

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 13 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

NOx センサのガス感度特性の向上を目指し、センサ材料の選択、積層構造の検討および素子基板上でヒーターの設計を行った。センサ材料はガス感度や応答速度などの総合評価として ZnO 系を選択し、厚膜の構造としては ZnO 膜の上層に ZnO-WO₃ の膜を積層したヘテロ積層型センサ (ZnO-WO₃/ZnO) が良好であることを見出した。作製したセンサは 81ppm の NO₂ ガスに対して 300°C の雰囲気下で 39.9 の高感度を示し、また NOx と比較して CO ガスに対する応答感度が小さく、10~800ppm の範囲で良好な NOx 測定が可能であることを確認した。センサの作動雰囲気を制御する集積型センサ用ヒーターについては材料を白金 (Pt) とした蛇行型パターンを採用することで基板上での温度分布が均一で 436°C まで昇温可能な良好なヒーターを作製することができた。

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集積型センサ (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。半導体タイプの 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、ガスの感度、応答特性、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。本事業の中では平成 12 年度において、導電パス中のガス透過・拡散をスムーズにすることを目的とし、ガスセンサ基板の一部表面を多孔質化することによるガス応答特性の変化やセンサ素子作製における転写印刷の応用について一部検討を試みた²⁾。本年度は、NOx センサ高感度化のための材料選択と厚膜構造設計の検討、ならびに集積型センサにおいて最適作動温度を制御するためのヒーターの検討を行った。

2. 実験方法

センサの材料としては、半導体ガスセンサの材料として一般的によく用いられている ZnO, SnO₂, In₂O₃, WO₃ を検討した。最初の 3 つの粉末はそれぞれ Zn(NO₃)₂, SnCl₄, InCl₃ 水溶液の加水分解より、また WO₃ はタングステン酸アンモニウムを用いたシュウ酸エタノール法により得られた粉末を空气中 500°C で 5 時間仮焼して得た。一部の SnO₂ と In₂O₃ 粉末は貴金属で 0.5wt% 添加となるように調製した塩化金及び塩化白金溶液に浸漬し、乾燥した粉末を用いた。また ZnO-WO₃, SnO₂-WO₃,

In₂O₃-WO₃の混合粉末は各粉末を1:1の重量比で混合した粉末を用いた。このようにして得られた粉末とプリンティングオイル(重量比=1:2)は3本ローラーミル及びハイブリッドミキサーにて均一なペーストとし、このペーストをスピニング(スピンスピード:1000~4000rpm)により直径50mmφの転写台紙上に製膜した。乾燥後、更にカバーコートを手塗りし乾燥することで各種センサ材料の転写紙を作製した。転写紙は、あらかじめ白金櫛型電極が印刷してあるアルミナ基板上に転写印刷法³⁾により厚膜を貼付け、800℃で2時間焼成することでセンサ素子とした。センサ特性の評価は、まずセンサ素子を管状炉(300~500℃)に設置し、空気中(100ml/min)の素子抵抗値を測定後、81ppmのNO₂ガスあるいは800ppmのNO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_{NOx})との比(R_{NOx}/R_{air})として定義した。集積型センサ用ヒーターは材料としてAg-PdあるいはPtペーストをアルミナ基板上にスクリーン印刷・焼付した各種パターンについて評価を行った。この場合、昇温特性はヒーターに直流電圧を0~18.3V印加し、その時の基板裏面温度を放射温度計(測定スポット径:2.5mmφ)を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 スピニングによる膜厚制御

転写紙は従来スクリーン印刷により作製していた³⁾が、本研究段階では少量多品種による実験を円滑に進める為にスピニングによる簡易作製を試みた。スピニングはコートする原料の粘性など幾つかの条件が重要となってくるが、今回は原料とプリンティングオイルの混合重量比を一定にした上で、コーティングのスピンスピードにより膜厚の制御を行った。ZnOペースト(粘性:2300Pa・s)を用いた転写台紙上へ

のスピニングでは1000回転以上で良好な製膜を得ることができ、更に高速回転による薄膜化の可能性も試みたが、原料が微粒粉末を含むペーストである為、均一な膜厚という点では4000rpmまでが製膜限界であることが分かった。結果として1000~4000rpmの回転速度で作製した転写紙を用いて、アルミナ基板上に印刷・焼成(800℃)することにより、膜厚が4~20μmのZnO厚膜を得ることができた。本実験では以降、3000rpmでスピニングした転写紙を用いることにした。

3.2 NO_x センサの開発

図1に作製した各種センサの81ppm NO₂に対するガス感度特性を示す。図から400~500℃の雰囲気下でWO₃ > ZnO > SnO₂ > In₂O₃の順に感度が大きいことが分かる。一般に半導体ガスセンサの材料の中でもWO₃はNO_xに対して非常に高い感度を示すことは以前よりよく知られており⁴⁾、本実験でもほぼ同等の結果を得ることができた。また、図2には同じく81ppm NO₂に対する400℃時の90%ガス応答回復特性を示す。これらの結果を見ると、NO₂に対するガス感度という点では図1に示すようにWO₃が非常に有望な材料ではあることは明確である。しかしながら、WO₃は材料そのものの基準抵抗値が比較的高い(>10⁹Ω)のために中低温域(400℃以下)での測定が不安定である

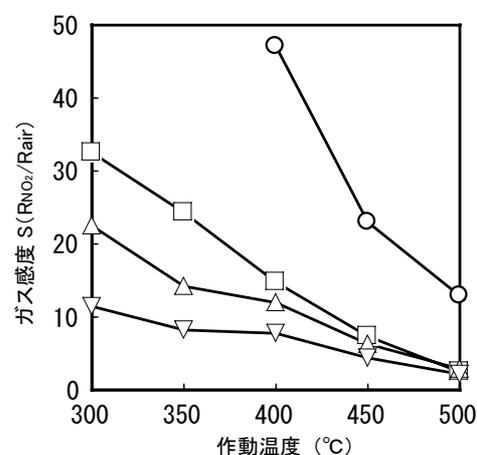


図1 WO₃(○), ZnO(□), SnO₂(△), In₂O₃(▽)単層の81ppm NO₂に対するガス感度

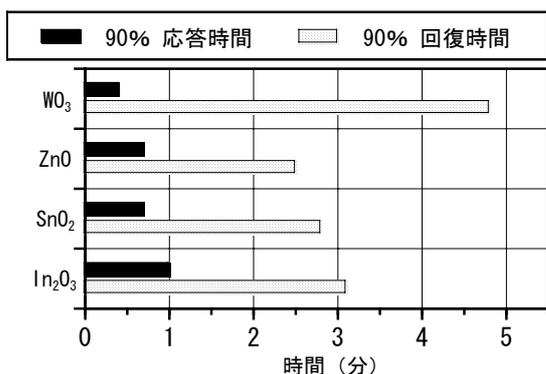


図2 WO₃, ZnO, SnO₂, In₂O₃ 単層の 81ppm NO₂ に対する 90%応答回復時間

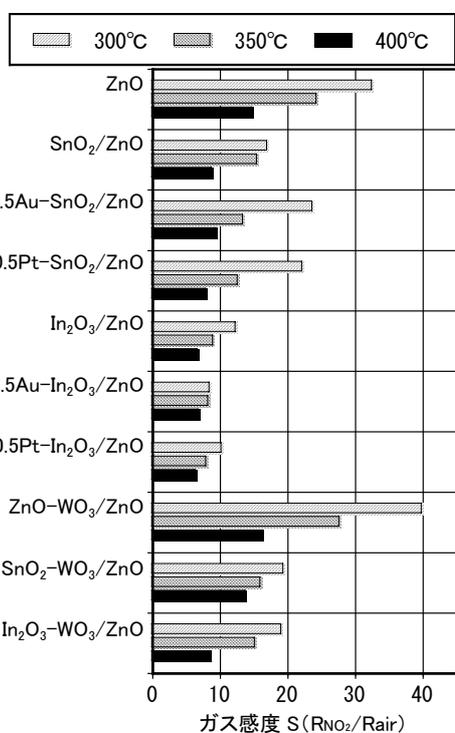


図3 ZnO系ヘテロセンサの 81ppm NO₂ に対する 300°C, 350°C, 400°Cでのガス感度

ということや、図2に見られるようにガスに対する回復速度が非常に遅いという点を考慮すると、必ずしも WO₃ が NO_x センサに最適な材料とは言えない。ガスセンサにおいては測定値の安定性やガスに対する応答回復の速度や再現性は非常に重要な因子の一つと考えられるため、したがって本研究では上記の実験結果を考慮した上で、比較的 NO_x 感度も良好で、抵抗値も 10⁶Ω 程度である ZnO に注目し、ZnO 単層及び ZnO を下層とした

ヘテロ積層型センサの NO_x ガス感度特性評価を検討した。図3に 300~400°Cにおける ZnO 単層および ZnO 系ヘテロセンサの 81ppm NO₂ に対するガス感度を示す。全体的には低温域側 (300°C) で高感度を示す傾向であったが、ヘテロ積層型においては上層に配置する材料の種類により様々なガス感度変化があることが分かった。ZnO 単層と比較した場合、上層に SnO₂ あるいは In₂O₃ 及びそれらに貴金属を添加したセンサは貴金属の添加の有無に関らず感度の向上は見られなかった。また SnO₂-WO₃, In₂O₃-WO₃ を積層したセンサも目立った向上は見られなかった。しかしながら、ZnO の上部に ZnO-WO₃ の混合層を積層したヘテロセンサ (ZnO-WO₃/ZnO) は全温度域で ZnO 単層より高感度を示した。これらのセンサは 800ppm NO に対しても同様の実験を行ったが、この場合もほぼ同じような結果が得られた。特に 300°C における NO₂ 及び NO に対するガス感度はそれぞれ 39.9 及び 21.6 であり、本実験での最高感度を示した。図4に ZnO-WO₃/ZnO の SEM 断面写真及び各層の表面構造写真を示す。上下層とも各 5μm でトータル約 10μm の厚膜が均一に積層している様子がわかる。また断面写真ではよく分からないが、表面構造写真では上下層ともに柱状の ZnO 結晶が積層面と平行に混在している様子が確認できる。一般にガス感度の向上には材料そのものの吸着活性、比表面積、積層によるフィルター効果など幾つかの因子が考えられるが、今回の ZnO-WO₃/ZnO が良好なガス感度特性を示した理由としては、明確ではないが以下のことが考えられる。まず ZnO 及び ZnO-WO₃ 層に混在する一部の柱状結晶の存在が厚膜中に大きな気孔を形成することでヘテロセンサ内部への NO_x のガス拡散効果を高めたことと、加えて NO_x に対してもともと感度特性が高い WO₃ が上層部に存在することである。その結果、ZnO-WO₃/ZnO センサの導電パス (抵抗値支配領域) 中ではガスの透過・拡散および吸脱着反応がスムーズに行われ、

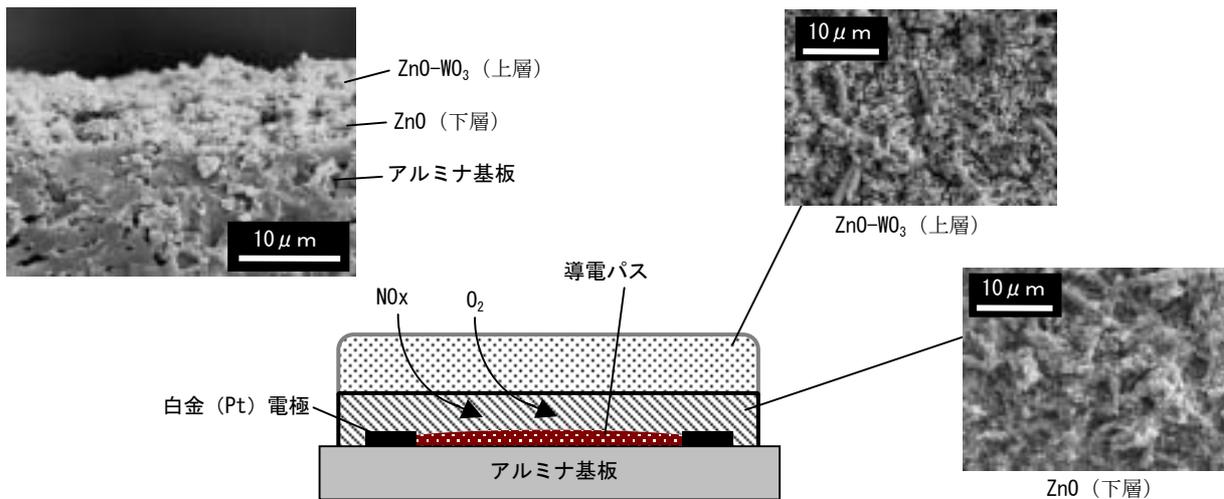


図4 ZnO-WO₃/ZnOの積層モデルとSEM断面写真(左上)及び上下各層の表面微構

総合的にこのような高感度を得られたものと思われる。また図5には ZnO-WO₃/ZnO の NO_x ガス感度に対するガス濃度依存性を示すが、10～800ppm の範囲で双方の対数値がほぼ直線関係になるという良好な結果を得た。更にこのセンサは CO ガスに対しては応答が少ない (NO_x 感度に比較して) ため、排ガス中などの混合ガス中において CO に対する NO_x のガス選択性があることも確認できた。

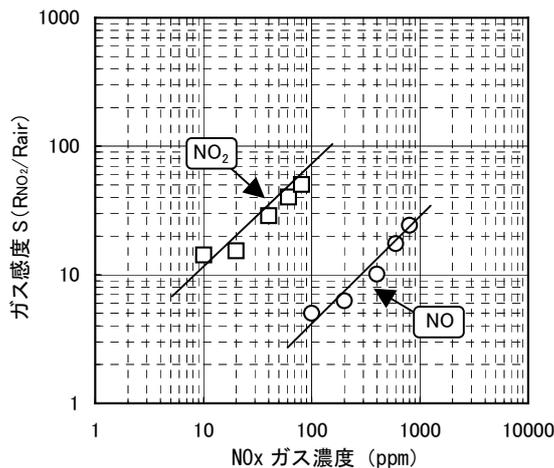


図5 ZnO-WO₃/ZnOの 300°CにおけるNO_xガス濃度とガス感度の関係

3.3 集積型センサ用ヒーターの開発

ガスがセンサ材料表面で効率よく反応するためには適度な高温で動作させる必要がある。

これまでのセンサ特性評価はセンサ素子を所定温度の電気炉の中に設置して実験・評価を行っていたが、本事業で目的とする集積型センサ (温度センサ、CO センサ、NO_x センサ) では小型化、携帯性を目指しているため、センサ素子基板はヒーターを兼ね備えたタイプを検討することになっている。そのため、今回センサ素子を 400°C 以上に加熱することが可能なヒーター材料及びパターンを検討し、その昇温特性の評価を行った。まずヒーター材料として銀-パラジウム (Ag-Pd) を用い波型のパターン (線幅 0.15～0.30mm、線長 46～86mm) をいくつか検討した。この中でテスト基板 (6×12×1) 上に線幅 0.15mm、線長 86mm (抵抗値: 58Ω) の波型パターンをスクリーン印刷・焼付したヒーターが 450°C 以上の昇温が可能であったため、このヒーターパターンを採用し、まずセンサ用のアルミナ基板片面上にセンサ部及びヒーター部が並行して配置した素子 (基板形状: 15×50×0.635) を検討した。しかし、このように形状が比較的大きな基板の場合、基板を通じた放熱が大きくなり、ヒーター部とガスセンサ部までの距離はわずか約 3mm 程度であるにもかかわらず、ヒーター面は 200°C 前後までしか昇温できなかった。そこで次に熱効率を考慮し、ガスセンサ部の基板裏面にヒーターパターンが配置

するよう両面印刷された基板を試作した。この時、基板長さは端子部の温度上昇を防ぐため 50mm から 70mm と長くしたが、配線パターンを両面印刷することで基板の横幅は 20mm から 15mm に縮小することができた。ヒーター材料は同じく銀-パラジウム (Ag-Pd) を用い、この波型パターン (パターンエリア : 6.4×4.0) の昇温特性を検討した。ヒーター抵抗値は 52.9Ω であり印加電圧 18.0V (DC) 時にヒーター基板裏面中心部で 428℃ までの昇温が確認できた。しかしながらヒーターパターンエリア内での温度分布が非常に大きく、基板裏側のセンサ印刷位置での各所の温度差は最大で 100℃ 以上もあった。このような点を改良するために、次に蛇行型パターン (パターンエリア : 9.0×5.1) のヒーターを試作した。また材料についても化学的安定性ということから、ヒーター材料を白金 (Pt) に変更した。この場合、ヒーターの抵抗値は 42.8Ω であり印加電圧 18.0V (DC) 時に 462℃ までの昇温が確認できた。印加電圧に対する昇温特性も良好で、ヒーターパターン中での温度分布も 30℃ 以下とかなり小さくなった。最終的には温度分布が更に小さくなるように再改良を加え、蛇行型改良パターンとして均一なヒーター面を得ることができたので、これを集積型センサ素子の基板として用いることとした。このヒーターの抵抗値は 45.0Ω であり印加電圧 18.0V (DC) 時に 436℃ までの昇温が確認でき、印加電圧に対

する昇温特性も良好であった。図 6 に集積型センサ用基板及びヒーター部の写真、及び図 7-8 にこのヒーターの昇温特性を示す。

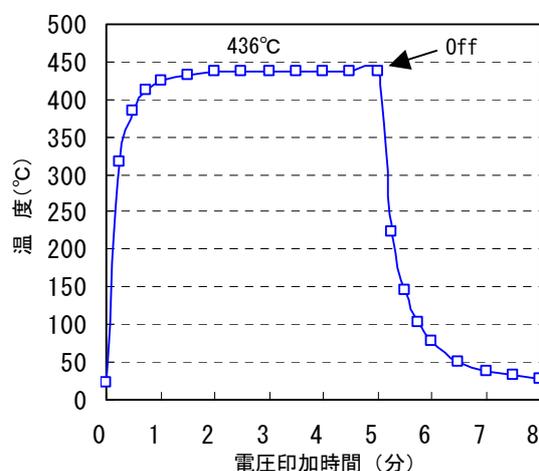


図 7 直流 18V 印加時のヒーターの昇温特性

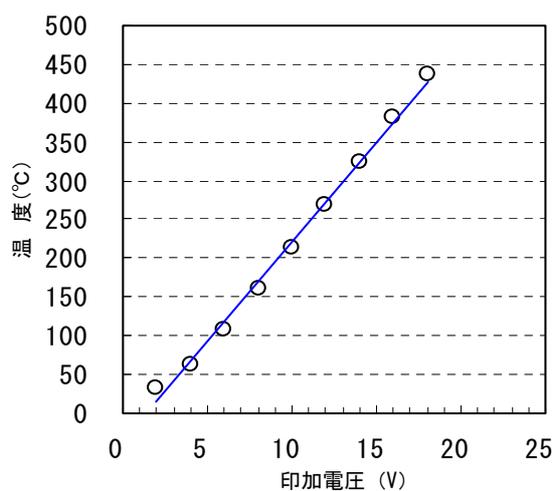


図 8 印加電圧に対するのヒーターの昇温特性

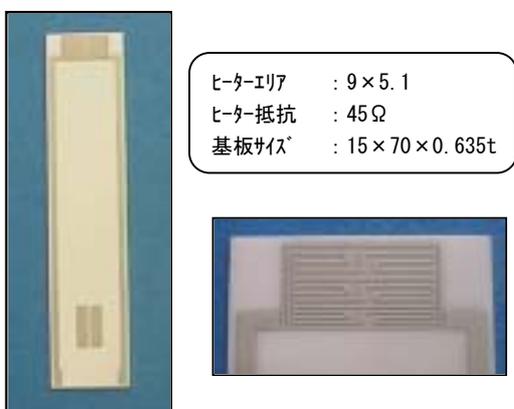


図 6 ヒーターが印刷された集積型センサ用基板 (左) とそのヒーター部 (右)

4. まとめ

本年度は NOx センサの材料選択、積層構造の検討および集積型センサ用ヒーターの設計を行った。実験の結果、ZnO 膜の上層に ZnO-WO₃ の膜をヘテロ積層したセンサ (ZnO-WO₃/ZnO) が総合的に良好であり、このセンサは 81ppm の NO₂ ガスに対して 300℃ の雰囲気下で 39.9 の高感度を示し、また NOx 感度に比較して CO ガスに対する応答が少なく、10~800ppm の範囲で良好な NOx 測定が可能であることがわかった。集積型センサの作動雰囲気を制御するヒーターについては材料を白

金 (Pt) とした蛇行型パターン of ヒーターを採用することで基板上での温度分布が均一で 436°Cまで昇温可能な良好なヒーターを作製することができた。今後は各共同研究機関で開発したセンサを集積したシステム装置の総合評価と本事業で開発した製造技術の普及を行う予定である。

(参考文献)

- 1) A. Kawahara, H. Katsuki, M. Egashira, *Chemical Sensors*, **14**, Supplement B, 105-108 (1998).
- 2) 川原昭彦、平成 12 年度業務報告書、佐賀県窯業技術センター, p109-112.
- 3) A. Kawahara, H. Katsuki, M. Egashira, *key Engineering Materials* , **159-160**, 175-180 (1999).
- 4) M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* , **1991**, 1611-1614 (1991).