

ガス選択性を有する小型高感度ガスセンサの開発

川原 昭彦

ガスセンサの研究分野は感ガス材料そのものの研究に加え、電極などの周辺部品の改良検討による特性向上が注目されていることが分かった。その中で、印刷法などの従来技術を応用した電極構造設計による特性向上の可能性を検討した。

1. はじめに

ガスセンサは安全で快適な社会生活の維持のため、各種用途に応じた様々な製品が実用化されている。また、複雑化する現在の生活環境に対しても、ガス感度、ガス選択性、小型化、長期安定性など、更なる研究ニーズが求められており、これらの特性向上を目的とした研究アプローチ手段も様々である。近年のガスセンサの特性向上における興味深い手段として、ギャップサイズなどの電極構造設計によりガスの高感度化を検討した報告がなされている¹⁻²⁾。これは、ギャップサイズが小さくなりギャップ間の感ガス体粒子数が少なくなることで、センサ抵抗値に占める粒界面部の割合が多くなり、その結果センサ応答の向上を期待するものである。当センターでは、以前に転写印刷法を用いて感ガス体厚膜の構造設計によるガス感度向上に関する研究を行ったことがある³⁻⁴⁾が、上記のような電極構造による特性向上のアプローチは非常に興味深いため、ガス感度の向上を目的として転写印刷法の特徴を生かした電極構造設計を試みた。従来の電極ギャップは、基板に平面印刷する電極パターンにより制御するものであったが、今回は電極で感ガス体層を上下に挟む構造（サンドイッチ構造）を転写印刷法で構築することで、より短いギャップサイズを容易に得ることができるのではないかと考えた。すなわち、これまでの電極ギャップサイズの制御は基板上に電極のマイクロパターンを印刷し、その上部に感ガス体を積層する構造であるのに対して、電極材料を含めた厚膜のサンドイッチ構造は、「ギャップサイズ＝感ガス体の膜厚」となり、各種の厚膜を積層印刷するだけで容易に数10 μmのギャップを得ることが可能であるということである。

2. 実験方法

センサの材料としては、半導体材料として一般によく用いられている In_2O_3 を用いた。 InCl_3 水溶液の加水分解により得られた粉末を空气中5時間仮焼して調製した。センサ素子基板は、一部白金電極が印刷してあるアルミナ基板を用いた。 In_2O_3 粉末はプリンティングオイルと混合しペーストとし、また一部白金電極は、市販ペーストをそのまま使い、転写印刷法により製膜し、800 で2時間焼成することでセンサ素子とした。なお、サンドイッチ型電極のセンサ素子は、上部Pt電極がベタ刷りのものと櫛形（4本）のものを作製した。センサ特性は管状炉（400）に設置し、空气中（100ml/min）と81ppmの NO_2 ガスの切替によりその抵抗値比（ RNO_2/Rair ）より評価を行った。

3. 結果と考察

今回検討したサンドイッチ型電極構造のセンサ素子断面（モデル）を図1に示す。また図2には従来の一般的な印刷型センサの断面構造を示す。



図1 サンドイッチ型電極構造のセンサ素子（モデル）

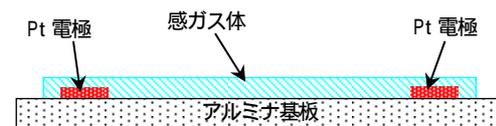


図2 電極付基板を用いた従来の一般的なセンサ素子構造

図2に示す従来の印刷型センサにおける一般的な電極幅は、数10～数100ミクロン程度が主流であっ

たのに対し、サンドイッチ型電極構造センサ素子(図1)は感ガス体の膜厚そのものとなり、今回の場合、その電極間距離は約10 μ mであった。また、上部電極は被検ガスの透過効率を考慮して、その形状をベタ刷りと櫛型の2種を作製した。素子の断面はセンサ素子A、Bとも基本的に同じ構造(図1)である。今回の試作では上部電極が、多孔質(感ガス体)上への積層印刷であるため界面の密着性が心配されたが、最終的に図3のような感ガス体層上面を電極でほとんど覆ったベタ刷りタイプ(センサ素子A)と、図3のように上面電極を4本の櫛型タイプにしたもの(センサ素子B)を作製することができた。

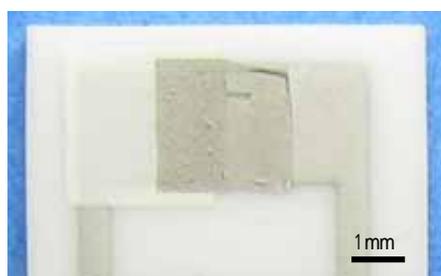


図3 上部電極がベタ刷りタイプ(センサ素子A)

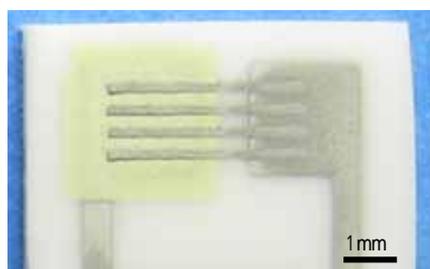


図4 上部電極が櫛型タイプ(センサ素子B)

なお、電極転写印刷表面及び印刷境界面一部に僅かな剥離が見られたが、導電性には全く影響はなかった。次に各センサのNO₂に対するガス感度測定結果を表1に示す。今回作製したサンドイッチ型構造のセンサA及びセンサBの空気中での抵抗値は、それぞれ3.01 $\times 10^4$ (Ω)、2.56 $\times 10^4$ (Ω)であり、またガス感度は1.4及び1.7であった。双方ともガス切替時の反応速度は、比較的早い時間で応答($S_{90\%}$ =30sec)しており、良好な結果を得ることができた。ベタ刷りと櫛型の違いでは、櫛型の方が少し高い値を得ることができた。これは、上部電極を櫛型にすることにより、ガスが上部から上下電極間内に拡散する量が増加し、感ガス材料へのガス吸脱着が円滑

に行われたためと考えられる。

表1 各センサのNO₂に対するガス感度特性

タイプ	電極の配置構造	ガス感度
センサ素子A	サンドイッチ型(ベタ刷)	1.4
センサ素子B	サンドイッチ型(4本櫛)	1.7

なお、今回得られたデータは、以前測定した8対櫛型電極の従来型(図2の構造)センサのガス感度($S=8.0$)には及ばなかったが、これは多孔質である感ガス体上部に転写印刷することで発生した微小なクラックや電極膜の剥離、あるいは被検ガスの透過効率などが大きく影響しているものと思われる。

4. まとめ

今回の試作による実験は、従来型センサとの完全なデータ比較はできなかったが、センサとしての良好な結果を得ることができたことで、今後の電極ギャップサイズを制御する有効な手段の一つであることが確認できた。ただし、感ガス体である多孔質層上への印刷技術の改良や被検ガス拡散効率を考慮したセンサ形状の設計が今後の重要な課題であることがわかった。

参考文献

- 1) J. Tamaki, Chemical Sensors Vol.22, Supplement B p118-120 (2006)
- 2) J. Tamaki, J. Niimi, S. Ogura, S. Konishi, Sensors and Actuators B, 117, 353-358 (2006)
- 3) A. Kawahara, Key Engineering Materials Vols. 159-160 p175-180(1999)
- 4) 佐賀県窯業技術センター 平成14年度業務報告書, p117-120 (2002)