

# ゾルゲル法による高機能化ガスセンサ材料の低コスト製造技術に関する研究 (第一報)

(平成12年度地域ものづくり対策事業費補助金 (中小企業技術開発産学官連携促進事業))

○庄山 昌志\*, 橋本 典嗣\*\*, 小林 康夫\*\*

## Study on the Low-cost Product Process of High Performance Gas Sensing Materials by the Sol-Gel Method

by Masashi SHOYAMA\*, Noritsugu HASHIMOTO\*\*  
and Yasuo KOBAYASHI\*\*

SnO<sub>2</sub> thin films were prepared by chemically-modified sol-gel method on Si (100) substrate, and its microstructure and particle size were evaluated by AFM. Addition of polyethyleneglycol (PEG) to Sn solution was much effective to reduce the particle size, surface roughness of SnO<sub>2</sub> thin films and to improve gas sensitivity for CO gas (100ppm).

Key words : Gas sensor, sol-gel method, Thin film, CO gas, Low cost process

### 1. はじめに

近年,世界的にCOやNO<sub>x</sub>に代表されるような大気汚染物質による環境破壊が深刻な問題になっており,それらの削減について様々な取り組みがなされている<sup>1)</sup>.さらには公害防止,省エネルギー,工程制御,自動車の排気規制等,様々な分野で各種のガスセンサが濃度検出と警報に使用される機会がますます増大しつつある<sup>2)</sup>.

酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)は代表的なn型半導体ガスセンサ材料であり,これまでに多くの研究や実用化に関する報告がなされている<sup>3-7)</sup>.SnO<sub>2</sub>を利用したガスセンサに関しては,現在までにバルクセンサが開発されているものの,メタンガスや水素ガスなどの干渉ガスが共存している環境下においては,COに対する選択感度は十分ではなかった.そのため,PdやThを微量に添加することによりCOガスへの感度を増感させていたものの,粉末原料を用いる従来の合成方法ではこれらの増感剤の分散性が問題となっており,現在様々な手法が

試みられている<sup>8)</sup>.また,従来のCOセンサにおいては,ppm以下の低濃度時における感度が十分ではなく,高感度化が技術開発の課題となっている.

これらの問題点の解決法として,センサを構成する粒子サイズ微細化があげられる<sup>9,10)</sup>.ゾルゲル法は出発原料が溶液のため様々な添加物を分子レベルで混合でき,さらに高真空などの雰囲気を要しないことから,機能性薄膜材料の低コスト合成方法として注目されている.さらに,最近のゾルゲル法の応用手法として,各種アルコキシドと有機ポリマーを液中反応により均一に複合化させることにより,その微細構造を制御する試みがなされている.加藤らによると酸化チタン光触媒の合成において,Tiアルコキシドのethanol溶液中にpolyethyleneglycol(PEG)を一定量添加することにより,焼成後のTiO<sub>2</sub>薄膜の微細構造(ポアサイズ)をnmオーダーでコントロールできることを報告している(化学修飾アルコキシド法)<sup>11,12)</sup>.

このような化学修飾法はセンサ材料であるSnO<sub>2</sub>においては研究事例は見られないことから,本研究においては,本手法を半導体ガスセンサ材料で

\* 窯業センター材料開発グループ

\*\* 窯業センター伊賀分場

あるSnO<sub>2</sub>薄膜の作製に応用することを検討した。そして、その微細構造を制御し、従来のバルクセンサに比べて高比表面積を有する高機能なガスセンサ材料の開発を目的とし研究を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 原料の最適化

SnO<sub>2</sub>半導体薄膜を合成するにあたり、使用する材料について、最適化を目的としていくつかの項目について検討を行った。

センサの主原料であるSnO<sub>2</sub>については、SnCl<sub>2</sub>, Tetra-isopropoxy-Sn (Ti (O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, TTIP), 2ethylhexanoate-Sn (2エチルヘキサノ酸塩) 及び金属スズ (Sn) について、溶媒 (2methoxyethanol; CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH) への溶解性、取り扱い易さ及びコストの面から比較を行った。

また、Snゾルに添加する化学修飾材料として、Polyethyleneglycol (平均分子量200~2,000,000), Polyethyleneoxide (平均分子量200,000~5,000,000), Ethylcellulose, Nitrocellulose, Polyvinylpyrrolidone (PVP) を用い、溶媒への溶解性、ゾルの長期安定性及び成膜性について評価を行った。

### 2. 2 化学修飾ゾルゲル法によるSnO<sub>2</sub>薄膜の合成

図1にSnO<sub>2</sub>薄膜作製のフローチャートを示す。Sn原料には2.1において最適と判断された原料を用いた。所定量のSn原料と2methoxyethanolを混合し、N<sub>2</sub>気流中、124℃、2hr加熱乾留を行うことにより均一なSn前駆体溶液 (ゾル) (1.0mol/l) を得た。この時、化学修飾材料の添加量はSn原料の5~100wt%の間で変化させた。

Snゲル膜は、得られたゾルをスピニング (2000rpm, 20sec), ついで仮焼 (300℃) を行い、このスピニング-仮焼のプロセスを3~5回繰り返すことにより作製した。基板にはSi (100) 基板 (20mm×15mm), もしくはPt電極を楕円形に印刷した緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板 (8mm×13mm) を用いた。

得られたSnゲル薄膜は、通常の電気炉もしくはRTA (Rapid Thermal Annealing; 急速加熱装置) において、500℃もしくは800℃において焼成を行った。なお、通常の電気炉における昇温速度は、200℃/hr, RTAにおける昇温速度は、50℃/secと

した。

### 2. 3 SnO<sub>2</sub>薄膜の評価

得られたSnO<sub>2</sub>薄膜の結晶化挙動は、X線回折測定 (XRD), FT-IRにより、薄膜の微細構造については、原子間力顕微鏡 (AFM ; Thermomicroscopes社製) を用い、ノンコンタクトモードによりTopography (形状), 粒子径及び表面粗さについて評価を行った。ガスセンサ特性については、一酸化炭素 (CO) (1L/min) の抵抗値 (R<sub>co</sub>) と空気中の抵抗値 (R<sub>air</sub>) の比 (R<sub>air</sub>/R<sub>co</sub>) を感度 (S; Sensitivity) として定義し、100℃~500℃における感度を評価した。また、一部の試料については、NO<sub>x</sub>ガスに対するガス感度について評価を行った。

### 2. 4 Snゾルによる転写紙の作製

Sn原料にはゾルゲル法による作製時と同じSnCl<sub>2</sub>を溶媒には2methoxyethanolを用い、Sn濃度を10mol/Lに調製した。得られたSnゾルはほとんど粘性がないため、転写印刷を可能にするために増粘材としてPolyethyleneoxide (平均分子量5,000,000) を5wt%添加することにより粘度を所定の粘度 (約2000mPa·s) に調製した。転写印刷には自動製版機を用い、印刷速度12.0cm/sec, 印刷回数1回もしくは2回、版の厚みを50μmの条件で試験を行った。基板には8mm×13mmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上にPt電極を楕円形に配置したものを用い、水中で転写紙 (5mm×5mm) を剥がした後、転写を行った<sup>4)</sup>。

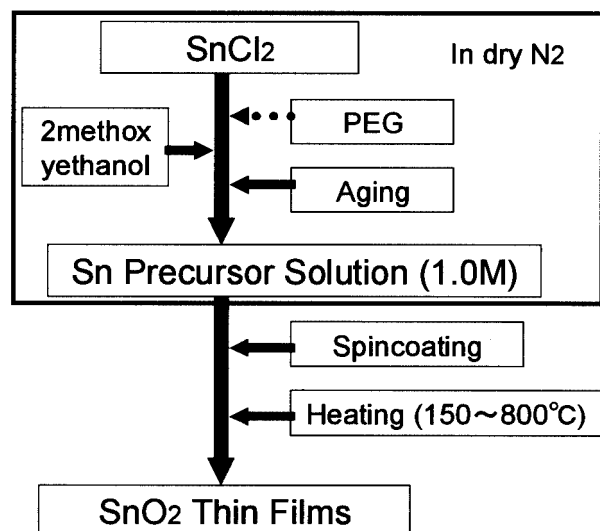


図1 SnO<sub>2</sub>薄膜作製のフローチャート

得られた転写紙センサは、800℃、1hrの条件で焼成を行い、XRD測定、センサ特性評価を行った。センサ特性評価については、2. 3に示す方法と同様に行った。

### 3. 結果

#### 3. 1 原料の最適化について

表1 Sn原料の比較

試薬	溶解性	取り扱い易さ	コスト/g	総合評価
SnCl <sub>2</sub>	◎	◎	¥12	◎
テトラプロポキシSn	○	○	¥2,660	○
2エチルヘキサン酸Sn	○	△	¥84	△
Sn (Metel)	×	○	¥14	×

表1にSn原料の比較表を示す。従来、ゾルゲル法の原料としてはテトライソプロポキシド等のアルコキシドが多用されているものの、そのコスト的な問題からなかなか実用化に結びつかないのが現状である。また、エチルヘキサン酸塩等の有機酸塩もよく用いられる原料であるが、トルエンを溶媒とするため環境負荷が大きく、取り扱いに注意を要するのが欠点となる。それに対し、SnCl<sub>2</sub>は溶媒(CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)への溶解性、取り扱い易さ、特にコストにおいて非常に優れており、本研究事業の目的の一つである低コストセンサの製造原料として最も適していると考えられる。また、アルコキシドの合成を目的として金属Snを溶媒に溶解させることも試みたものの溶解しなかったため、今回はSn原料としてはSnCl<sub>2</sub>を用いること

表2 化学修飾材料の比較

化学修飾材料	平均分子量	溶解性	ゾル安定性	総合評価
Poly Ethyleneglycol	200	○	○	○
	2,000	○	○	◎
	20,000	○	△	△
	500,000	○	△	△
	2,000,000	○	△	△
Polyethylene Oxide	200,000	○	△	△
	5,000,000	○	△	△
Ethyl Cellulose		○	×	×
Nitro Cellulose		×	×	×
Poly Vinyl Pyrrolidone		×	×	×

とした。

次に、化学修飾材料の最適化について述べる。表2に今回試験を行った化学修飾材料の比較表を示す。

化学修飾材料はポリエチレングリコール(以下PEG)、ポリエチレンオキサイド(以下PEO)、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルピロリドン(以下PVP)について試験を行い、添加量はSnCl<sub>2</sub>の20wt%とした。PEGは分子量200~2,000,000までの5種類について試みたが、いずれについても溶媒への溶解性については良好であった。しかしながら、長期的な保存をした場合に、分子量20,000以上のPEGを使用したゾルでは、PEGの再析出が生じゾルが2相に分離する傾向が見られた。エチルセルロース及びPEOを用いた場合は、溶解はするものの分子量が非常に大きいため再析出が生じ、安定なゾルは得られなかった。また、ニトロセルロース及びポリビニルピロリドンは溶媒に溶解しなかった。

したがって、安価でかつ長期的に安定なSnの高機能性ゾルを作製するためには、Sn原料にはSnCl<sub>2</sub>を、化学修飾材料には平均分子量2,000以下のPEGを使用することが最適と考えられる。

#### 3. 2 SnO<sub>2</sub>膜の結晶化挙動

図2に150℃~500℃で焼成したSnO<sub>2</sub>薄膜のX線回折パターンを示す。SnO<sub>2</sub>の結晶化は250℃から確認され、焼成温度が高くなるにつれ結晶性が向上していく様子がわかる。

図3に150℃から500℃におけるSnO<sub>2</sub>薄膜のFT-IRチャートを示す。150℃の際に観察される

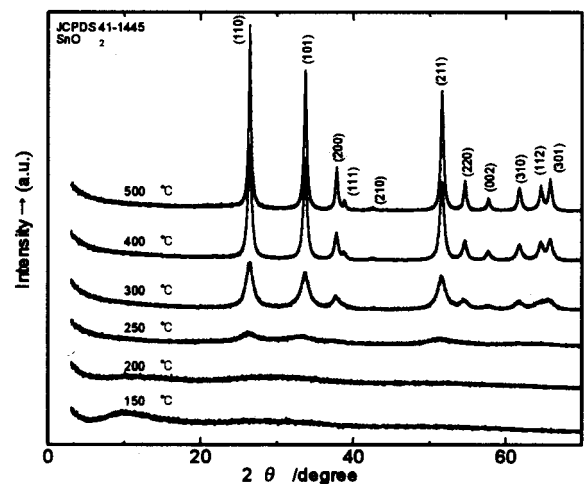


図2 SnO<sub>2</sub>薄膜のXRDパターン

PEG由来の有機物による吸収(図中☆□△で表示)が250°C-でほとんど消えており, 300°C 以上では試薬のSnO<sub>2</sub>とほぼ同じスペクトルを示していることがわかる. これは, 図2のXRDの結果とよい対応をしており, 250°Cの低温からSnO<sub>2</sub>の結晶化が始まっていることが確認された.

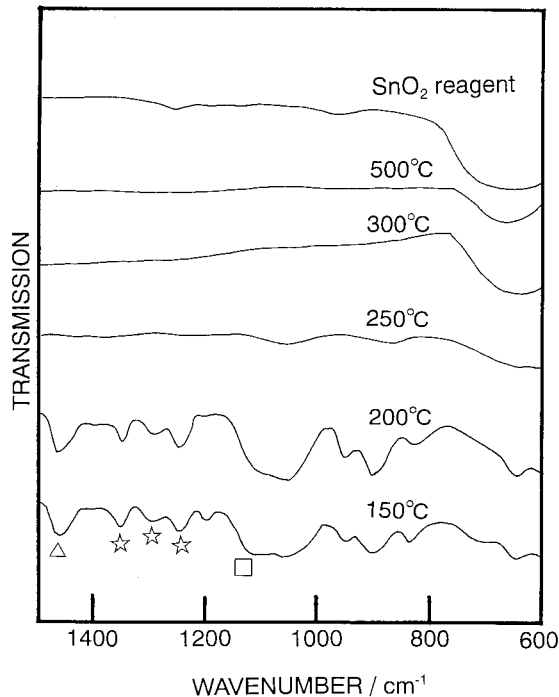


図3 SnO<sub>2</sub>薄膜のFT-IRスペクトル

### 3. 3 化学修飾ゾルゲル法により作製したSnO<sub>2</sub>膜の微細構造

図4にSi(100)基板上に成膜し500°Cで焼成したSnO<sub>2</sub>薄膜の表面形状(Topography)を示す.

(a)及び(b)の薄膜では, 粒子の凝集が観察され粒子径が30nm程度であるのに対し, PEGを20%添加したゾルから作製した薄膜(c)では, 粒子の凝集がほとんど観察されず, 粒子径10nm前後の非常に細かい一次粒子から構成されており, PEG50%添加した試料もほぼ同様の粒子から構成されている様子がうかがえる.

図5に800°Cで焼成したSnO<sub>2</sub>薄膜のAFM観察像を示す. 焼成温度が高くなったことにより, PEG無添加の場合の粒子の凝集はさらに顕著になり数百nmの粒子となるのに対し, PEG20%添加した薄膜においては30nm前後であり, PEG50%添加した薄膜においてもほぼ同様の効果が得られることが確認された. このように, PEGの添加は

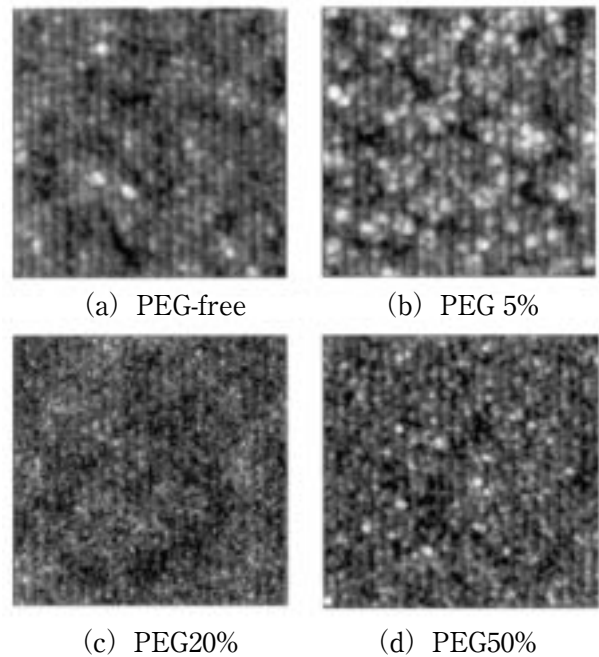


図4 SnO<sub>2</sub>薄膜のAFM像(500°C焼成)  
(Scan size 1000nm×1000nm)

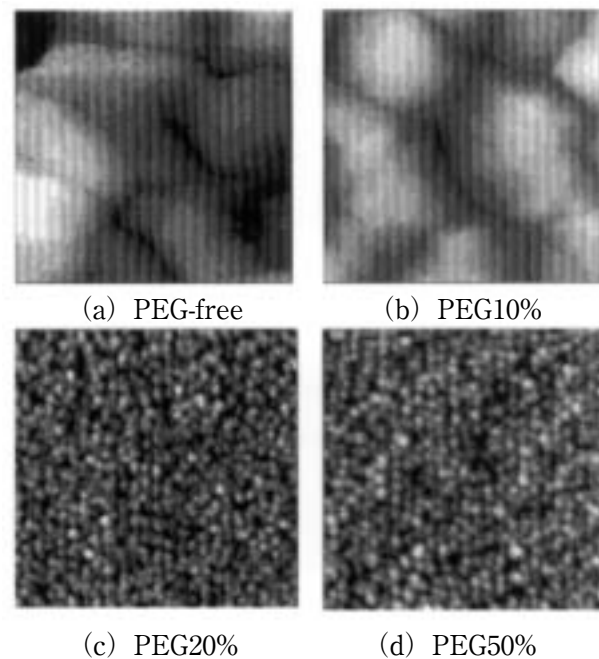


図5 SnO<sub>2</sub>薄膜のAFM像(800°C焼成)  
(Scan size 1000nm×1000nm)

焼成温度が高い場合に, 粒子凝集抑制効果が著しく向上することが明らかになった.

図6にSnO<sub>2</sub>薄膜の広域(10μm×10μm)エリアのAFM像を示す. PEG無添加の場合, このようなワイドエリアでも膜表面の空隙やポアが観察されるのに対し, PEG50%添加したものでは空隙等は全く観察されず, 非常にフラットで均一な膜が形成されている様子がうかがえる.

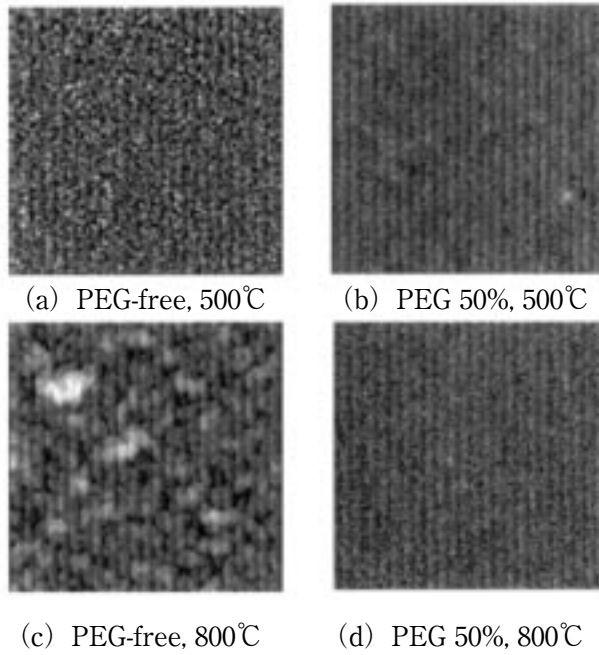
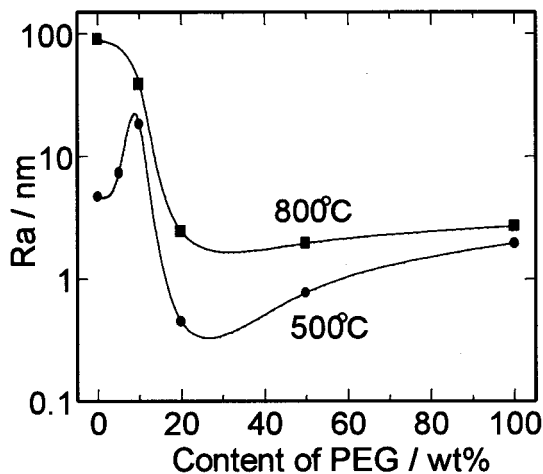
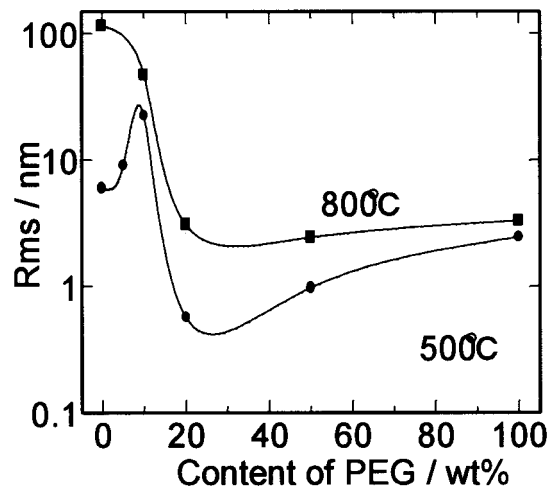


図6 SnO<sub>2</sub>薄膜の広域AFM像  
(Scan size 10 μm × 10 μm)

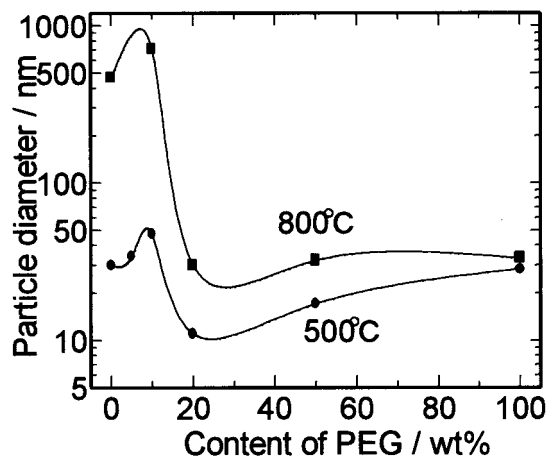
図7にPEG添加量に対する (a) 表面粗さ (Ra), (b) 2乗平均荒さ (Rms) 及び (c) 粒子径の変化を示す<sup>13)</sup>. Raは500°C焼成時においてPEGを20%添加したときに最小値の0.45nmを示し, PEGを添加していない場合 (4.67nm) の約1/10になることが明らかになった. 800°C焼成時は温度が高くなったことによる粒成長がみられるものの, AFM像にも観察されたように, PEG無添加の場合に88.6nmであったのに対し, PEGを20wt%添加した場合に2.4nmとなり, 焼成温度が高温になるほどPEGによる凝集抑制効果はさらに顕著になることが確認された.



(a) PEG添加量に対するRaの変化



(b) PEG添加量に対するRmsの変化



(c) PEG添加量に対する粒径の変化

図7 PEG添加量に対するRa, Rms, 粒径の変化

また, Rmsについても, 500°C, 800°CともにはほぼRaと同様の傾向を示し, PEG無添加の場合に添加量20%の時に最小値を示した.

粒径については, 500°C焼成時にPEGを20%添加した場合に最小値の約10nmとなり, PEGを添加していない場合 (約30nm) に比べて約1/3に微細化されることが明らかになった. また, 800°C焼成時には, PEG無添加の場合に463nmであったのに対し, PEG20wt%添加した場合に30nmと約1/15になることが確認された.

### 3. 4 化学修飾ゾルゲル法により作製したSnO<sub>2</sub>膜のガスセンサ特性

図8に200°C~500°Cの各温度におけるCO

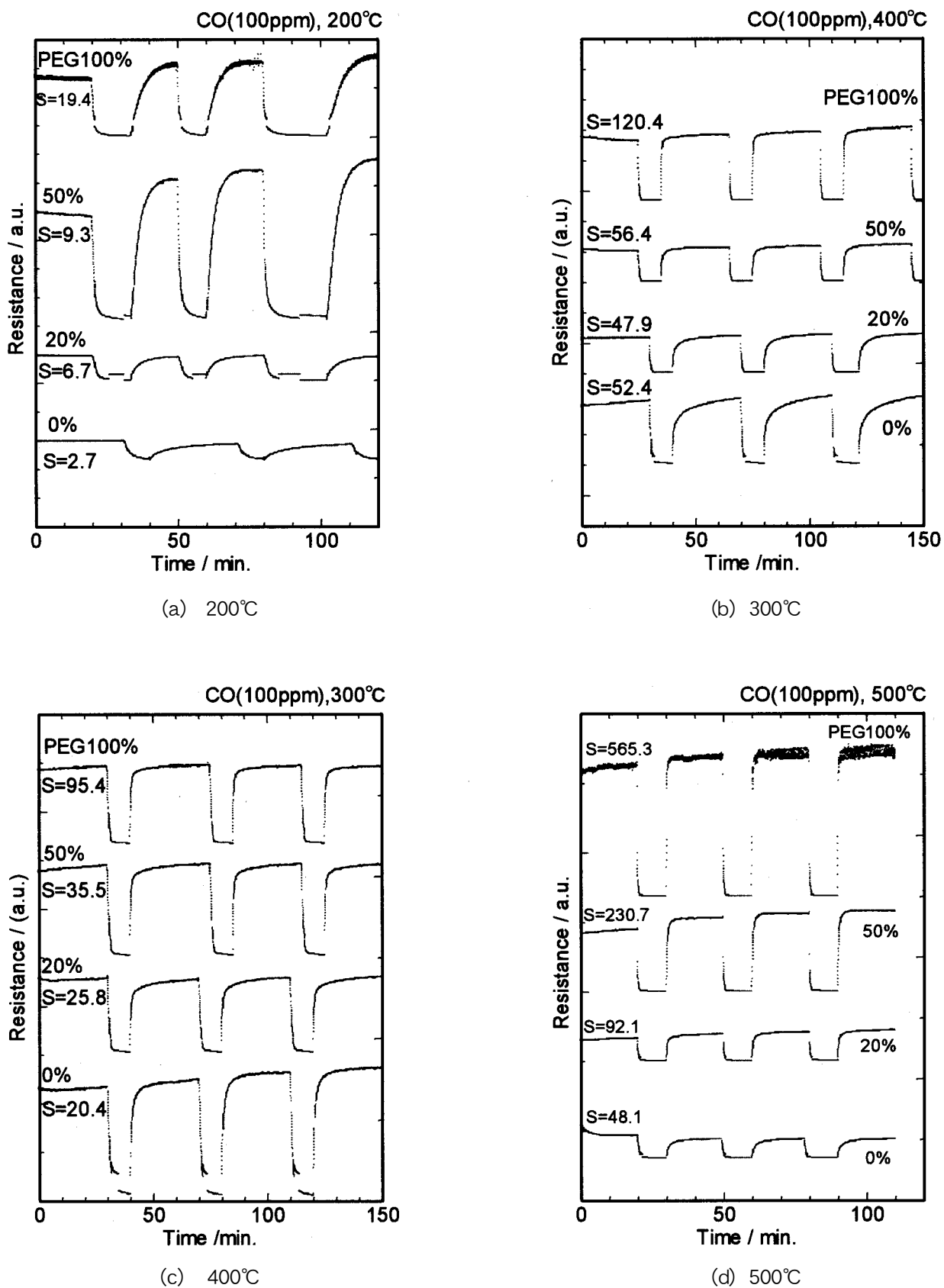


図8  $\text{SnO}_2$ 薄膜のCO100ppmに対するセンサ特性

(100ppm) に対するセンサ特性の測定結果を示す。横軸は時間 (分), 縦軸は抵抗値 ( $\Omega$ ) であり,  $S$  はセンサ感度 ( $S=R_{air}/R_{co}$ ) を表す。いずれの測定温度においても, PEG を添加したセンサ膜は PEG を加えていないセンサ膜に比べて高い感度を示していることが観察され, PEG の添加量が 20%  $\rightarrow$  100% と多くなるに従い CO ガスに対する感度が向上することが確認された。さらに, PEG を添加することによりガスに対する応答性が向上する傾向にあった。また, 測定温度が上昇するに従い, センサの感度は向上し, 500 $^{\circ}$ C 時に最大 565.3 という非常に高い感度を示す試料が得られた。

図 9 に化学修飾ゾルゲル法により作製した SnO<sub>2</sub> センサの NO (100ppm) に対する 400 $^{\circ}$ C におけるセンサ特性を示す。PEG を添加していない試料および, Pt を 1wt% 添加した SnO<sub>2</sub> 膜の場合, いったん抵抗が上昇し, すぐに元の抵抗以下に下がってしまうのに対し, Zr を 1 wt% 添加した試料の場合は, 抵抗が元の抵抗値に戻るものの, 抵抗値が初期抵抗値より下がることはなかった。通常, 図 10 にも示すように, CO に対する反応は抵抗が下がる方向に検出される。PEG 無添加や Pt 添加の場合には CO ガスとの選択性は期待できない。それに

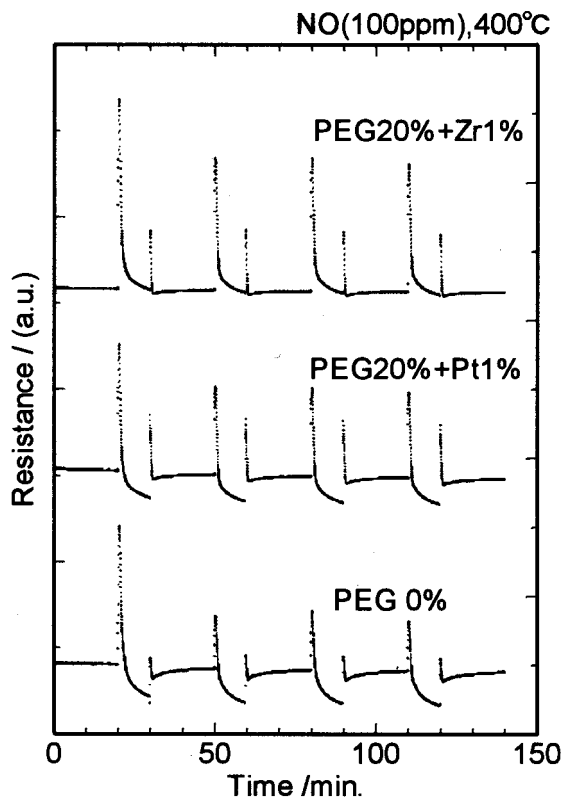


図 9 NO (100ppm) に対するガス検知特性

対し, Zr を添加した試料の場合には, NO ガス中において CO ガスを選択的に検知できる可能性があると思われる。

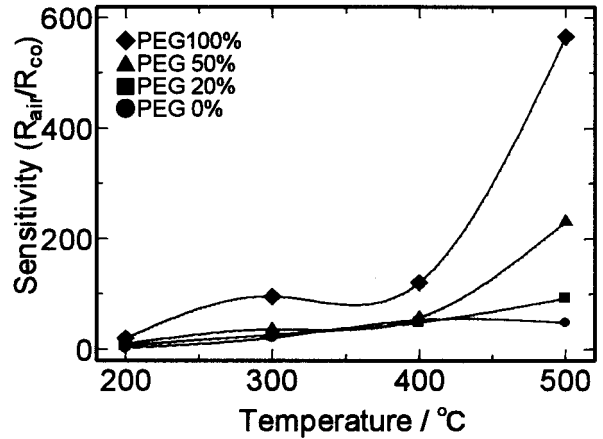


図 10 測定温度に対するセンサ感度の変化

図 10 に測定温度に対するセンサ感度の変化を示す。測定温度の上昇に伴いセンサ感度は向上し, 特に 500 $^{\circ}$ C の時に飛躍的に感度が向上した。また, PEG 添加量の増加に伴いセンサ感度 ( $S$ ) は一様に上昇を示し, 500 $^{\circ}$ C  $\cdot$  PEG100% 添加の場合に最大感度  $S=565$  を示すセンサ膜が得られた。

### 3. 5 Snゾルより作製した転写紙センサの特性

図 11 に Sn ゼルより作製した転写紙の CO

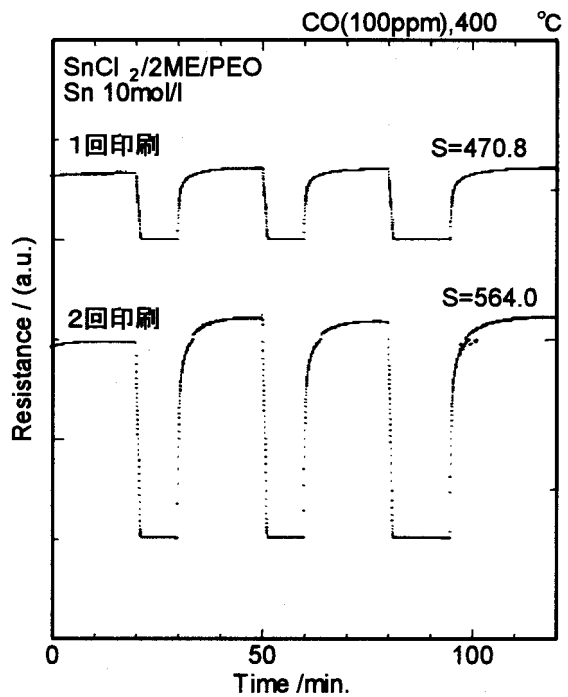


図 11 Sn ゼルより作製した転写紙の CO 検知特性

(100ppm) に対する検知特性を示す. 1回印刷時に $S=470.8$ , 2回印刷の場合に $S=564.0$ とゾルゲル法によりスピコーティングから得られた試料とほぼ同様の値を示すセンサ膜が得られ, 性能的にほぼ同等のものが作製できることが明らかになった.

## 4. 考察

### 4.1 ゾルにおけるPEGの配位状態

粒子凝集の抑制効果におけるPEGの役割を確認するために, FT-IR測定を行った. 図12にSnゾルの乾燥体とPEGのFT-IRスペクトルを示す.

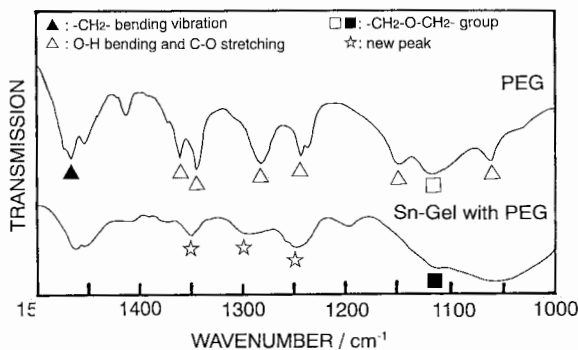


図12 Snゾル乾燥体とPEGのFT-IRスペクトル

PEGに特徴的なピークとして,  $1466\text{cm}^{-1}$ の $\text{CH}_2$ -bending,  $1359, 1343, 1280, 1240, 1149, 1077\text{cm}^{-1}$ のOH-bendingとCO stretching,  $1114\text{cm}^{-1}$ の $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ -基が観察される<sup>12)</sup>. それに対し, PEGを添加したゾルの乾燥物からは, PEG特有のピークが観察されず, 新たに $1350, 1300, 1250\text{cm}^{-1}$ にピークが観察されている(☆). 加藤らによると, PEGにより化学修飾処理をしたTiアルコキシドにおいて,  $1350, 1300, 1250\text{cm}^{-1}$ の吸収はTiにPEGが配位したことによるピークということが報告されている<sup>12)</sup>. 本研究においても, ほぼ同様の位置に吸収が確認されることから, 図中(☆)で示されているピークはSnにPEGが配位した結果によるものと考えられる.

したがって, PEGの添加による粒子凝集の抑制効果は, 図13に示すようにPEGが化学修飾剤としてSnに配位し, Sn原子同士の距離を遠ざけたことによるものと考えられる.

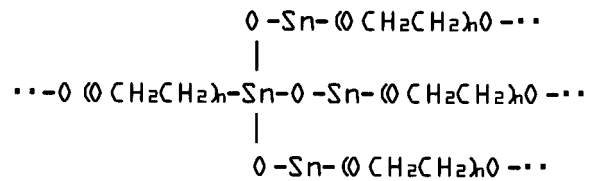


図13 化学修飾剤(PEG)のゾル中における反応

### 4.2 SnゾルにおけるPEGの果たす役割

本研究において得られた $\text{SnO}_2$ 薄膜センサは, COガスに対して最大感度565と非常に高い感度を示し, ppmオーダー以下の低濃度COガスのセンシングについて期待がもてる結果が得られた. この結果は, Snゾルの調製時に添加したPEGが大きく寄与していると考えられる. AFM観察に示すように, PEG無添加に比べてPEGを添加することにより $\text{SnO}_2$ 粒子は微細化し, 高表面積化する. それに従い, 図11に示すようにCOガスに対する感度も比例的に向上する結果が得られた.

これらの効果は, 加藤らの報告している $\text{TiO}_2$ における微細構造制御と若干異なった結果を示している. 当初は, 加藤らの報告するようにPEGの添加により $\text{SnO}_2$ 薄膜がナノオーダーの多孔化膜を形成することが期待されたが, 本研究においてはそのような構造は観察されなかった<sup>11)</sup>. このこと理由として2つが考えられる.

一つは, PEGの添加方法の違いがある. 加藤らはTiアルコキシドを十分反応させてからPEGを添加しているのに対し, 我々の実験では最初の段階からPEGを添加し加熱還流を行っている. そのため, PEGがより細かくゾル中に分散し, Snに対して微細に配位した結果, 上記のような結果になったと考えられる.

もう一つは,  $\text{SnO}_2$ の難焼結性が考えられる.  $\text{TiO}_2$ に比べて $\text{SnO}_2$ は焼結性に劣るため, 薄膜成型時にナノポア構造が達成できなかった可能性が考えられる. これらの是非については, 現在調査中であり今後検討していきたい.

## 5 まとめ

化学修飾ゾルゲル法を用いてCOガスに対して高い感度を有する $\text{SnO}_2$ 薄膜センサの作製に成功した. 本研究により, 原料に $\text{SnCl}_2$ を用いることにより低コスト化が可能になること, 並びに化学



修飾材料としてはPEG (M.W.2,000) が優れていることが確認された。

本研究で得られたSnO<sub>2</sub>薄膜は粒径10nm前後のSnO<sub>2</sub>粒子から構成されており、その分散にはPEGの添加が有効であることが確認された。

また、本研究で得られたCOセンサは最大感度565を示し、微量CO成分にも対応可能なことが示された。これは、添加したPEGによりSnO<sub>2</sub>粒子が微細化し、高比表面積化した結果であると考えられる。

#### <参考文献>

- 1) 一ノ瀬昇, 他” エレクトロセラミックス”, 技報堂出版 (株), p.194-234.
- 2) 大西久男:” ニューセラミックス”. Vol.11, No.8, p. 9 - 15 (1998)
- 3) 曾布川正, 他:” 静岡県静岡工業技術センター研究報告”. Vol.44, p. 1 - 8 (1999)
- 4) 川原昭彦:” 平成9年度佐賀県窯業技術センター業務報告”. p.108 - 112 (1998)
- 5) A.NAKAJIMA : "J.Mat.Sci.Lett.", Vol.12, p.1778 - 1780 (1993)
- 6) J.P.Chatelon et.al. : "Thin Solid Films", Vol.247, p.162 - 168 (1994)
- 7) M.Labeau et.al. : "Thin Solid Films", Vol.248, p. 6 - 11 (1994)
- 8) 高尾泰正, 他:” 名古屋工業技術研究所報告”. Vol.49, No.3, p.169 - 173 (2000)
- 9) 庄山昌志, 他:” 日本セラミックス協会2000年年会講演予稿集”. 1K12, p.116 (2000)
- 10) 庄山昌志, 他:” 日本セラミックス協会2001年年会講演予稿集”. 2I27, p.289 (2000)
- 11) 加藤一実:” セラミックス”. Vol.30, No.11, p.1021 - 1024 (1995)
- 12) Kazumi KATO et.al. : "J.Am.Ceram.Soc.", Vol.79, No.6, p.1483 - 1488 (1996)
- 13) 日本工業規格JIS B 0601-1994: 表面粗さ