

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・志波 雄三

ガスセンサ特性向上の手段として感ガス体層の上下を電極で挟むセンサ素子構造を提案し、その積層膜の製造方法について検討した。センサ材料の厚膜上に電極を積層印刷する場合、軟弱多孔質層が印刷基板となるため通常の印刷とは異なる製造条件が必要となる。今回の研究では電極の積層印刷法としてスクリーン印刷と転写印刷を試み、各印刷条件やペースト調製の違いによる製膜状態の基礎的变化を検討した。

1. はじめに

ガスセンサは、我々の安全かつ快適な社会生活の維持や複雑化する大気環境問題の指針となるデータ測定として用いられ、更なる高感度化が求められている。中でも半導体ガスセンサはセンサ材料表面におけるガスの吸脱着による抵抗値変化を捉えるものであり小型化が可能な簡易型センサの一つである。一般に厚膜型のセンサ素子構造は櫛型電極が印刷された基板上に半導体材料を積層したタイプが多く、その製膜方法は塗布法やスクリーン印刷法などがよく用いられている。またガス感度向上を目的とした研究は、感ガス体材料そのものやその調製方法に関して多くの報告があるが、近年では電極の形状やギャップサイズ制御などの電極構造設計も高感度化に有効な手段であることが分かってきた¹⁾。その1つにフォトリソグラフィやFIBなどでマイクロギャップを有する電極パターンを作製して用いることで高感度化を得るものがある。このような電極ギャップサイズの微小制御は精密さを要する特殊な作製方法であるが、例えば感ガス体厚膜を上下電極で挟んだ積層構造を従来の印刷技術(スクリーン印刷、転写印刷²⁾)で作製できれば、容易に数十 μm 程度の電極ギャップを得ることができ、センサの高感度化が期待できるはずである³⁾。しかしながら、感ガス体層はガス透過性とできるだけ大きな表面積を確保するために仮焼(600~800)することで製膜された多孔質の軟弱層であり、印刷基板強度の面で幾つかの問題が生じると予想される。そこで今回は、高感度ガスセンサの作製手段として感ガス体の上層部に電極層を積層印刷することを提案し、その印刷技術に関する課題を検討

することにした。

2. 実験方法

2.1 センサ素子構造

感ガス体の材料は半導体ガスセンサ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、この粉末をプリンティングオイルと混練し専用紙に印刷して In_2O_3 の転写紙を作製した。センサ素子は、まずアルミナ基板上に市販の白金ペーストAをスクリーン印刷し、1000 で焼き付けて下部電極を成形した。次に得られた下部電極面上に In_2O_3 シートを転写印刷し800 で2時間焼成して感ガス体層を成形した。実験は前述の素子上に上部電極を様々な条件で印刷してその製膜状況を観察することにした。上部電極には下部電極と同じ材料(白金ペーストA)と無鉛フリットを20%添加した白金ペーストBの2種類を用いてスクリーン印刷を行い、800 で2時間焼き付けることで製膜した。印刷は半自動スクリーン印刷機(ミタニマイクロニクス九州(株)製:UP-320型)を用い、スキージ速度50mm/sec、印圧0.3MPaの条件で印刷した。また、白金ペーストA及びBを用いた転写紙を作製し、それぞれを転写印刷したものについても比較検討した。ただし転写印刷の場合は湿式印刷であるため、 In_2O_3 の転写紙と上部白金電極の転写紙を積層した後、これら2層を800 で同時焼成した。なお上部電極の平面形状パターンはガスが感ガス体層まで拡散する為の流路を確保するために200 μm 幅の格子状パターン(7本 \times 7本)を設計し、ガスセンサとしての実用的な形状を採用し

た。印刷後および焼成後における電極層の積層状態はデジタルHDマイクロスコープ及びSEMで観察を行った。

2.2 センサ素子構造

図1に今回検討した各印刷パターンを示す。は下部電極（白金）パターン、は感ガス体（ In_2O_3 ）パターン、は上部電極（白金）パターンである。また、これらのパターンをスクリーン印刷あるいは転写印刷により積層して製膜するイメージを図2に示す。

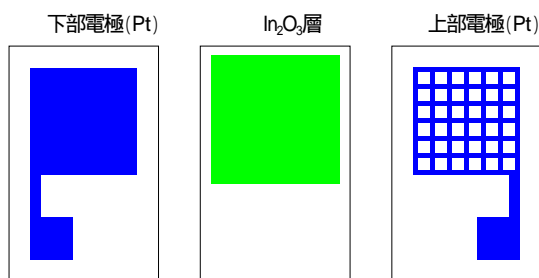


図1 基板上に印刷する各層の印刷パターン形状

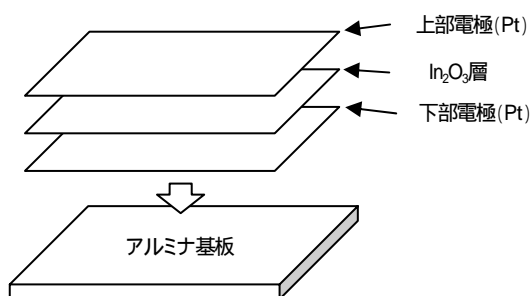


図2 センサ素子の積層印刷イメージ

3. 結果と考察

3.1 スクリーン印刷による電極の積層

In_2O_3 層上に上部電極として白金ペーストAによるスクリーン印刷を行った。通常のスクリーン印刷では、1回のストロークで鮮明にパターン印刷できるが、今回はパターンがほとんど確認できなかつたため、続けて2回以上の複数回印刷を重ねて行った。パターン形状がきれいに確認できたのは3~5回印刷時であったが、明らかに印刷面が盛り上がっていることが目視でも確認できた。白金ペーストBの場合も同様に1回では印刷できず、3~4回の重ね印刷を要した。またスクリーン

版が印刷面から離れる（離版）際に、一旦、着層した材料（白金塊）が剥れ取れる箇所が幾つかあった。これらの原因としては対象基板が多孔質の軟弱層であるために白金ペーストの密着性が悪かったということと、数回の重ね印刷で肉厚になったパターン層が離版の際にスクリーンに引っかかって剥がれ落ちたものと思われる。図3に白金ペーストAを用いて電極を印刷したセンサ素子の焼成前と焼成後の外観を示す。焼成後の製膜状態は外観として良好に見えるが、同条件の他サンプルでは上部電極線幅が極端に細くなっていたり、電極形状の変形や破線が数箇所確認できた（図4）。これは乾燥・焼成収縮によるものと考えられるが、格子形状箇所によっては30~50%の大きな収縮があり、この条件での複雑形状の精密パターンの製膜は設計寸法を忠実に再現することは困難であると思われる。

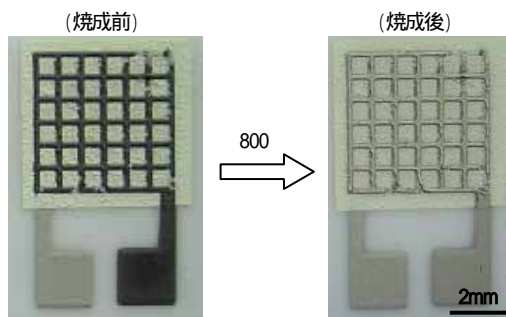


図3 白金ペーストAを上部電極としてスクリーン印刷したセンサ素子

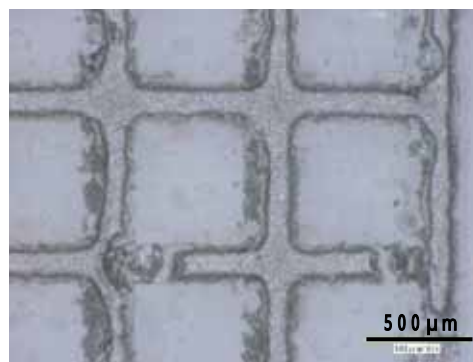


図4 白金ペーストAをスクリーン印刷したセンサ素子表面

3.2 転写印刷による電極の積層

次に白金ペーストAを用いて転写印刷を行った。白

金ペーストをアルミナ基板上へスクリーン印刷・焼成する場合、ペースト材料と基板との密着性はほとんど問題なく、良好な厚膜を得ることができる。しかしながら、今回、転写印刷で積層して焼成した場合、白金層の収縮が非常に大きく、アルミナ基板との密着性はほとんどないということが分かった（図5右写真の右下部）。加えて多孔質層（ In_2O_3 層）と上部白金電極層との密着性もなく、収縮およびそれに伴う大きな厚膜の剥がれが見られ、細い部分は印刷パターンの歪やチギレ、断線が観察された。このような焼成後の密着性の違いは印刷時における印圧の違いと考えられる。スクリーン印刷は一定の圧力がかかったスキージによりスクリーンの孔にペーストを塗り込みながら対象基板状に圧着する。これに対して転写印刷は、あらかじめ有機バインダー等でシート状に固定化されたフィルムを湿式で台紙から剥がし、スライドさせて軽く積層させただけの印刷であり、この印圧の違いが基板層との密着に大きく関係したと思われる。

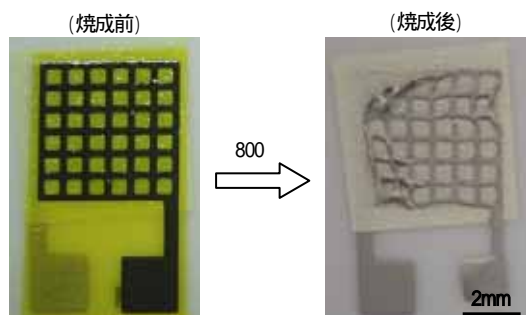


図5 白金ペーストAを上部電極として転写印刷したセンサ素子

このようにペーストAでは印刷基板と密着性が悪かったため、次にフリットが入った白金ペーストBを用いて転写印刷を行った。図6に白金ペーストBを用いて電極を印刷したセンサ素子の焼成前と焼成後の外観を示す。図からもわかるように、外観は印刷パターンがほぼ忠実に再現されており大きな剥離も見られなかった。焼成後の線幅は約220 μm であり、設計値(200 μm)よりペーストの広がりが少しあったが、スクリーン印刷のように電極線膜パターンの収縮や線の破断箇所は全く見られず、比較的良好的な印刷ができた（図7）。

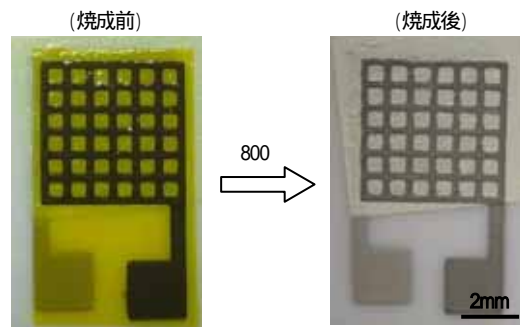


図6 白金ペーストBを上部電極として転写印刷したセンサ素子

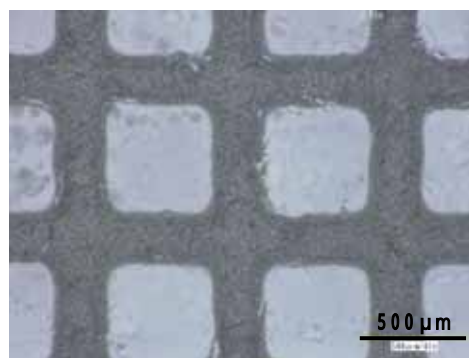


図7 白金ペーストBを転写印刷したセンサ素子表面

3.3 積層印刷の破断面比較

次に積層印刷の断面状態を観察した。図8に白金ペーストBをスクリーン印刷により積層印刷した素子の破断面を、また同じく白金ペーストBを転写紙で積層印刷した素子の破断面写真を図9に示す。スクリーン印刷した上部電極層は、前述したとおり In_2O_3 層への密着性が悪く5回の重ね印刷を行ったため、転写印刷(1回印刷)の約15 μm 厚と比較して約50 μm という非常に厚い製膜となっていることがよくわかる。また積層により印刷を行う度に印圧がかかるため、その基板層となる In_2O_3 層においては膜厚が8 μm (転写印刷では10 μm)と若干押し潰れた様子がうかがえる。このように一般的なスクリーン印刷の印圧による各層の影響は、各層の膜厚制御という点では精密な制御が困難であることがわかった。これに対し転写印刷は10~15 μm の厚膜を有する比較的均一な各積層を得ることが確認でき、設計寸法にほぼ忠実な良好な積層膜を得ることができた。

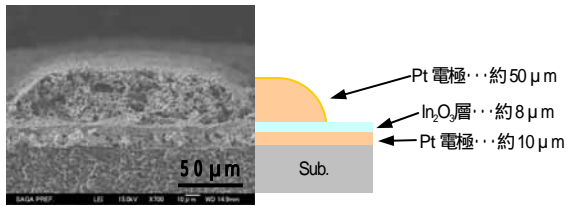


図8 白金ペーストBをスクリーン印刷した素子の断面写真

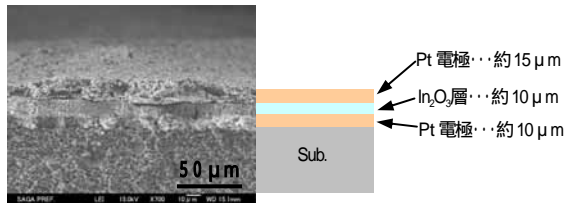


図9 白金ペーストBを転写印刷した素子の断面写真

4.まとめ

多孔質構造で軟弱な感ガス体厚膜の上に電極を積層する場合、一般的なスクリーン印刷では対象基板上への密着強度がないため、1回の印刷では製膜はできず数回の積層印刷が必要であった。また印刷を複数回行うことによる膜厚の増大や焼成後の収縮などがおこり、製膜の制御が困難であることも分かった。これに対し転写印刷では単層膜を比較的容易に得ることが可能であった。また通常のペーストでは基板との密着性が得られなかったが、フリットを加えたペーストを用いることでこの問題を解決することができた。しかしながら、軟弱基板上への積層印刷には印圧の他にも印刷工程、ペースト調製、焼成など各種条件の検討が必要であり、これらの結果は成形された厚膜の成形密度の変化やそれに伴う電気的特性にも大きな影響があるものと思われる。今後は更に成形条件などを詳細に検討し、制御された電極積層膜構造のセンサ素子を作製してガスセンサ特性の向上につなげたい。

参考文献

- 1) J. Tamaki, Chemical Sensors Vol.22, Supplement B p118-120 (2006)
- 2) A. Kawahara, Key Engineering Materials Vols. 159 160 p175-180(1999)