

機関番号：13903

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560323

研究課題名 (和文) 光化学堆積と光化学ドーピングによる室温動作薄膜水素センサーの作製

研究課題名 (英文) Fabrication of thin-film hydrogen sensors operating at room temperature by photochemical deposition and photochemical doping

研究代表者

市村 正也 (MASAYA ICHIMURA)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：30203110

研究成果の概要 (和文)：光化学堆積法を用いて酸化スズ膜を堆積し、水素ガスセンサーを作製した。光化学堆積法では、光照射によって溶液中で酸化スズ生成反応が起き、膜はナノ微粒子の集合体となる。したがって膜は大きな実効表面積を持ち、より低い温度で高い感度が期待できる。さらに感度を高めるため、光化学堆積法を発展させた光化学ドーピング法にて触媒である Pd を添加した。その結果、室温にて 10ppm 程度の低濃度水素にも高い感度を持つセンサーの作製に成功した。

研究成果の概要 (英文)：We fabricated highly sensitive room temperature hydrogen sensors based on SnO₂ films. The films were deposited by the photochemical deposition. The deposition solution contained 10mM of SnSO₄ (pH around 1.4). The solution dropped on the substrate was irradiated with the light. The sample annealed at 200°C showed current increase by a factor >10³ within 1 min for 5000 ppm hydrogen at room temperature. The sensitivity and response speed were further improved by UV irradiation using a low-pressure Hg lamp both in vacuum and in air.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子デバイス・電子機器

キーワード：水素センサー、光化学堆積、酸化スズ

1. 研究開始当初の背景

新エネルギー源としての燃料電池の重要性は広く認識されており、すでに試験的な導入は始まっている。しかし燃料電池の燃料である水素は、大きな拡散係数、広い爆発濃度域、小さな発火エネルギーを持っているため、都市ガスよりはるかに危険性は大きく、水素の利用に際しては安全性の確保が重要な課題となる。そして安全性の確保のために必要なのが水素センサーであり、微量な水素漏れ

を検知することで、爆発事故を未然に防ぐことができる。現在すでに水素センサーは市販されており、その材料として一般に酸化スズ SnO₂ の焼結体が広く用いられている。これらセンサーは酸化スズの焼結体を 300～400°C に加熱した状態で用いる。よって小型化には限界があり、また動作させ続けるには電力を必要とする。しかも高温のセンサー自体が発火源となる恐れさえある。燃料電池の利用が本格化すれば、水素貯蔵・運搬のための施設

設備も多数必要になる。安全の確保のためには、センサーはいたるところに偏在し、かつ燃料電池の動作時だけでなく24時間常に作動し続けなければならない。したがって水素社会には、現行の製品とは異なる、新しい水素センサーが必要である。

2. 研究の目的

本研究で開発を試みる水素センサーは次の二つの特徴をもっている。

- ・薄膜であり、シリコン酸化膜を介してシリコン基板上に作製できる。(小型化可能)

- ・室温で動作し、加熱機構が不要である。(低消費電力、シリコン集積回路との適合)

この二つの特徴をもつセンサーが作製できれば、信号処理を行うシリコン集積回路と一体化させ、ワンチップの水素センサーが実現する。独立した検出計器が小型化できるだけでなく、燃料電池を含むシステム内の複数箇所にセンサーを配置、安全性を確保することも可能になる。

3. 研究の方法

この目的を達成するために、本研究では独自に開発した光化学堆積法を用いて酸化スズ膜を堆積し、ガスセンサーの作製を試みる。抵抗型ガスセンサーは、上記のように、雰囲気によって表面電荷量が変わり物質の電気抵抗が変わることを基本の動作原理とする。そのため、実効的な表面積が大きくなるよう粉末の焼結体を通常用いる。薄膜状のセンサーの場合も、感度を高めるには膜をできる限り微小な粒子で構成する必要がある。光化学堆積法では、光照射によって溶液中で酸化スズ生成反応が起き、ナノ微粒子が形成、それが基板に付着するため、膜はナノ微粒子の集合体となる。したがって膜は大きな実効表面積を持つ。また粒子が小さいため(表面/体積比が大きいため)、表面の状態によって膜全体の抵抗が大きく変わる。よって従来用いられてきた径の大きな粒子の焼結体よりも反応性が高く、より低い温度で高い感度が期待できる。

本研究では、さらに感度を高めるため、光化学堆積法を発展させた光化学ドーピング法にてパラジウムPdを添加する。Pdイオンを含む水溶液を酸化スズ膜上に滴下し、紫外線を照射することでPdイオンが還元され、結果的にPdが膜表面さらに内部にも添加される。Pdは水素分子の分解に際し触媒として働くので、ドーピングによって水素に対する反応性が増すと期待される。

4. 研究成果

(1) 素子作製

純水に SnSO_4 :10mM を溶かし、硝酸によりpHを1.4に調整したものを試料作製溶液とし

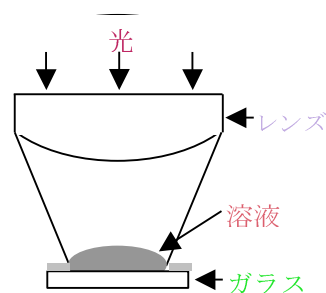


Fig. 1 drop-PCD法の模式図

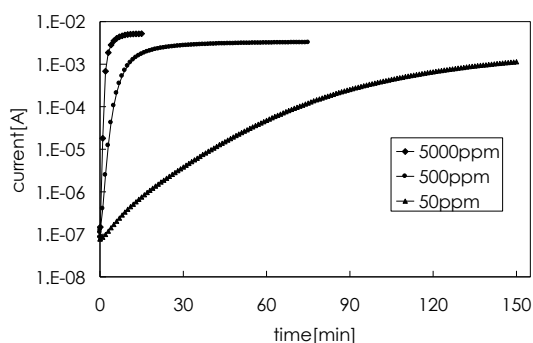


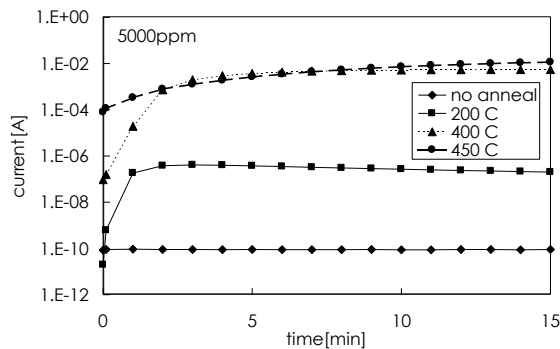
Fig. 2 窒素雰囲気 400°Cアニールの特性

た。アルキルベンゼンで脱脂洗浄したガラス基板上に直径13mmの円状のマスクを施した。Fig. 1に示すように基板上に試料作製溶液を数滴垂らし、レンズで集光された超高圧水銀ランプの光を照射した。溶液は光に反応し、すぐに白濁してしまうため、5分毎に純水洗浄と乾燥を施して再度溶液を滴下した。5分では薄膜が十分に堆積しないため、これらの工程を10回繰り返した。膜厚は $0.15\mu\text{m}$ となった。作製された SnO_2 薄膜上に 0.2mm の間隔があるくし形のAu(金)電極を真空蒸着した。後、Pd溶液(PdCl₂:177mg、濃塩酸:0.5ml、純水:500ml)を数滴垂らし、光を照射することでPdドーピングを行った。Pdは水素に対して触媒作用を有し、感度を上昇させる効果がある。その後、窒素または酸素雰囲気中で、温度を変えてアニールを施した。アニールはチャンバー内を真空引きした後、雰囲気ガスの圧力を0.1atmにして行う。20分で目標の温度に到達し、1時間温度を保持した後、ヒーターの電源を切り自然に温度を下げた。

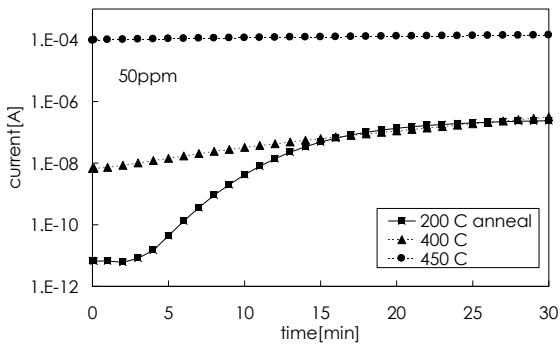
(2) センサー特性

窒素雰囲気中400°Cでアニールした試料を作製し、水素濃度を変えて変化を調べた。測定は全て同じ試料を用いた。測定結果をFig. 2に示す。横軸が水素を注入してからの時間であり、縦軸が2V印加時の電流の値で、変化が大きいため対数で表示している。

濃度ごとの電流の変化を比較すると、5000ppmでは水素注入直後から大幅な電流の増加が見られ、5分程で電流の変化が安定化



(a)



(b)

Fig. 3 5000ppm (a)、および 50ppm (b)水素に対する、異なる温度でアニールした試料の反応

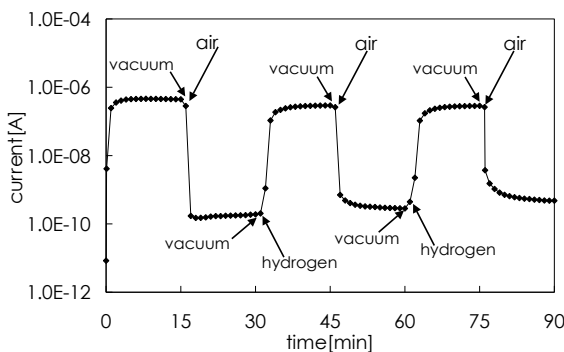


Fig. 4 200°Cアニール試料の回復特性

した。15分後の電流の増加は 6×10^4 倍になっている。500ppm、50ppm と濃度が減少するに従って安定化するまでの時間が増え、反応速度の減少が見られた。電流の到達点は濃度とともに減少する傾向があるが、濃度の変化に比べれば変化の大きさは小さい。濃度が高ければ水素との反応が活発に起こり変化がより高速になるが、低濃度でも時間が経過することで反応する水素が増えていき、最終的には高濃度とあまり変わらない電流の変化を示すと考えられる。反応速度の濃度依存性は強く、水素濃度 5000ppm では 2 分後には電流が 7700 倍になっているが、500ppm では 7700 倍に到達するのは 10 分後、50ppm では 120 分

後となっている。このように反応速度から水素の濃度をある程度判別できると考えられる。

アニール温度を変えることでセンサ特性にどのような違いがあるか調べた。アニールの雰囲気は窒素 0.1atm である。アニール温度は 450°C、400°C、350°C、300°C、200°C とした。5000ppm の水素に対する測定結果を Fig. 3(a) に示す。450°C では水素を注入する前から電流が比較的高く、水素注入後も電流の変化は緩慢であり、電流の変化も小さかった。アニール温度が減少するにつれて水素注入前の電流の値は減少した。300~400°C の試料では約 5 分後に安定化するという結果を示したが、反応速度の大きな差は見られなかった。また、350°C が最も大きな電流変化を示し、変化倍率は 1.2×10^6 であった。200°C の試料では水素注入直後から大きな電流の上昇が見られ、1 分後には、ほぼ安定化した。低いアニール温度の試料が高い反応速度を有することを示す。しかし、アニールを施していない試料は水素に対してまったく反応を示さなかったことから、ある程度の温度が必要であると考えられる。

次に水素濃度 50ppm のガスを用いて、各アニール温度の試料の違いを調べた。測定には 5000ppm の水素測定に用いた試料と同じものを使用した。結果を Fig. 3(b) に示す。450°C の試料ではほとんど反応しなかった。300~400°C の試料では電流の増加が見られたが、その変化量は小さかった。また、反応速度も遅く、15 分後でも電流は安定化しなかった。200°C では、他の温度と比べて大きな電流の増加を示した。また、反応速度も速いことが見て取れる。よって低温アニールによって高い反応速度の水素ガスセンサが作製可能であることが分かる。

200°C でアニールされた試料の回復特性を評価した。水素注入まではこれまでと同じ条件で測定し、水素注入 15 分後から 1 分間、水素を取り除くため真空引きをし、その後大気を 1.0atm まで注入した。水素濃度は 5000ppm とした。測定結果を Fig. 4 に示す。400°C でアニールされた試料では、大気に 15 分間さらしても 1 桁ほど電流が減少しただけだったが、200°C の試料では、大気を注入した瞬間から大幅な電流の減少が確認できた。これは水素に対する反応速度と同様の結果を示していることから、低温アニールされた試料でのガスに対する敏感な反応が確認できた。

(3) 紫外線照射効果

前節でもっともよい特性を示した窒素雰囲気 200°Cアニールの試料に対し、低圧水銀灯を用いて紫外線照射を行い特性変化を調べた。低圧水銀灯照射は空気中の酸素をオゾ

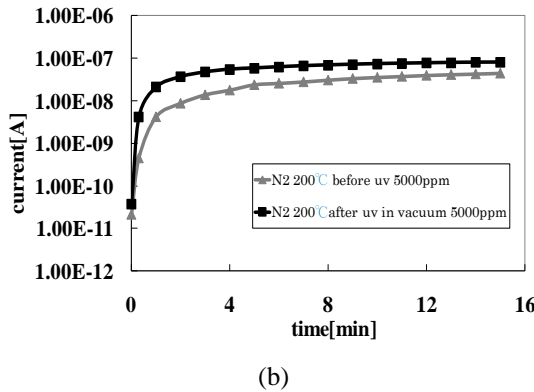
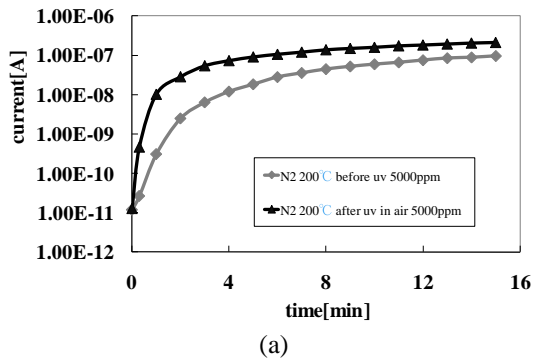


Fig.5 5000ppm 水素に対する反応の紫外線照射による変化。(a) 空气中、(b) 真空中照射

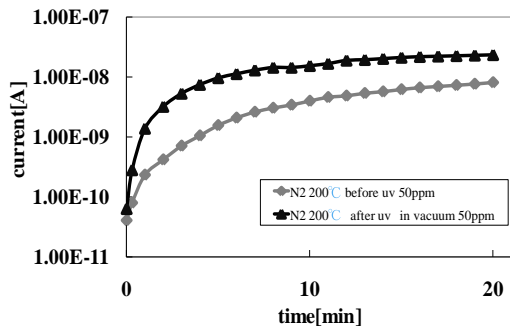


Fig.6 50ppm 水素に対する反応の真空中紫外線照射による変化。

ン化し、それがセンサー表面状態をより酸素過剰な状態にし、水素との反応性が増すと予想した。オゾン生成とそれ以外の効果を区別するため空气中と真空中で照射を行った。

結果を Fig. 5 に示す。空气中、真空中のいずれの照射によってもほぼ同様の高感度化・高速化が観測された。低濃度水素に対しても照射効果は Fig. 6 に示すように顕著で、50ppm 水素で 1 分間に電流値が一桁以上増加するきわめて高感度なセンサーを実現できた。

紫外線照射による感度向上のメカニズムを解明するため X 線光電子分光測定を行ったが、Pd の化学結合状態など表面状態の紫外線照射による有意な変化は観察されなかった。真空中、

空气中いずれにおいても紫外線照射の効果が得られることから、その効果は気体分子と酸化スズ膜表面との反応が原因ではなく、酸化スズ膜内部の特性変化が原因と推測される。

(4) 成果の位置づけ

室温で高い感度を持つ抵抗型水素センサーは報告例がなく、本研究のセンサーはその先例になると考えられる。一方で、電流値が小さすぎるため、簡易な測定器では測定できないという問題点を有する。感度を下げずに素子の抵抗値をコントロールすることが、最終的な実用化には必要であろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① M. Ichimura, Aodengbaoleer, and T. Sueyoshi, "Properties of Gas Sensors Based on Photochemically Deposited Nanocrystalline SnO₂ Films", Phys. Status Solidi C Vol.7, pp.1168-1171 (2010) 査読有り

② M. Ichimura and T. Sueyoshi, "Room Temperature Gas Sensor with a High Sensitivity to Hydrogen Based on SnO₂ Films Prepared by Photochemical Techniques", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.48, 015503 (2009) 査読有り

[学会発表] (計 2 件)

① Dengbaoleer Ao, M. Ichimura, "UV irradiation effects on hydrogen sensors based on SnO₂ thin films fabricated by the photochemical deposition", Renewable Energy 2010, 2010.6.30, 横浜

② M. Ichimura, Aodengbaoleer, and T. Sueyoshi, "Properties of gas sensors based on photochemically deposited nanocrystalline SnO₂ films", 23rd Int. Conf. Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 2009.8.24, Utrecht, Netherlands

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市村 正也 (MASAYA ICHIMURA)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：30203110