロ積層薄膜とほぼ同等の性能を有することが明らかになった。しかしながら、CO ガスに対する感度に関しては、操作温度が高くなるほどセンサ感度が低下することが明らかになった。低温においては、NO、NO<sub>2</sub> ガスの影響がかなり大きいいため、CO ガスの正確な測定は困難なことが予想される。したがって、NO<sub>x</sub> 共存下で使用する場合は、ZnO-SnO<sub>2</sub> 複合センサより、ZnO/SnO<sub>2</sub> ヘテロ積層センサの方が適していると考えられる。

また、大阪市立工業研究所、佐賀県窯業技術センターおよび共同研究参画企業の連携により、温度、NO<sub>x</sub> ガス、CO ガスを同時に測定可能なハイブリッドセンサの試作開発に成功した。

## 6. 今後の展望

現在のCOセンサ市場は、およそ300万個/年と報告されている<sup>9)</sup>。今後、環境対策や規制が強化されることは十分に予想され、その市場は自動車用途（排ガス制御、オートダンパー、など）や家庭用ガス漏れ警報機（プロパンガス用）などに加えて、環境測定用途等ますます拡大すると考えられる。

また、今後急速な普及が見込まれる定置型燃料電池においても、ガス改質時に発生する CO ガス検知用として各家庭や水素ステーションへの CO センサの設置が予想され、大きな市場として期待される。

## 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) 環境庁ホームページ，大気汚染に係る環境基準 <http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>
- 3) 山口喬ほか，“エレクトロセラミックス”：技報堂出版 p.194-211(1984)。
- 4) 加納剛ほか，“レア・アース —その物性と応用—”：技報堂出版 p.269-278(1991)。
- 5) M.Shoyama et al., Chemical Sensors, Vol.17, Spl.B, p.10-12(2001)。
- 6) M.Shoyama et al., Sens. and Actuators, B, Vol.93, p585-589(2003)。
- 7) M.Shoyama et al., Electrochemistry, Vol.71 p.423-426(2003)。
- 8) 庄山昌志ほか，セラミックス, Vol.38, p.426-429(2003)
- 9) 21 世紀に向かって進むセキュリティ関連市場の将来展望，富士経済 2000 年版

