

スズ溶液から作成した酸化スズ膜の半導体ガスセンサとしての性能評価

化学・材料系技術班 森 雅美

1. はじめに

半導体である酸化スズを感ガス材料として用いた酸化スズ半導体式ガスセンサは 1968 年に世界で初めて量産化され、その後、ガス漏れ警報器搭載用の一酸化炭素ガスセンサやメタンガスセンサなどとして幅広く実用化されてきた。半導体ガスセンサのようにガス感応体として金属酸化物を用いたガスセンサでは、高感度化を図るために、貴金属等の触媒物質の添加やガス感応体である金属酸化物の微粒子化などが検討されている。本発表では、半導体膜を構成する酸化スズを微粒子化する方法として、これまでに研究報告されていないスズ溶液を膜の原料として使用する新たな方法で亜鉛またはチタンをドーブした酸化スズ膜を作成し、エタノールセンサとしての性能を検討した研究について報告する。

2. 研究内容

半導体膜の原料として、1000ppm スズ ICP 用標準液に同じく 1000ppm の亜鉛またはチタン ICP 用標準液を加えた混合液（モル比 Zn/Sn=1.8, 体積比 Ti/(Sn+Ti)=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0）を調合した。調合した混合液をアルミナ基板上にプリントされた白金くし形電極の表面にマイクロピペットを用いて滴下（1 滴=1 μ l）、800 $^{\circ}$ C で 7 時間焼成し、半導体膜を作成した。センサ構造を図-1 に示した。デジタルマルチメータ（ADVANTEST R8340）を用いて作製したセンサの空气中、エタノール中での抵抗を作動温度 400-700 $^{\circ}$ C、湿度 0, 50%RH で測定した。エタノールガスはディフュージョンチューブを用い校正用ガス調整装置（GASTEC, PD-1B-2）により発生させた。センサ感度は R_{air}/R_{VOC} （ R_{air} ：空气中での抵抗、 R_{VOC} ：エタノール中での抵抗）と定義した。また、半導体膜の表面を電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM, HITACHI S5500）により観察した。

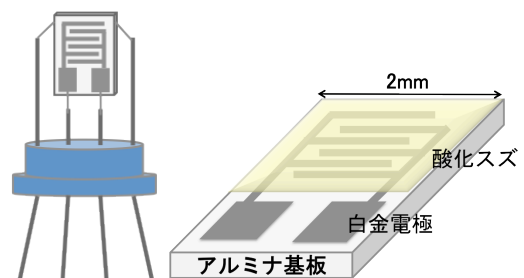


図-1 センサの構造

3. 研究成果

図-2 には、(a) 酸化スズ粉末から作成した膜、(b) スズ溶液から作成した膜の表面の SEM 写真を示した。酸化スズ粉末から作成した膜は粒径 150nm 程度の粒子で構成されていたが、スズ溶液を用いて作成した膜は粒径 10-20nm の粒子で構成されており、溶液を膜の原料に使用することで、より粒子サイズの小さい酸化スズから成る膜が得られた。それぞれの酸化スズ膜の作動温度 600 $^{\circ}$ C、湿度 0%RH での

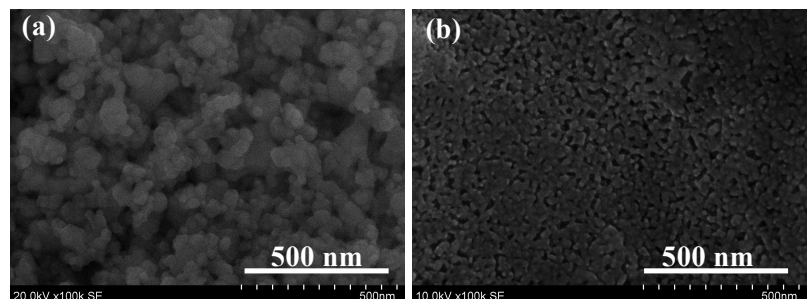


図-2 (a) 酸化スズ粉末から作成した膜、(b) スズ溶液から作成した膜の表面の SEM 写真

0.64ppm エタノールに対する感度は $S=1.4$ 、 $S=3.5$ であり、スズ溶液から作成した粒子サイズの小さい酸化ス

ズから成る膜の方が高い感度を示した。

図-3には、Zn/Sn=1.8 混合液を白金電極表面にマイクロピペットで2, 4, 6, 8 滴滴下して作製したセンサの0.64ppm エタノールに対する感度を作動温度 400, 500, 600, 700°C, 湿度 0, 50%RH で繰り返し測定した結果を示した。Zn/Sn=1.8 を2, 4 滴滴下して作製したセンサでは、作動温度の上昇に伴って感度は増大し、700°C で最大となった。6, 8 滴滴下センサでは、1-5 回目までの測定では、作動温度 600°C までは温度の上昇と共に感度が増大したが、600°C 以上では感度は低下した。6 回目以降の測定では2, 4 滴滴下センサと同様の挙動を示した。このことから、膜厚が厚いセンサでは前処理を数日間行うことで安定した応答が得られるようになることが分かった。どのセンサも湿潤雰囲気中ではほとんど応答を示さなかった。Zn/Sn=1.8 センサは700°C で高い感度が得られたことから、酸化スズ膜表面の吸着酸素だけでなく格子酸素が応答反応に関与していることが考えられる。Ti/(Sn+Ti)=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 センサの作動温度 400-700°C, 湿度 0, 50%RH での0.64ppm エタノールに対する感度を図-4に示した。Ti/(Sn+Ti)=0.01 センサで最も高い感度が得られ、0%RH では作動温度 500°C, 50%RH では作動温度 600°C での感度が最も高かった。Ti/(Sn+Ti)=0.05 以上では空気中での抵抗が $10^9\Omega$ オーダーとかなり大きくなった。

半導体膜の原料にスズ溶液を使用することによって、数十 nm 程度の粒径の微粒子で構成される半導体膜が得られ、酸化スズ粉末から作成した膜よりもエタノールに対して高い感度を示すことが確認できた。スズ溶液に亜鉛やチタンの金属溶液を添加することでエタノールに対する感度は向上した。スズと亜鉛の混合液から作製したセンサは、乾燥雰囲気では応答したが、湿潤雰囲気ではほとんど応答せず、スズとチタンの混合液から作製したセンサには湿度依存性は見られず、乾燥雰囲気、湿潤雰囲気ともに高い感度が得られた。酸化スズ粒子の微粒子化、スズに他の金属をドーピングすることによってエタノールガスセンサとしての応答挙動が向上することが分かった。

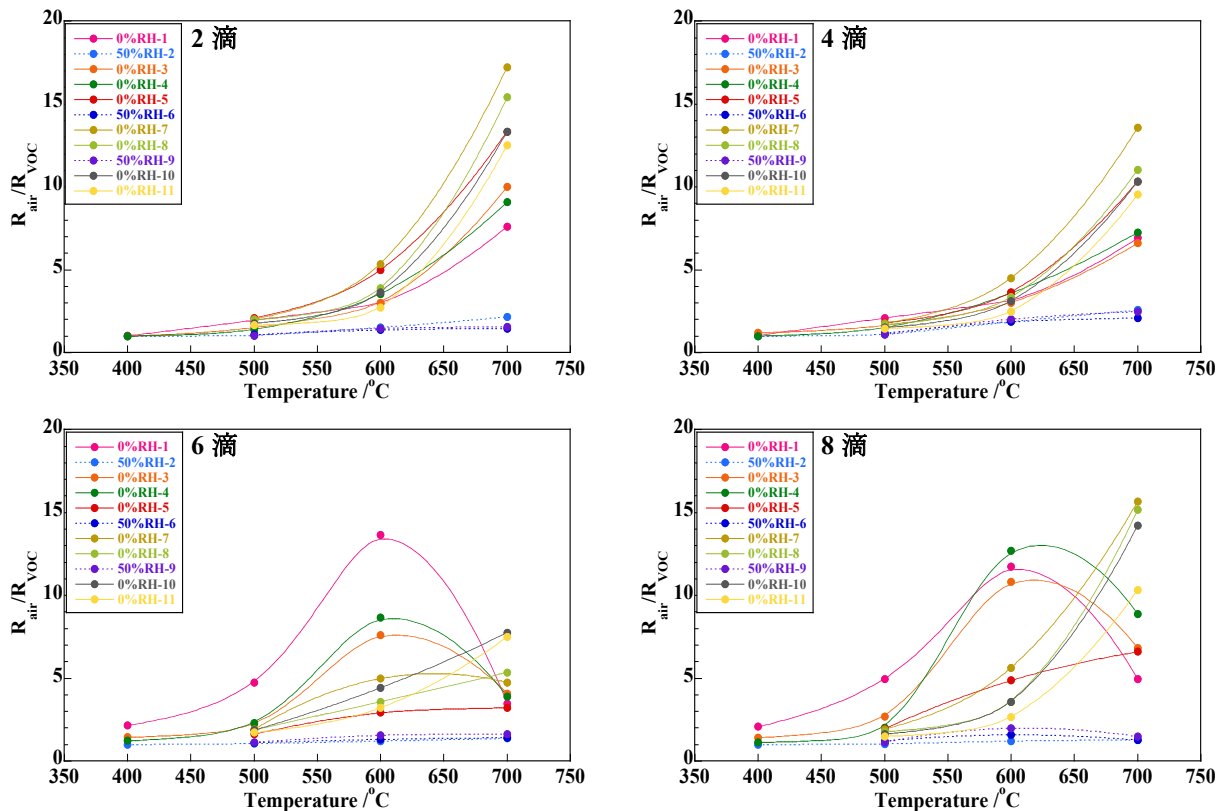


図-3 Zn/Sn=1.8 混合液を白金電極表面に2, 4, 6, 8 滴滴下して作製したセンサの作動温度 400, 500, 600, 700°C, 湿度 0, 50%RH での0.64ppm エタノールに対する感度

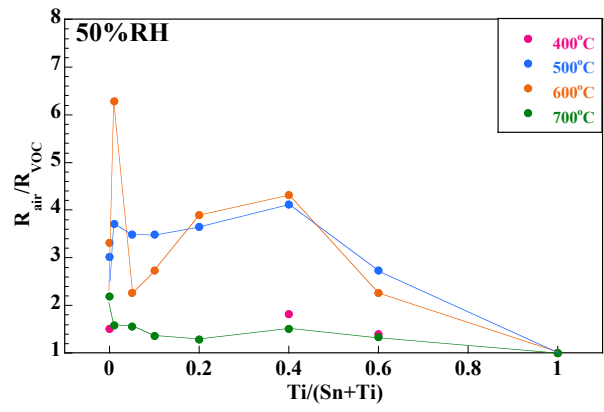
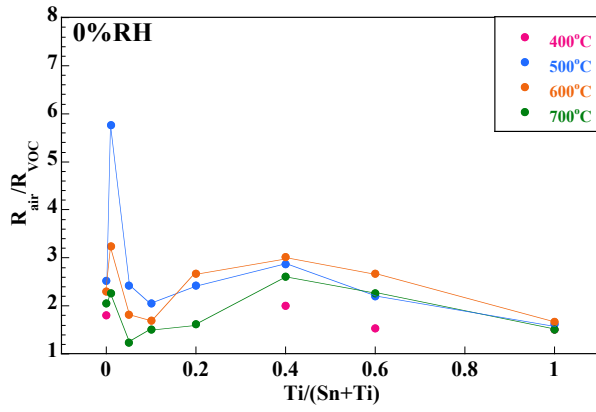


図-4 Ti/(Sn+Ti)=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 センサの作動温度 400-700°C, 湿度 0, 50%RH での 0.64ppm エタノールに対する感度