

酸化亜鉛透明導電膜を感ガス材とした高出力電流水素センサー High-performance hydrogen gas sensors based on highly transparent conductive ZnO films for use in a sensitive material

高知工科大総研¹, 高知高専機械工学科² ○山本 哲也¹, 岸本 誠一^{1,2}, 宋 華平¹,
野本 淳一¹, 牧野 久雄¹

Research Inst., Kochi Univ. Tech.¹, Kochi National College Tech.², Tetsuya Yamamoto¹,
Seiichi Kishimoto^{1,2}, Huaping Song¹, Junichi Nomoto¹, Hisao Makino¹

E-mail: yamamoto.tetsuya @ kochi-tech.ac.jp

【はじめに】石油エネルギーに対する代替エネルギー開発と共に、燃料電池の研究開発への期待はますます盛んとなってきている。どのタイプの燃料電池も水素ガス (H_2) を燃料として使用している。該システム開発においては H_2 (爆発限界(空気中) (容量%で下限 4%、上限 75%)) の漏れに対する安全対策は必須である。従来の半導体ガスセンサーは抵抗変化型のセンサーである。出力電流は μA と小さく、ガスとセンサーとが反応するためのエネルギー付加 (例: 200~300℃ 以上の動作温度設定) は必要不可欠である。本研究の目的は、電流増幅回路を可能な限り必要としない、及びより低温動作可能な H_2 センサー実現 (図 1) である。

【実験方法】膜厚 50 nm の Ga 添加 ($Ga_2O_3:3 \text{ wt.}\%$) 酸化亜鉛 (GZO) 薄膜を、直流アーク放電を用いた反応性プラズマ蒸着法により、ガラス基板 (温度 200 °C) 上に成膜した。電気抵抗、結晶 (表面) 構造 (感ガス部を結晶子とするか粒界面とするか) 及び耐湿熱性制御の為に成膜中に流す酸素ガス流量は 5-25 SCCM まで変化させた。センサー特性は図 2 の測定装置 (自作) により、評価した。 H_2 濃度は米国仕様の 1 例に順じ、1 %とし、輸送ガスとして N_2 ガスを用いた。

【結果】表 1 に代表的な結果を示した。従来よりも、より大きな出力の電流実現は達成できた。低温 (150 °C) 側では従来と同様に電流増大が観察される。高温 (330 °C) 側では反対に電流減少が観察されたサンプルがあり、出力電流は mA 台である。後者の現象は、当該分野では初めてである。現段階では、低温側では、主感ガス部は結晶子内であり、高温側では、主感ガス部は粒界 (物理吸着) と考えている。低温側では、表面付近に化学吸着した酸素ガス分子 $O_2^-(ad)$ が H_2 と次の反応を起こし、センシングする H_2 を一部、浪費、電流増大を妨げていると考えている。 $H_2(g) + O_2^-(ad) \rightarrow H_2O(g) + O^-(ad)$ 。本講演ではセンシング機構の新規モデルなどについて議論する。

【謝辞】日本学術振興会科研費基盤研究 A (研究費番号 30320120) による支援を受けている。

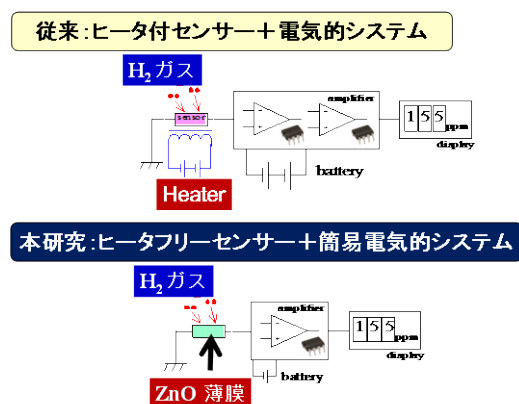


図 1. 従来の水素ガスセンサー (上図) と本研究でのガスセンサー (下図) の比較

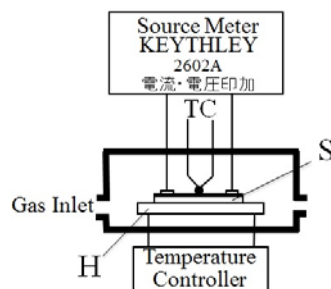


図 2. H_2 センシング特性評価系

表 1. GZO 薄膜の電気特性と出力電流

GZO 3wt. %	抵抗率 [$\mu\Omega m$]	キャリア密度 [$\times 10^{20} cm^{-3}$]	ホール移動度 [cm^2/Vs]	ΔI [mA] @330 °C	ΔI [mA] @150 °C
High Ne	4.35	5.93	24.23	+3.5	+0.1
Low Ne	23.6	1.89	13.98	-5.0	+0.1-+0.2