

抵抗変化型NO_xセンサ

山田靖, 妹尾与志木, 増岡優美, 山下勝次

Resistive-type Nitrogen Oxides Sensor

Yasushi Yamada, Yoshiki Seno, Yumi Masuoka, Katsuji Yamashita

要 旨

地球環境を保護するために、自動車や工場から排出される有害ガスを低減させる必要がある。それらの有害ガス中で特に窒素酸化物 (NO_x) は、低濃度でも人体や動植物に悪影響を及ぼすために、一層の低減が必要となっている。その1つの方法として、小型で安価なNO_xセンサを用いて、NO_x発生源の排ガス中に含まれるNO_x濃度を連続モニタすることにより、NO_x排出量を最少に制御するシステムが考えられる。

排ガス管に直接取り付けられるセンサとしては、メンテナンスフリーでかつ耐熱性を要求されるため、耐熱性機能材料である酸化物半導体を用いた抵抗変化型や、固体電解質を用いた起電力型及び電流型が候補になる。この中で、酸化物半導体を

用いた抵抗変化型は、その構造が簡単であることから、小型かつ安価という利点がある。

そこで、耐熱性が期待されるスピネル型結晶のZn₂SnO₄薄膜を用いた抵抗変化型NO_xセンサを試作し、そのNO_x検出特性を検討した。多元RFスパッタリング法により成膜したSbをドーブしたZn₂SnO₄薄膜は、1000 °Cの熱処理後にスピネル単相の結晶構造を示し、それを用いたNO_xセンサは、600 °Cにおいて0 ~ 300ppm程度の低濃度NO₂に対して良好な検出特性を示した。また、実用上重要である共存ガスの濃度変化や周囲温度の変化等がNO_x検出特性に及ぼす影響についても調べた。さらに、この薄膜の還元性雰囲気に対する耐熱性を調べ、その限界を明らかにした。

Abstract

Harmful gases, such as nitrogen oxides, carbon monoxide and hydrocarbons, cause serious atmospheric pollution; it is important to reduce the emission of these gases from automobiles and plants. For reducing particulate nitrogen oxides, a solid-state nitrogen-oxides sensor attachables to exhaust systems is urgently demanded.

Resistive-type nitrogen oxides sensors utilizing a metal oxide semiconductor are advantageous because they are compact and inexpensive.

A Sb-doped Zn₂SnO₄ thin film with spinel-type structure which was deposited by sputtering from multi-targets of constituent metals, followed by annealing at 1000°C, showed fairly good nitrogen dioxide sensing characteristics over the range from 0 to 300 ppm at 600°C. In addition, the durability of the film in high-temperature combustion exhaust was examined, and the upper limiting temperature was obtained.

キーワード

窒素酸化物, 排ガス浄化, 酸化物半導体, ガスセンサ, 自動車

1. はじめに

地球環境を保護するために、自動車や工場から排出されるNO_x、CO、HC等の有害ガスを低減する必要がある。この中でも特にNO_xは低濃度で人体や動植物に悪影響を及ぼすために、一層の低減が必要となっている。

その1つの方法として、発生源の排ガス中に含まれるNO_x濃度を検出し、その濃度が最少となるように燃焼制御や排ガス浄化装置の制御を行うことにより、NO_x排出量を低減させる方法が考えられる。そのためには、排ガス中のNO_x濃度を直接測定し制御する方法が必要となる。これまでNO_x濃度を測定する方法は基準ガスを必要とする化学発光法等の光学式分析計によるもので、これは大型かつ高価であり、排ガス管に直接取り付けられるものではない。そこで、それらに替えて、小型で安価なNO_xセンサの開発が盛んになってきている。

排ガス管に直接取り付けのセンサとしては、メンテナンスフリーでかつ耐熱性を要求される。その要件を満たすNO_xセンサとしては、耐熱性機能材料である酸化物半導体を用いた抵抗変化型や、固体電解質を用いた起電力型及び電流型がある。この中で、酸化物半導体を用いた抵抗変化型はその構造が簡単であることから、小型で安価なセンサを構成できる。このタイプのNO_xセンサについては近年研究が盛んになっており、SnO₂^{1,2)}、ITO³⁾、YBCO^{4,5)}、WO₃^{6,7)}、TiO₂^{8,9)}、Zn₂SnO₄^{10,11,12)}を用いた研究例がある。しかしその多くは断片的であり、材料物性、NO_x検知特性、及び耐熱性までの一貫した研究例が見あたらない。そこで、本報告ではSbをドーピングしたスピネル型結晶のZn₂SnO₄薄膜を用いた抵抗変化型NO_xについて、材料物性、NO_x検知特性、共存ガス等のNO_x検知特性に及ぼす影響、及びその耐熱性について述べる。

2. センサ材料及び構造

抵抗変化型ガスセンサは、数百の温度領域で、周囲のガス条件によって酸化物半導体の電子的な物性が変化し、その結果、酸化物半導体の電気抵

抗が、ガス雰囲気によって変化する原理によるものである。従って、用途に応じた抵抗変化率（感度）や変化速度（応答特性）等に加えて耐熱性を得るために、材料として用いる酸化物半導体の選択は重要なポイントとなる。

2.1 センサ材料

排ガス管に直接取り付けのNO_xセンサとしては、充分なNO_x検出特性と共に、酸化性及び還元性雰囲気に対する耐熱性が重要である。ガスセンサ材料としての酸化物半導体としては、従来から家庭用のガス漏れ警報機に用いられているSnO₂やZnOが知られているが、これらの材料は還元性雰囲気に対する耐熱性が期待できない。また、MgAl₂O₄に代表されるスピネル結晶構造をもつ材料は、高温安定性に優れ、耐熱性が期待される材料系であるが、MgAl₂O₄は、その抵抗が極めて高く、ガスセンサ材料として用いることは困難である。同じスピネル結晶構造の材料系の中で、Zn₂SnO₄は、ガスセンサ材料として広く用いられているSnO₂とZnOから成るものであり、ガスセンサ特性と高温安定性の両立が期待される。そこで、Zn₂SnO₄を主成分とし、その抵抗を低減させるために、ドナーとしてSbを微量添加したものをセンサ材料として用いることとした。

そのSb-Zn₂SnO₄の薄膜は、Al₂O₃基板上に多元RFスパッタリング法により成膜した。スパッタリングターゲットには、金属Zn、Sn及びSbを用い、O₂とArの混合ガス中で、反応性スパッタリングにより成膜し、その後、空气中1000℃で1時間熱処理を行った。その成膜条件をまとめたものをTable 1に示す。熱処理後の膜は、EPMA (Electron Probe

Table 1 Sputtering condition for the Sb-Zn₂SnO₄ thin film.

Target	Zn, Sn, Sb
Substrate	Al ₂ O ₃ (Thickness 0.6mm)
Substrate temperature	300°C
Sputtered pressure	5m Torr
Flow rate of sputtered gas	O ₂ 10cm ³ /min, Ar 30cm ³ /min
Post annealing	1000°C in air for 1hour

Micro Analyzer) と X 線回折により解析した。Table 2 に EPMA による分析結果を、また Fig. 1 に X 線回折による測定結果を示す。Fig. 1 から、成膜した材料は、スピネル構造 Zn_2SnO_4 の単相になっていることを確認した。

2.2 構造

ガスセンサ特性を検討するための試料の構造を Fig. 2 に示す。センサは基板である Al_2O_3 の両面に形成してある 3 膜からなり、上面には Pt の櫛形電極（電極間距離 0.2 mm）と前述の Sb- Zn_2SnO_4 から成る感ガス膜が、また下面にはセンサを所定の動作温度まで昇温させるための Pt 薄膜から成るヒータが形成されている。それぞれの膜厚は、感ガス膜は $0.5 \mu m$ 、電極は $1 \mu m$ 、及びヒータは $2 \mu m$ とした。なお、電極とヒータの Pt 薄膜は DC スパッタリングにより成膜し、それらのパターンは、金属マスクを用いて成膜することにより形成した。

作製したセンサは、ガス流通系に配置し、センサ下面のヒータによりセンサを $600^\circ C$ に維持した状態で、ガス濃度変化に対するセンサ抵抗変化を測定した。なお、センサ抵抗の測定は、センサ上

Table 2 Composition of the deposited film characterized by electron probe micro-analyzer.

Amount of Sb_2O_3	0.55 molecular %
Zn/Sn ratio	2.42 (atomic ratio)

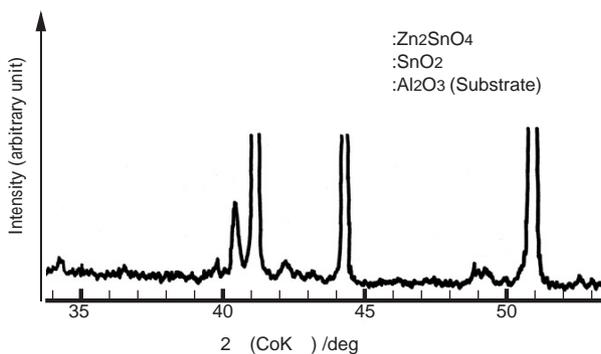


Fig. 1 X-ray diffraction profile of the deposited film after annealing at $1000^\circ C$.

面の櫛形電極間に 1 (V) の DC バイアスを印加し、微少電流計により測定した電流を抵抗値に換算した。

センサの温度は、ヒータとして用いている Pt 薄膜の抵抗をあらかじめ測定し、Pt の抵抗-温度係数により所定の温度まで昇温できるようにヒータの回路定数を設定した。また、昇温後は放熱条件が変動しても一定温度に維持するために、Pt 薄膜の抵抗が一定になるようにフィードバック制御を行った。

3. NO_x 検出特性

排ガス用の NO_x センサでは、NO と NO_2 の総和の濃度を検出できることが好ましい。しかし、一般に抵抗変化型ガスセンサでは、NO に比べ電子吸引性の高い NO_2 に対する感度の方が高い。NO と NO_2 比が大きく変化しない条件であれば、 NO_2 濃度を検出することにより NO と NO_2 の総和の濃度とある程度の相関が得られる可能性がある。そこで、まず NO_2 に対する特性を検討し、その後 NO と NO_2 の混合系について検討することとした。

本センサの特性は、Fig. 3 に示すガス流通系により測定した。測定に使用したガス組成はおおむね実際の排ガスを模擬したものであり、それらの測定条件をまとめて Table 3 に示す。

なお、Table 3 は基本的な測定条件を示しており、

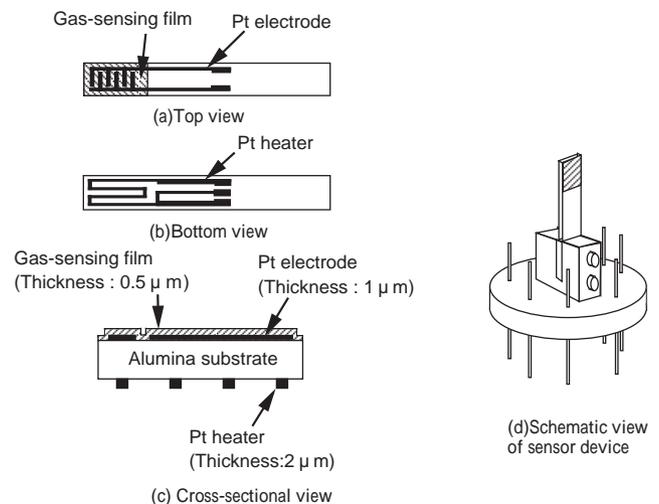


Fig. 2 Structure of the sensor. ($16 \times 3.3 \times 0.3 mm$)

NO₂濃度変化に対する測定を行う場合はTable 3の条件でNO₂濃度のみを変化させ、他のガス濃度は一定値のままとした。なお、全ガス流量は、N₂の流量を調整することにより一定値に維持した。一方、他のガス濃度変化や温度変化がNO₂検出特性に及ぼす影響を調べる場合は、影響を調べる項目のみを変化させ、他の条件は一定値のままとした。

3.1 基本特性

本センサの代表的な特性をFig. 4(a), (b)に示す。NO₂濃度を0 ~ 300ppmの範囲で増加させた場合、その増加と共にセンサ抵抗が増加し、0ppmと300ppmでは、おおむね1桁程度センサ抵抗が異なり、十分な感度を得られていることがわかる。ま

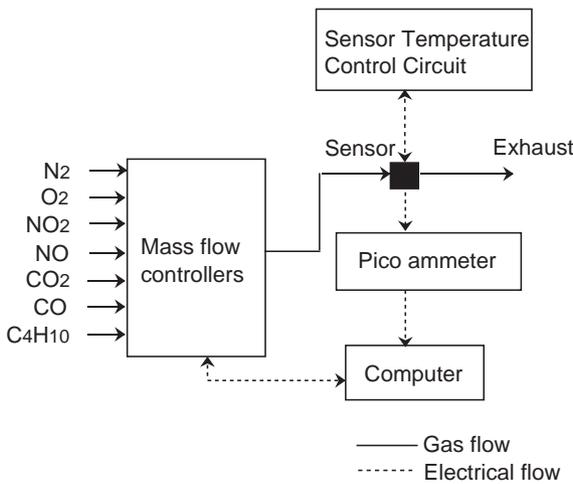


Fig. 3 Diagram of gas-sensing experiment.

Table 3 Basic composition of gases for gas-sensing experiment.

Gas concentration	O ₂	5 %
	NO ₂	50 ppm
	NO	0 ppm
	CO ₂	10 %
	CO	0 ppm
	i-C ₄ H ₁₀	50 ppm
	Water vapor	1 ~ 2 %
	Total flow rate (Balanced with N ₂)	5 l/min
Temperature	Sensor temperature	600
	Gas temperature	400

た応答性については、ガス流速等の条件によって前後するが、本測定では、センサ抵抗の変化が飽和値の90%に達する時間が10秒程度であった。

3.2 妨害ガスの影響

一般に排ガス中においては多種類のガス成分が共存しているため、NO_xセンサとしては目的とするNO_x濃度の変化に対してのみセンサ出力が変化し、他のガス濃度の変化にはできる限り影響されないことが望ましい。そこで、代表的な共存ガスである、O₂, CO, CO₂, HC (ここではi-C₄H₁₀を用いた)及びNOの濃度変化に対するNO_x検出特性への影響について検討した。その結果をFig. 5(a)~(e)に示す。この検討では、NO₂濃度を50ppm(一定)にしておき、影響を調べる該当のガス濃度のみを変化させた。なお、それぞれのガスの濃度は排ガスを想定した値を中心に変化させた。

影響はガス種によって異なり、O₂ (2 ~ 10%), CO (0 ~ 500ppm), CO₂ (0 ~ 20%) についてはほとんど影響が無かったが、i-C₄H₁₀ (0 ~ 500ppm)とNO (0 ~ 300ppm)についてはかなり影響が高いことがわかった。

3.3 温度の影響

排ガス中でセンサを使用する場合、燃焼条件によってそのガス温度が変化するためセンサ周囲の温度がかなり大きく変動する。そこで、センサ周囲のガス温度変化とセンサ自身の温度変化のNO_x検出特性に及ぼす影響について調べた。なお、センサ周囲のガス温度 (200 ~ 400)については、センサを取り付けている加熱フランジ内を流れるガス温度を熱電対で測定しながらそのフランジのヒータ電力を変えた。またセンサ温度 (580 ~

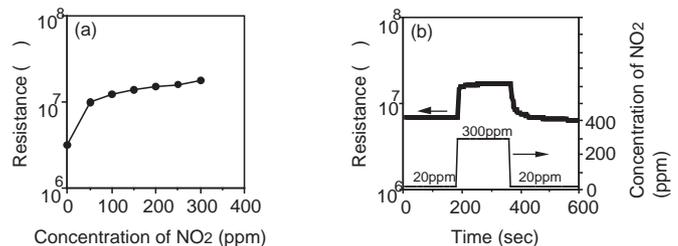


Fig. 4 Sensing characteristics to NO₂ (600°C). (a) Static characteristics (b)Response transient

620)については、センサチップの下面に形成してあるPt薄膜のヒータの電力を変えた。

Fig. 6に示す結果から、センサ周囲のガス温度は大きく変化してもNO_x検出特性にはほとんど影響を及ぼさないが、一方、センサ自身の温度はわずかな変化でも大きな影響があることがわかった。なお、本センサを実際に排ガス中で使用する場合には、センサ自身の温度は、センサの熱容量が小さく、かつ回路により精密に制御するため、その制御性が高く、実用上センサ温度の変動はほとんど問題にならないものと思われる。

4. 耐熱性

排ガスセンサは、燃焼条件等によって高温の排ガスに曝されることがあるので、その耐熱性は重要である。一般に酸化物半導体は酸素共存下ではかなり高温まで安定であるが、酸素が無い還元性雰囲気中での安定性が懸念される。そこで、モデル燃焼排ガスと電気炉とを用いて還元性雰囲気におけるセンサの耐熱性を検討した。

この検討は、加速試験的に高温で行うために、センサチップの下面に形成してあるPt薄膜のヒータを使用せず、センサチップを石英管中に置き、それを外部から電気炉により加熱する方法を用いた。なお、本試験は熱的に定常状態であるので、センサチップの温度は雰囲気温度と同様とみなした。そこへi-C₄H₁₀と空気を所定の流量比で燃焼させたモデル燃焼排ガスを導入し、試料を所定の時間還元性雰囲気中に暴露し、暴露前後での空気中のセンサ抵抗を比較すると共に、暴露中もセンサにはバイアス電圧を印加した状態で、センサ抵抗を連続測定した。

その結果をFig. 7に示す。ここでは

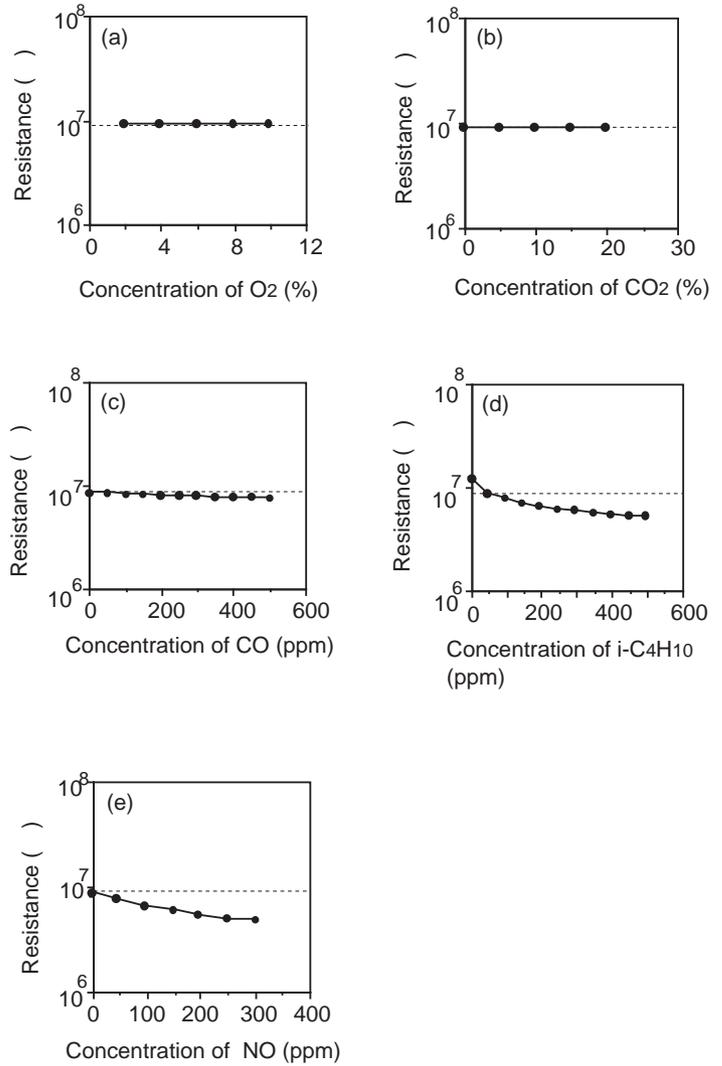


Fig. 5 Influences of various coexistent gases on the sensor resistance to 50ppm NO₂ (600°C). (a) O₂, (b) CO₂, (c) CO, (d) i-C₄H₁₀, (e) NO.

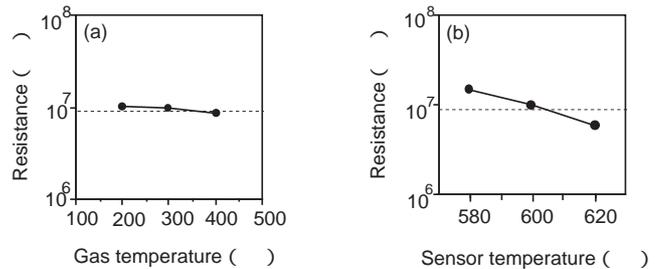


Fig. 6 Influence of gas temperature (a) and sensor temperature (b) on the sensor resistance under exposure to 50ppm NO₂. The sensor temperature was fixed at 600°C for (a).

空気過剰率(λ)は、 $\lambda = 0.86$ の還元性雰囲気で行った。なお λ とは、 $\lambda = (\text{空燃比}) / (\text{理論空燃比})$ で定義されるものである。

600 °Cでは暴露前後及び暴露中、いずれもセンサ抵抗の変化は見られなかった。一方、700 °Cでは還元性雰囲気において短時間の内にセンサ抵抗が上昇し、暴露前後で顕著なセンサ抵抗の違いが見られた。また、650 °Cではそれらの中間的な結果であったことから、本センサの還元性雰囲気に対する耐熱温度は600 ~ 650 °C程度であることが

が推測された。

前述のセンサ抵抗変化の原因を調べるため、センサをさらに高温の850 °Cで同様の還元性雰囲気に暴露し、SEM (Scanning Electron Microscope) によりセンサ表面の観察を行った。その結果、Fig. 8に示すように、暴露前後では表面の形態が著しく異なっていることがわかった。またEPMAとXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) で分析した結果、暴露後のものは高温の還元性雰囲気により金属酸化物が還元され金属状態になって蒸発した様

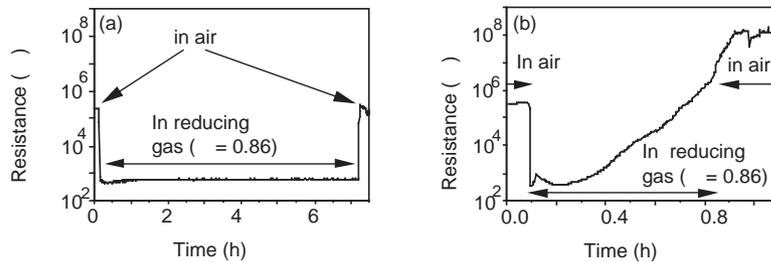


Fig. 7 In-situ measurement of sensor resistance upon switching-on and -off reductive gas flow. $\lambda = (\text{Air-fuel ratio}) / (\text{Stoichiometric air-fuel ratio})$. (a) Measured at 600°C (b) Measured at 700°C

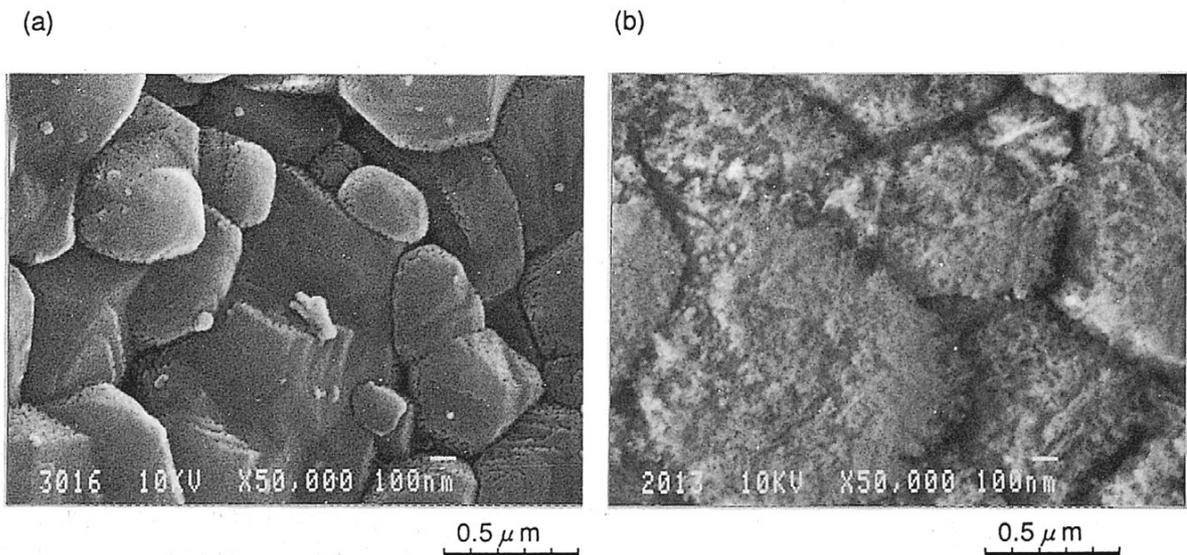


Fig. 8 Scanning electron microscopic view of gas-sensing film before (a) and after (b) the durability test ($\lambda = 0.86$) at 850°C for 1 hour.

子がみられた。

5. エンジン排気中の特性

センサをエンジンの排ガス管に取り付けてセンサ特性を測定した例をFig. 9に示す。使用したエンジンは直列4気筒の一般的なものである。

この測定では、排ガスは酸素過剰の $\lambda = 1.5$ とし、一定のエンジン条件のまま、排ガス中の NO_x 濃度を数ppm～数百ppmまで変化させ、化学発光式の NO_x 分析計の指示値とセンサ抵抗とを比較した。

Fig. 9の結果から、分析計の指示値とセンサ抵抗は相似的に変化し、排ガス中の NO_x 濃度に対応したセンサ出力が得られることがわかった。なおFig. 5(e)の結果から、本センサはNO濃度が増加すると、見かけの NO_x 濃度が減少したように見えるといった問題がある。従って、エンジン条件が大きく変化した場合はNOと NO_2 の比が大幅に変化することが予想されるので、総 NO_x 濃度との相関が低下してしまう。Fig. 9の実験では、一定のエンジン条件において NO_x 濃度のみを変化させたため、総 NO_x 濃度に対応したセンサ抵抗変化が得られている。

6. まとめ

多元RFスパッタリング法によりSbをドーピングしたスピネル単相の Zn_2SnO_4 薄膜を成膜することができた。これを用いたセンサは 600°C において0

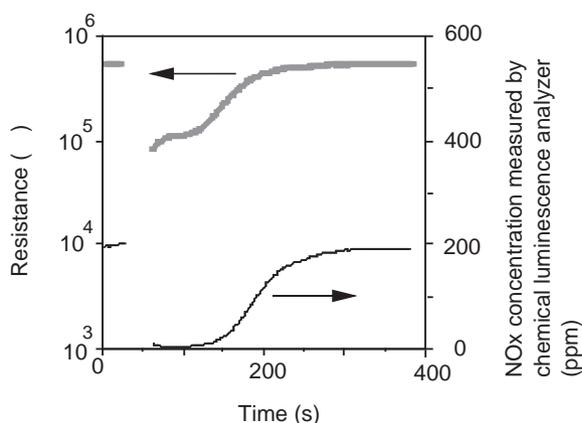


Fig. 9 Output characteristics of the sensor in engine exhaust.

～300ppmの NO_2 に対して、良好な検知特性を示すこと共に、還元性雰囲気600 までの耐熱性を有することがわかった。

謝辞

本研究のエンジン試験にあたり、トヨタ自動車株式会社の方々のご協力を頂きました事に感謝します。

参考文献

- 1) Chang, S. C. : "Thin-film Semiconductor NO_x Sensor", IEEE Tran. Elect. Dev., 26-12(1979), 1875
- 2) Sberveglieri, G., Faglia, G., Groppelli, S. and Nelli, P. : "Methods for the Preparation of NO, NO_2 and H_2 Sensors Based on Tin Oxide Thin Films, Grown by Means of the r.f. Magnetron Sputtering Technique", Sensors and Actuators B, 8(1992), 79
- 3) Sberveglieri, G. and Groppelli, S. : "Radio Frequency Magnetron Sputtering Growth and Characterization of Indium-tin Oxide (ITO) Thin Films for NO_2 Gas Sensors", Sensors and Actuators, 15(1988), 235
- 4) Huang, X. J., Cchoonman, J., and Chen, L. Q. : "High-Tc Superconductors as NO Sensor Material: a General Investigation", Sensors and Actuators B, 22(1994), 211
- 5) Kudo, S., Ohnishi, H., Matsumoto, T. and Ippommatsu, M. : " NO_x Sensor Using $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Films", Sensors and Actuators B, 23(1995), 219
- 6) Akiyama, M., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, N. : "Tungsten Oxide-based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO_2 ", Chemistry Letters, No.9(1991), 1611
- 7) Akiyama, M., Zhang, Z., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, N. : "Tungsten Oxide-based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust", Sensors and Actuators B, 13-14(1993), 619
- 8) Satake, K., Katayama, A., Ohkoshi, H., Nakahara, T. and Takeuch, T. : "Titania NO_x Sensors for Exhaust Monitoring", Sensors and Actuators B, 20(1994), 111
- 9) Huusko, J., Lantto, V. and Torvela, H. : " TiO_2 Thick-film Gas Sensors and Their Suitability for NO_x Monitoring", Sensors and Actuators B, 15-16(1993), 245
- 10) Matsushima, S., Kunitsugu, S., Kobayashi, K. and Okada, G. : " NO_2 Sensing Properties of Thick Zn_2SnO_4 Film", J of Ceramic Soc. of Jap., 103-3(1995), 302
- 11) 平塚, 小林, 内田, 勝部 : "スピネル型構造をもつZn-Sn系複合酸化物薄膜のガス検知特性", J of Ceramic Soc. of Jap., 104-11(1996), 1048
- 12) 山田, 妹尾, 増岡, 山下 : " Zn_2SnO_4 薄膜の NO_x 検知特性とその耐熱性", 第58回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 3a-ZD-1(1997), 419

著者紹介



山田 靖 Yasushi Yamada

生年：1961年。

所属：機能デバイス研究室。

分野：化学センサに関する研究。

学会等：応用物理学会，電気学会，自動車技術会会員。



妹尾与志木 Yoshiki Seno

生年：1955年。

所属：ミクロ解析研究室。

分野：TEM観察，X線回析を中心とした材料解析。

学会等：日本金属学会会員。

工学博士。



増岡優美 Yumi Masuoka

生年：1970年。

所属：機能デバイス研究室。

分野：化学センサに関する研究開発。



山下勝次 Katsuji Yamashita

生年：1954年。

所属：機能デバイス研究室。

分野：ガスセンサに関する開発研究。

学会等：日本化学会，応用物理学会，日本セラミックス協会会員。