

7) 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

半導体ガスセンサの小型高感度化を目的として、センサ素子部の構造設計を行った。ガス感知部の導電パス領域を均一にするために感ガス体層の上下を電極層で挟み、その面積をできるだけ小さくすることを検討した。更に下部電極は作動温度を制御するヒーターを兼ねることとし、感ガス体、電極、ヒーターを積層構造で構成することで素子の小型化を検討した。センサ素子の作動温度を制御するヒーターパターンの検討や作製した積層厚膜型センサのガス感度特性を評価した。また 2 種の被検ガスによる抵抗値の変化や応答回復特性を評価し、ガスの選択性についても検討を行った。

1.はじめに

機能性セラミックスは、高度技術が進む様々な電子機器の材料として用いられおり、ガス漏れ警報機や環境ガス濃度測定器などのガスセンサもその一つである。中でも半導体セラミックスを用いたガスセンサはセラミックス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である。このタイプのセンサ構造は、基板上にセラミックス材料を塗布あるいは印刷により厚膜を形成したものが多く、これに電極およびリード線を取り付けて抵抗値変化を測定する簡単なデバイスである。また、抵抗値変化の要因となるガスの吸脱着は雰囲気温度依存性が非常に高く、これらのセンサ素子は通常 200～500℃の高温下で作動させることが一般的であり、実用的なセンサ素子には作動温度を制御するヒーター部材も不可欠となっている。このようなことから、印刷タイプのセンサ素子は感ガス体(セラミックス)材料、電極材料、ヒーター材料を同一基板上に構成しなければならない。ところで、本研究ではこれまでにガス感度の高感度化の一手段として感ガス体材料の上下を電極層で挟んだ構造の積層印刷技術に関して研究を行ってきた¹⁾。今回は、これらの技術に加え、更にヒーターを兼ねた電極を採用することで、全材料厚膜を同一面上に積層したセンサ素子構造を提案し、スクリーン印刷や転写印刷による製膜を検討した。ヒーターにおいては、形成パターンの試作と発熱特性を評価し、最終的に作製した積層膜はガスセンサとしてのガス感度特性評価を行った。

2.実験方法

2.1 感ガス体、電極及びヒーター材料

感ガス体材料は、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酸化スズ(SnO_2)及び酸化インジウム(In_2O_3)を用いた。調製方法は、これらの塩化物水溶液の加水分解により調製した粉末を空气中 5 時間仮焼して原料とした。なお、これら粉末のペーストはプリンティングオイル(デグサジャパン社製:80431)を適量混合し 3 本ローラーミル及びハイブリッドミキサーを用いて調製した。電極は白金ペースト(田中貴金属販売社製:TR-7905)に融着助剤としてホウ珪酸系無鉛フリット(エクセル社製:EXA040)を白金に対して 20mass%添加したペーストAを使用した。また市販のセンサ用白金ペーストB(大研化学工業社製:Pt-800M-1)も比較原料として用いた。またヒーターは白金ペーストを用いて抵抗体となるようにパターン印刷した両端子に直流電圧(DC:0～20V)を印加して発熱させた。このヒーターの発熱特性は測定箇所の表面を放射温度計により測定した。

2.2 センサ素子とガス感度特性評価

センサ素子は、あらかじめアルミナ基板上にヒーター兼下部電極を印刷し、その上部に感ガス体及び上部電極をスクリーン印刷あるいは転写印刷により積層し、800℃で焼成して作製した。なお、ヒーター熱のアルミナ基板からの放熱を抑制し発熱効率の向上のために基板とヒーター層の間に蓄熱ガラス層の印刷を行った。ガスセンサとしての感度特性は、素子をガス流通系反応管中、乾燥空気流通下で 250～550℃の雰囲気温度で抵抗が安定した後、

各種被検ガスを100mL/minで20分間流し、その時の抵抗値変化を電圧降下法(印加電圧:2V)より測定した。なお、被検ガスは1050ppmメタンガス(CH₄)及び101ppm一酸化炭素ガス(CO)を用い、ガス感度は、Air中と被検ガス中との抵抗値の比(Rair/Rgas)とした。

3.結果と考察

3.1 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。①はアンダーガラス層で基板からの放熱を防ぐ為の蓄熱ガラス層、②はパターン化したヒーター層(Pt)兼下部電極、③は感ガス体層(SnO₂, In₂O₃)、④は上部電極(Pt)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と素子の積層上面、及び素子の断面イメージをそれぞれ図2、図3に示す。

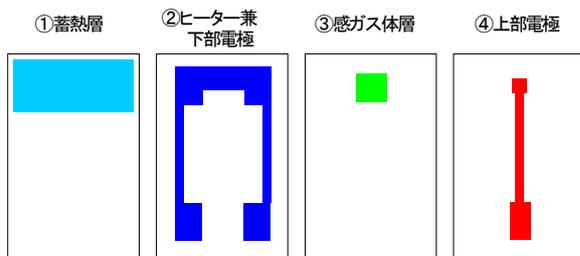


図1 基板上に印刷する各層の印刷パターン形状

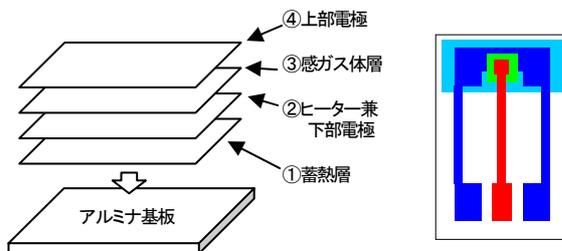


図2 センサ素子の積層印刷イメージ

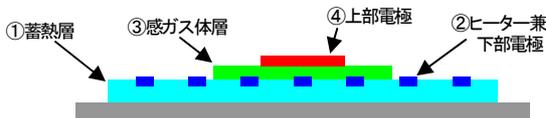


図3 センサ素子断面構造イメージ

3.2 ヒーターパターンの作製と発熱特性

ヒーターの発熱材料としては酸化ルテニウム(RuO₂)などの抵抗材がよく用いられているが、今回は高温での化学的安定性や電極材料を兼ねるといった条件から白金(Pt)

を抵抗発熱体として用いた。センサ用のヒーターとしては感ガス体の部分を500°C程度まで発熱させる必要があり、そのためには白金のラインを細くして抵抗値を上げたり、放熱によるロスを考慮した上でのパターン形成範囲をある程度広くする必要がある。このようなことからヒーターの配線図面として3つのパターン(ヒーターA, B, C)を検討した。図4に今回作製した配線パターンを示す。ヒーターパターンを施すエリアは感ガス体層の周りを取り囲むように配置し、80μm幅のラインを120μmの間隔で回路状にパターン化して印刷した。焼成後の白金ラインは多少歪みを生じていたが、これは焼成の際に下層の蓄熱層ガラスが軟化したために白金パターンが若干動いたものと思われる。しかしながら断線などの大きな欠陥もなく外観は良好であった。電気的特性においても3種類とも抵抗値に大きな違いはなく、常温で約20Ω、300°C以上で50~60Ωであった。また直流電圧を印加したときの各ヒーターの昇温特性を図5に示す。どのヒーターも10~18Vの印加電圧に対して直線的に昇温していることが分かる。中でもヒーターCは500°Cまで発熱できることが確認でき良好な結果であった。またDC17Vを印加したときの昇温曲線(図6)でも分かるように、僅か十数秒で400°C以上までの昇温が可能で安定した発熱特性であった。このような結果から、これ以降のセンサ素子にはヒーターCを採用した。

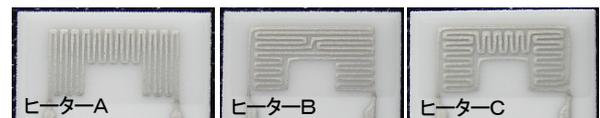


図4 各ヒーターの配線パターン

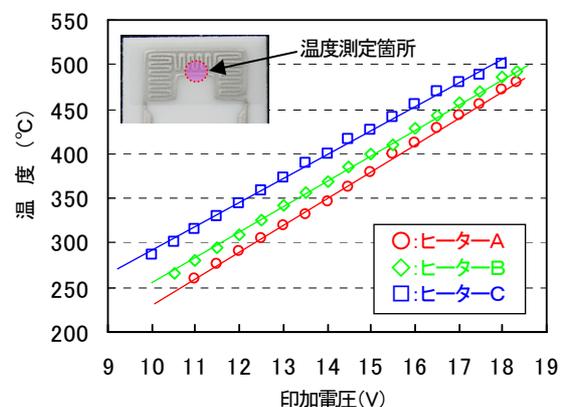


図5 ヒーター温度の測定スポットとヒーターA, B, Cの発熱特性

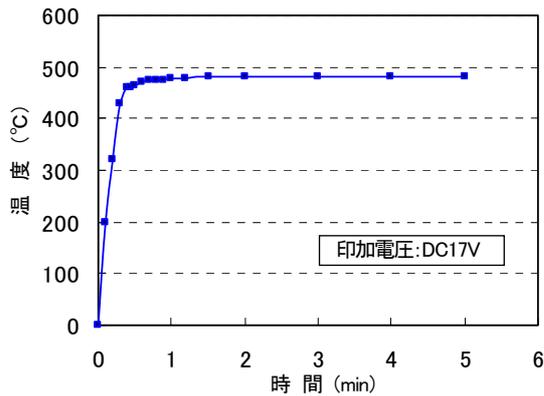


図6 ヒーターCの昇温特性

3.3 センサ素子の作製

実際に作製したセンサ素子の外観及びガス感知部拡大の写真を図7に示す。センサ基板の大きさは7mm×11mmであるが、そのほとんどはリード線となる部分であり、実際にガス感度に関わってくるエリアは感ガス体上にある上部電極の大きさとなるため、実用エリアは0.6mm×0.6mmの非常に小域でのガス感知部となっている。また今回、感ガス体材料として用いる酸化スズ(SnO₂)や酸化インジウム(In₂O₃)は液相法より調製した原料であり、その粒子は数10nmである。このような原料を製膜して800°C仮焼した厚膜は、当然多孔質体であり、厚膜そのものの強度はほとんどない(モース硬度:1以下)状態であった。通常、このような基板層(被印刷層)にスクリーン印刷を行った場合、印圧により柔らかい層が破壊されたり、密着力不足からなる電極層の剥離や断線などが起こってしまう。しかしながら今回は、上部電極材料に融着材としてフリットを添加し、加えて感ガス体層と上部電極層を転写印刷し、2層の同時焼成を行うことで、剥離、欠陥がない良好な積層印刷厚膜を得ることができた。

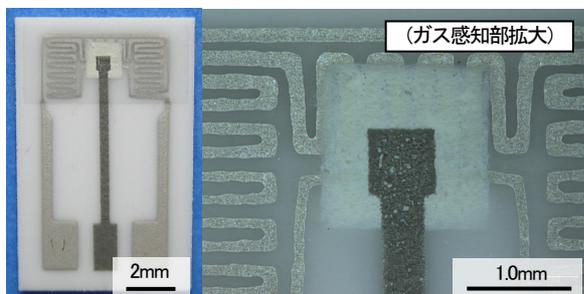


図7 ガスセンサ素子の外観(左)及び感ガス体部の拡大写真(右)。

3.4 センサ素子のガス感度特性評価

作製したセンサ素子(SnO₂、In₂O₃)のCH₄及びCOに対

するガス感度特性を図8に示す。SnO₂素子の作動温度450°Cにおいて僅かではあるがS=1.5前後のガス感度が得られた。ちなみにガス感度値が1.0ということは、空気中と被検ガス中での抵抗値が同じということであり、ガス感度がないということを表すものである。今回のIn₂O₃素子においては感度値がほぼ0に近い値であり、特にCH₄についてはほとんど感度がないという結果であった。一般に可燃性ガスの中でもCH₄やCOのガス応答感度は低いといわれており、本素子でもCOに対する応答は確認することができなかったが、CH₄に対する応答は確認できており、新しいタイプのセンサ素子でのガス感度測定を確認することができた。なお、感度が見られなかった原因の詳細はわからないが、ガス濃度や素子形状、電極材料なども原因の一つと考えられるため更なる検討を行った。

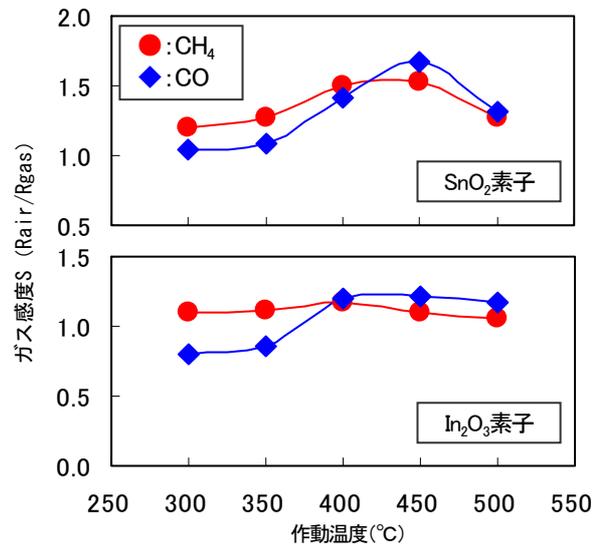


図8 各センサ素子のガス感度特性

3.5 電極材料の違いによるガスセンサの特性変化

今回のガスセンサ素子構造はガスが接触し、進入する面に上部電極が積層されているが、センサの原理がセンサ表面の化学反応によることを考慮すると感ガス体のみならず、上面の電極の影響も考えられる。そこで、同じ白金材料であるが、本研究で再調製した上部電極(ペーストA使用)とは異なる市販の電極(ペーストB使用)を用いてガス感度特性を検査した。図9にペーストA及びペーストBの印刷後の微構造写真電を示す。また図10にはペーストBを上部電極として用いたセンサのガス感度特性を示す。ペーストAの場合(図8)と比較してSnO₂素子、In₂O₃素

子ども大きな感度向上は見られなかったが、幾つかの作動温度域でCH₄及びCOに対するガス感度の値が1以下になっていた。SnO₂のようなn型半導体有感ガス体とする場合、CH₄及びCOのような電子供与性のガスは、酸化物半導体表面に吸着している酸素と反応し、感ガス体の抵抗値は減少するのが通常とされており、今回のガス感度の定義(Rair/Rgas)では値が1以上になるはずである。ところが感度が1以下ということは、ガス中での抵抗値が増加しており、これはガス自体が負電荷吸着していると考えられる。この原因としてはガスが上部電極の白金表面で酸化されCO₂となり、これが感ガス体表面に負電荷吸着することで抵抗値が増加したものと考えられる。白金は本来、酸化触媒作用が大きい材料でもあることから、表面でのガス反応は十分考えられる反応であるが、詳細は不明である。しかしながら図9における白金電極表面は、A、Bで明らかに異なっており、これらの微構造組織の違いも関係している可能性があると思われる。このように白金電極がセンサ素子上部(上面)に配置される構造では、電極材料の詳細な条件も関係していることが分かった。

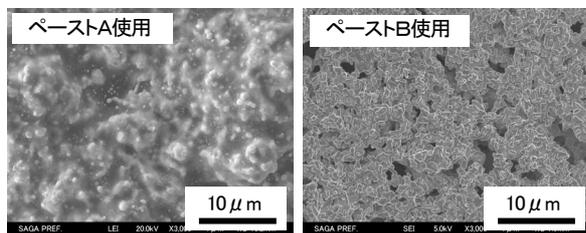


図9 白金ペーストA及びBを用いて製膜・焼成した上部電極層表面

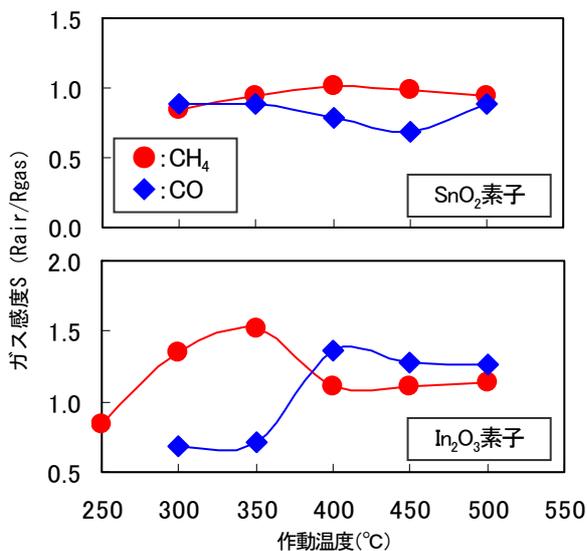


図10 各センサ素子のガス感度特性

3.6 ガス選択性に関する評価

ガスの選択性とは特定のガスのみに対応することから、逆に、一定のガスに全く応答しないセンサ祖師の作動温度を検討した。図10のSnO₂素子において400~450°C付近でCH₄に対して感度が1、すなわち応答感度がないということから、この測定条件について検討した。図11にSnO₂センサ素子の425°Cにおける抵抗値変化を示す。被検ガスの流入(Gas in)に対してCH₄には全く抵抗値変化がないが、COには瞬時に抵抗値の増加があり良好な応答を示している。またガス切替時(Gas out)には速やかに抵抗値の回復を示していることから、この条件でのCOガスセンサとしての選択性が認められた。

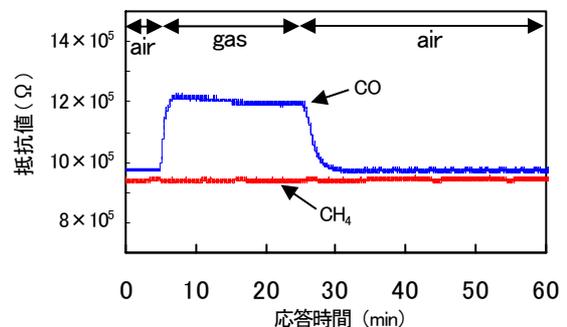


図11 SnO₂センサ素子の425°Cにおける抵抗値変化

4.まとめ

本研究では、感ガス体層を上下電極層で挟み、導電パス領域有感ガス体の膜厚とする新しいガスセンサ素子構造を設計し、これによる機能向上を検討した。また、下部電極層は作動温度を制御するヒーターを兼ねることで積層印刷による素子構造の簡略化・小型化を行った。高感度化に関しては、今回の被検ガス種での顕著な成果は見られなかったが、電極層を上面にすることで白金の酸化触媒作用が関与したとみられる新たなガス感度特性を得ることができ、測定条件を絞ることでガスの選択性も制御することができた。本研究では導電性多孔質厚膜に関する積層印刷をはじめ様々な電気的特性評価技術を得ることができた。今後はこれらの技術を基礎として新しい材料の製膜・積層印刷に関する研究に取り組む予定である。

参考文献

- 1) 佐賀県窯業技術センター 平成20年度研究報告書, p27-30 (2009).