

転写印刷法による集積型センサの製造技術に関する研究

(平成 12 年度 地域ものづくり対策事業 中小企業技術開発産学官連携促進事業)

川原 昭彦

本年度は NOx センサのガス感度特性の向上を目指し、センサ基板上に多孔質層、電極層及び感ガス体層を積層させてガスの透過・拡散が良好となる積層構造を有する高感度センサの作製を検討した。センサ素子は転写印刷を用いて 1 回の焼成によりアルミナ基板の上に 56.2% の気孔率を有するアルミナ多孔質層、無鉛フリットを添加した白金電極層及び酸化スズ層をそれぞれ均一に製膜することができた。作製したセンサは例えば 88ppm の NO₂ ガスに対して 300 の雰囲気下で 186 の高感度を示し、多孔質層を配置しない同センサと比較して約 5 倍の感度を得ることができた。

1. はじめに

本研究は焼却施設、焼成炉、溶融炉、自動車の排ガスなど燃焼システムからの CO, NOx 等の有毒ガスの排出を制御するために、その燃焼状況(ガス濃度、温度)や排出ガスのモニタリングが行える多機能センサ(ハイブリッドセンサ)を低コストで創製することを目的とした事業であり、3 公設試(大阪市、三重県、佐賀県)を中心とした産学官連携の共同研究(平成 12~14 年度)である。事業全体としては『環境用セラミックスセンサの低コスト製造技術の開発』というテーマを掲げ、個別に大阪市立工業研究所は温度センサ、三重県科学技術振興センターは CO センサ、佐賀県窯業技術センターは NOx センサについての研究開発をそれぞれ分担し、最終的にはこれらのセンサを一つに集積したハイブリッドセンサを作製する。特にセンサ素子作製方法では転写印刷技術を用いることでその高機能化と低コスト化を図ることを検討する。現在の半導体 NOx センサの研究状況は、材料、粒子サイズ、膜厚等の制御あるいは貴金属増感剤の添加といった手法で検討及び一部応用がなされているが、高感度化、ガス応答特性や選択性など、総合的な観点から見ると、未だ確立されたものはないというのが現状である。このような中、当センターでは数年前よりセンサ素子の設計もまたガス感度特

性の向上に大きく寄与する因子の一つと考え、陶磁器産業の転写印刷技術を用いたヘテロ積層型半導体厚膜センサを試作し、厚膜中の導電パス(抵抗値支配領域)でのガス透過・拡散がガス応答特性に及ぼす影響¹⁾など幾つかの基礎的データを集積している。一方、一般的な厚膜型半導体ガスセンサは、あらかじめ電極が印刷されている緻密質基板上に感ガス材料を製膜するケースが多いことを考えると、この場合の導電パス領域へのガス透過拡散性は十分であると言えない。そこで、本事業(平成 12 年度)では、導電パス中のガス透過・拡散をスムーズにするためにガスセンサ基板の一部表面を多孔質化することを検討し、それらが NOx ガス応答特性に及ぼす影響を調べた。また素子作製においてはできるだけ転写印刷による積層を行い、焼成工程の削減による低コスト化についても併せて検討した。

2. 実験方法

基板の多孔質化の手段としては、転写印刷法により基板と感ガス体の間に多孔質層を形成させる方法を検討した。多孔質層にアルミナを骨材とした多孔体を用い、この多孔質層を含め、電極層、感ガス体層を 800 の 1 回焼成で得ることを検討しながら各々の転写紙を作製した。多

孔質層転写紙はアルミナ粉末(住友化学工業(株)製 AES-21)と無鉛フリット粉末(有エクスセル製 EXA040)及び印刷用オイル(デグサジャパン(株)製 OS-4530)を均一混合したペーストをスクリーン印刷することで作製した。電極層転写紙は無鉛フリット4.8mass%添加の白金(Pt)ペースト(大研化学工業(株)製 Pt-800M)を楕形(1対)パターンにスクリーン印刷することで作製した。また、感ガス体層には SnO₂ の転写紙²⁻³⁾を用いた。センサ素子は、緻密アルミナ基板の上に多孔質層、電極層、SnO₂ 層の順に積層印刷し、乾燥後、800 °C で2時間焼成することで得た。センサ特性の評価は、まず 300 ~ 600 °C で空気中(100ml/min)の素子抵抗値を測定後、771ppm の NO あるいは 88ppm の NO₂ ガスに切り替え、その時の抵抗値変化を測定することによって行った。ガス感度は空気中の素子抵抗値(R_{air})と NO_x ガス中の抵抗値(R_{NO_x})との比(R_{NO_x}/R_{air})として定義した。

3. 結果と考察

まず、最終的に1回焼成で得ることを目的としたセンサ素子の転写紙積層モデルを図1に示す。通常印刷による厚膜タイプのセンサ素子は、基

板の上に電極を焼付け後に感ガス層を印刷、焼成するという2回焼成が必要であるが、今回、800 °C での1回焼成を検討するために各層にフリットを混入することでその焼成温度を制御した。まずアルミナ多孔質層の形成においては転写紙作製時のアルミナ粉末と無鉛フリット粉末の混合比を検討した。無鉛フリットの添加量は10~50mass%とした。図2に800 °C 焼成後のアルミナ多孔体の気孔率とフリット添加量の関係を示す。添加量が20mass%以下では60%以上の高气孔率であったが、作製された厚膜の基板への密着力及び膜強度は非常に弱く、この上にSnO₂膜を製膜することはできなかった。また、40mass%以上の添加ではフリットの融着により気孔率の低下と焼成収縮が大きくなるため、適当な多孔質層を得ることができなかった。そこで、本実験では無鉛フリットを30mass%添加したアルミナ転写紙を用いた。図3にアルミナ多孔質層を有するセンサ素子の断面を示す。緻密アルミナ基板の上に厚さ約10µmのアルミナ多孔質層及びその上部に約10µmのSnO₂層が積層されているのが分かる。なお、多孔質層の気孔率は56.2%で平均細孔直径は1.3µmであった。また、その中間層に位置する電極層の形成において

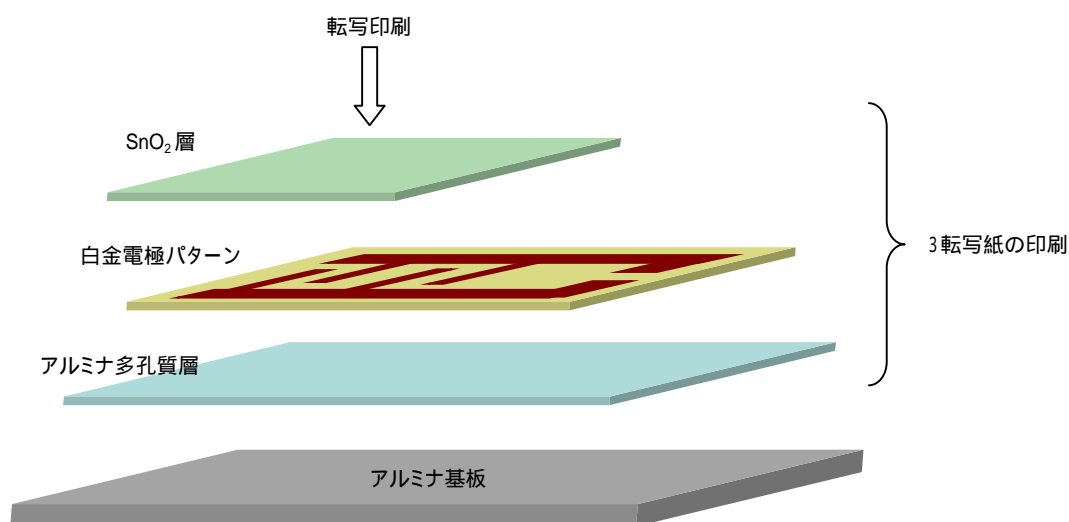


図1 800 °C の1回焼成で得られるセンサ素子の転写紙積層モデル

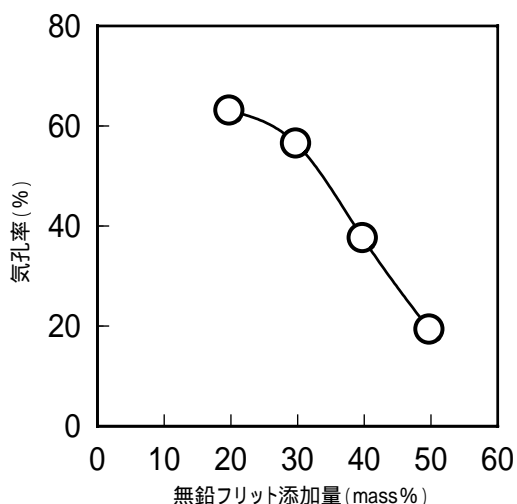


図2 無鉛フリットの添加量に対するアルミナ層(800℃焼成)の気孔率変化

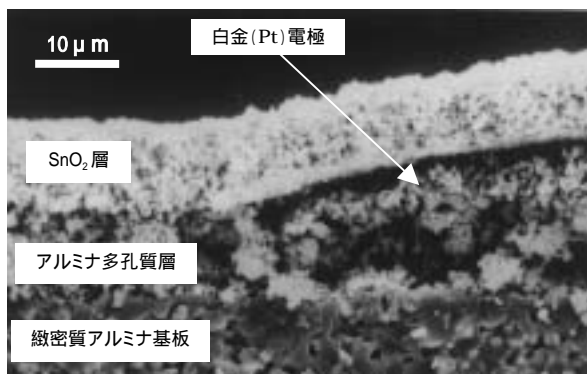


図3 アルミナ多孔質層を用いたセンサ素子断面図(800℃×2hr焼成)

は、白金ペーストのみを用いた転写紙を用いると焼成後のアルミナ多孔質層への密着が悪く膜が剥離したため、本実験では 800～900℃前後で熔融する無鉛フリット含有の白金ペーストを用いた。その結果、多孔質層、電極層、SnO₂厚膜の転写印刷積層体の同時焼成(800℃)が可能となり、剥離のない良好なセンサ素子を得ることができた。次に作製した SnO₂ 厚膜センサの 771ppm NO 及び 88ppm NO₂ に対するガス感度の温度依存性について調べた。この場合、緻密質基板を用いた従来型のセンサも同様に作製し併せて比較を行った。結果を図4及び図5に示す。図から分かるように NO に対しては多孔質基板センサの方が全作動温度域で高感度となっ

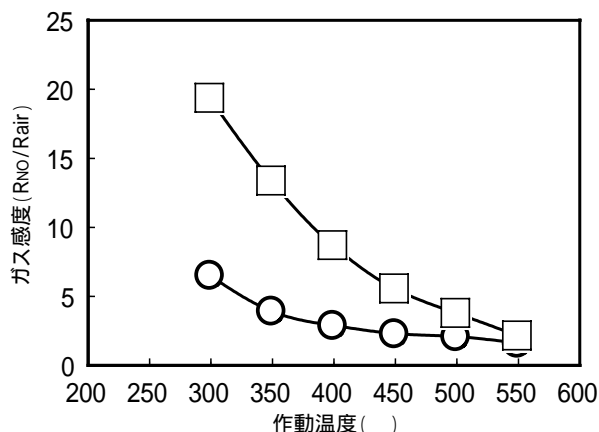


図4 SnO₂厚膜センサの 771ppm NO に対するガス感度 (○:緻密質基板、□:アルミナ多孔質基板)

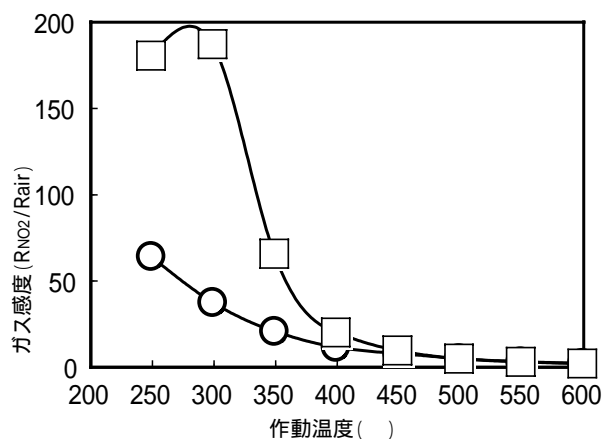


図5 SnO₂厚膜センサの 88ppm NO₂ に対するガス感度 (○:緻密質基板、□:アルミナ多孔質基板)

おり、例えば 300℃では感度が 19.3 の最大値を示した。また NO₂ に対しても同じく多孔質基板センサの方が良好な結果であり、特に中低温(250～400℃)域でその違いは顕著に表れている。中でも 300℃でのガス感度は 186 という非常に高い値を示しており、緻密質基板センサの約 5 倍という高感度であった。

このように緻密質基板上に直接作製したセンサ素子よりも多孔質層を介して形成したセンサ素子の方が良好なガス感度特性を示したが、これはガスの透過拡散の違いによるものと思われる。図6に、緻密質基板及び多孔質層基板を用いた厚膜型センサにおけるガスの透過拡散の様子を模式的に示す。緻密質基板の場合、導

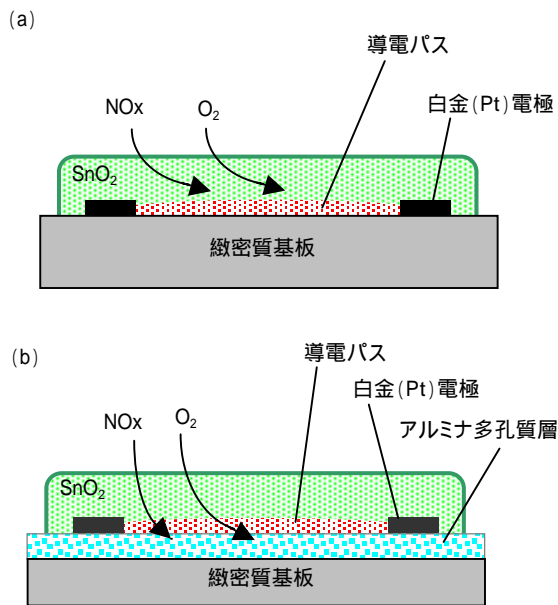


図6 センサ素子におけるガス透過の違い(a)緻密質基板
(b)多孔質基板

電パスは基板に沿った最下部にあるため、素子表面からこの領域へのガスの透過拡散は必ずしもスムーズではないと考えられ、導電パス領域でのガスの酸化反応及び吸脱着は十分とは言えない。これに対して、多孔質層基板の場合は、導電パス領域の上下に多孔質層があるため、ガスの流動性は相対的にスムーズであると考えられ、その結果、ガスの酸化反応の促進及び吸脱着が活発に行われ、これがガス感度や応答回復特性の向上として現れたものと思われる。

4.まとめ

今年度はNOx センサのガス感度向上の1手段として多孔質基板を検討し、それらがガス透過・拡散の点から非常に有効な手段であることを確認することができた。しかしながらガス感度特性を向上させる因子としては、この他にも幾つも考えられ、引き続き様々な検討を行う必要がある。例えば今回は SnO₂ のみの検討であったが、NOx センサの材料そのものについても再度見直しをする必要があり、素子の構造設計を含めて

更なるガス感度特性の向上を目指す予定である。また、共同研究機関である大阪市立工業研究所及び三重県科学技術振興センターが研究開発を行っている温度センサ及び CO センサとの集積化に向けての各種センサ作製条件の擦り合わせや半導体ガスセンサに不可欠なヒーターについての検討も必要となる。今後はこれらの条件を総合的に検討し制御することでの高機能性の NOx センサ素子設計を目指したい。

(参考文献)

- 1) A. Kawahara, H. Katsuki, M. Egashira, Chemical Sensors, **14**, Supplement B, 105-108 (1998).
- 2) A. Kawahara, H. Katsuki, M. Egashira, key Engineering Materials , **159-160**, 175-180 (1999).
- 3) 川原昭彦、平成9年度業務報告書、佐賀県窯業技術センター、p108-112.