

12) 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14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センサとCOセンサを1枚に配置したガスセンサ用転写紙と温度センサ転写紙を作製した。併せて400℃以上に昇温可能なヒーターと電極を施した専用のセンサ基板を作製した。作製した転写紙を専用センサ基板上に転写印刷して各温度で焼き付けて集積型のセンサ素子を作製し、この素子を電子回路と組み合わせた一つの装置として完成させ、各センサがモニタリング可能なハイブリッドセンサ装置を試作した。この装置は1～800ppmのNOxを測定することが可能であり、燃焼排ガスのNOxセンサとして十分に使用できるセンサであった。また、普及事業としてこれらの研究成果に関するテキストを作成して関係機関に配布し、佐賀、三重、大阪にて成果普及発表会をそれぞれ開催し、その技術普及を行った。

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した。特にセンサ素子作製方法では転写印刷技術を用いた集積技術により高機能化と低コスト化を図ることを検討した。本年度は、昨年度までの研究結果のまとめを行い、普及事業として成果普及発表会の開催と開発技術の普及を行った。

2. 結果と考察

2. 1 ガスセンサ用転写紙

NOxセンサの転写紙は開発段階ではスピンコートにより作製したが、最終的なNOxセンサとCO

センサを共有するガスセンサ用転写紙はパターン化された積層印刷が必要となるため、スクリーン印刷により作製することにした。NOxセンサの作製においてはZnO-WO₃とZnOの2種類の粉末を用いてペーストを調製したが、出来上がりの微細パターンを鮮明にするため、まず原料粉末のペースト調製条件を検討した。結果、粉末とプリンティングオイル(型番:4540)との最適混合比はそれぞれ10:4及び10:6であった。一方、三重県科学技術振興センターが開発したCOセンサはZnO/SnO₂(2層構造)であり、上下層ともその原料はゾル溶液であったため、この溶液をそのまま印刷原料として用いた。しかしながら、このゾル溶液は速乾性がなかったため積層印刷は各層印刷後に12～20時間自然乾燥させる必要があった。なお、スクリーンはステンレス製200メッシュを用いた。各センサの印刷パターンはハイブリッドセンサ基板上の櫛型電極に合わせた形状(各センササイズ:1mm×2mm)とし、台紙の上にZnO、ZnO-WO₃、Snゾル、Znゾル、カバーコート順にペーストを積層印刷してガスセンサ用転写紙を作製した。

2. 2 温度センサ用転写紙

大阪市立工業研究所が開発した温度センサは、

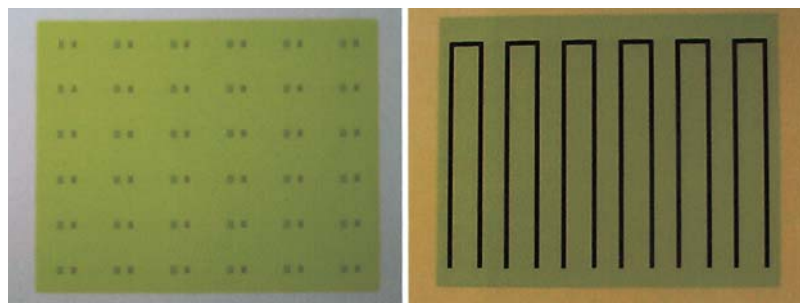


図1 ガスセンサ用転写紙（左）と温度センサ用転写紙（右）

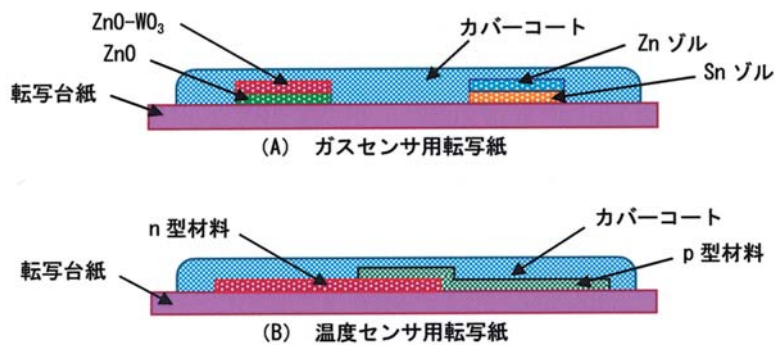


図2 センサ用転写紙の断面構造

ケイ化鉄 (FeSi_2) 系の p 型材料と n 型材料を用い、p - n 接合した先端部分の起電力を利用して温度を測定するタイプである。したがって、温度センサ用転写紙は、あらかじめ両材料（線幅：1 mm）の一部先端が積層（積層面積：2 mm × 1 mm）するように配置したパターンを作製した。また、電極特性を安定させるためには材料厚をできるだけ厚くした方がよいため、粉末とプリンティングオイル（型番：4540）の混合比は10：3.5とし、焼成後の膜厚が40 μm 程度になる温度センサ用転写紙を作製した。図1にガスセンサ用転写紙及び温度センサ用転写紙、図2にこれら転写紙の断面構造を示す。

2. 3 ハイブリッドセンサの装置試作及び総合評価

ハイブリッドセンサ素子は、まずヒーター及び電極が印刷された専用基板上に大阪市立工業研究所が開発した温度センサを転写印刷、焼成 (N_2 雰囲気中) 焼付した。次に三重県科学技術振興セ

ンターと当センターが開発したガスセンサを転写印刷し800 で焼成・焼付してハイブリッドセンサ素子を得た。図3に作製したハイブリッドセンサ素子及びセンサ部の拡大図を示す。なお、温度センサはガスセンサ作動温度の温度補償用として用いた。このようにして3公設研究機関で作製されたハイブリッドセンサ素子は電子回路を組み込んだ一つの装置として完成させる為に㈱クリエイト寿づか（三重県）の協力のもと、試作装置を作製した。センサ装置外観とその内部を図4に示す。この試作装置はセンサのデータをRS-232CケーブルにてPCと接続し、センサの抵抗値（ガス感度、ガス濃度）、基板温度をパソコン上でモニタリングできるように設計したものである。ハイブリッドセンサの作動温度はNOxセンサとCOセンサの特性を相互検討した結果、400 に決定し、その時の印加電圧はDC17.0Vとした。また、ガス感度特性はセンサ材料の形状や電極の形状、作動温度でも変化するため、最終確認として本装置におけるNOxセンサ特性をハイブリッドセンサ特性評価装

表面(センサ部) 裏面(ヒーター)

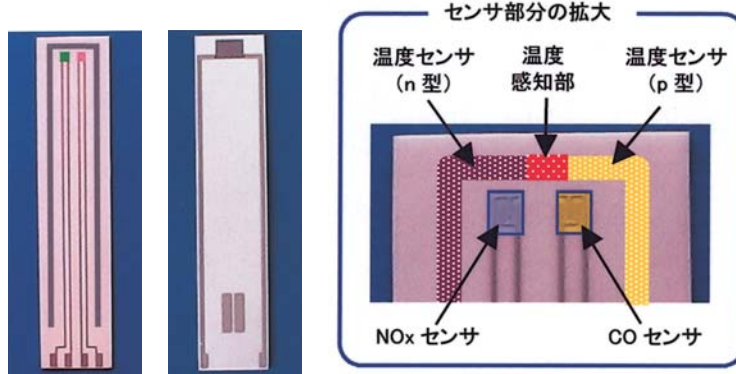


図3 ハイブリッドセンサ素子外観 (左) 及びセンサ部の拡大 (右)

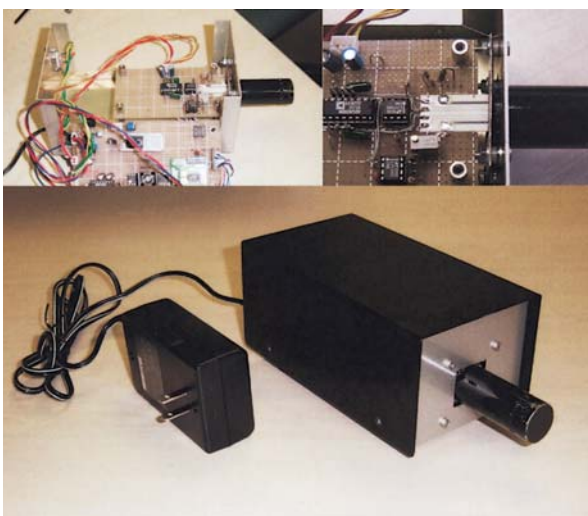


図4 ハイブリッドセンサの外観 (下) と内部の基板取り付け部分 (上)

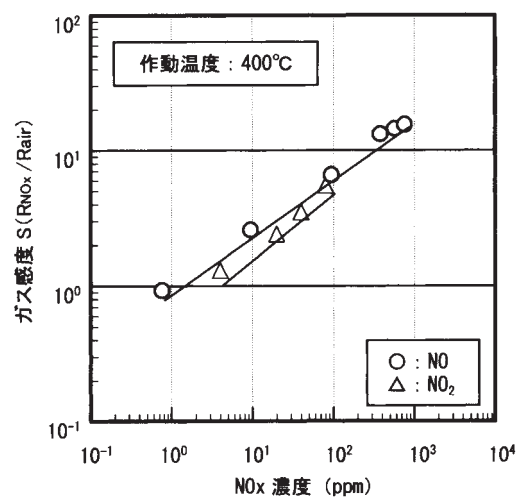


図5 ハイブリッドセンサにおけるNOx感度のガス濃度依存性

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	NOxセンサ	NO 100ppmの抵抗値	$R_s(\text{NO } 100)$	8.0 k ~ 9.0k Ω	400°C
		ガス感度比	$R(\text{NOx } 100)/R(\text{air})$	6.0以上	
		CO選択性	$S(\text{NOx } 100)/S(\text{CO } 100)$	6.0以上	
		測定可能範囲	—	1 ~ 800ppm	
2	COセンサ	CO 100ppmの抵抗値	$R_s(\text{CO } 100)$	1.0k ~ 2.0k Ω	400°C
		ガス感度比	$R(\text{air})/R(\text{CO } 100)$	10.0以上	
		NOx選択性	$S(\text{CO } 100)/S(\text{NOx } 100)$	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°C	—

置にて測定した。NOx感度のガス濃度依存性を図5に示す。NO及びNO₂のガス感度ともガス濃度に対して直線的な関係を示すことが確認でき、特にNOは、1 ~ 800ppmの広範囲の測定が可能であることが分かった。これは、環境省が定めている

工場及び事業場から排出されるNOxの排出基準濃度¹⁾(新設: 60 ~ 400ppm、既設: 130 ~ 600ppm)をカバーしており、燃焼排出用のNOxセンサとして十分に使用できることを確認した。

最後に、この装置のセンサ仕様を表1に示す。

表に示すように、NOx濃度、CO濃度、基板温度を同時に測定可能な高性能の集積型センサを作製することができた。なお、本装置におけるCOセンサ及び温度センサの詳細な特性については、本事業の成果普及発表会テキスト²⁾を参考されたい。

3. 普及事業の遂行

本事業の普及事業の一環として平成15年2月6日に佐賀県窯業技術センターにて成果普及発表会を開催し、地元企業をはじめ関係機関に広く開発技術の普及を行った。当日の参加者は46名であり、共同研究を行った大阪市立工業研究所、三重県科学技術振興センター及び当センターから開発した技術がそれぞれ発表され、活発な意見交換がなされた。会場では本事業で試作したハイブリッドセンサ装置及び各種転写紙などのサンプルも展示し、その紹介を行った。同発表会は三重県ばんこの里

会館（四日市市：平成15年2月27日）、大阪市立工業研究所（大阪市：平成15年3月7日）でもそれぞれ開催し、技術紹介を行った。図6に佐賀会場での発表会の様子を示す。

4. まとめ

今後は、本事業の成果を更に普及させるために関連の技術指導を行い、関連技術の製品化を目指す。

(参考文献)

1) 大気汚染防止法の概要（環境省）

<http://www.env.go.jp/air/osen/law/t-kisei1.html>

2) 平成14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 『環境用セラミックセンサの低コスト製造技術の開発』成果普及発表会テキスト（2003）。

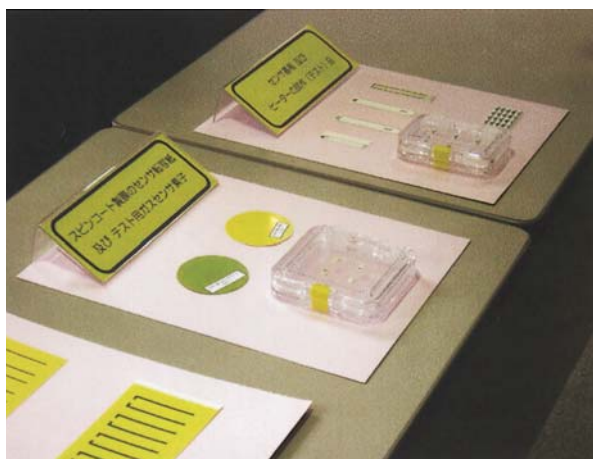


図6 成果普及発表会（佐賀会場）の様子