

酸化亜鉛透明導電膜を感ガス材とした高速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 誠一²,

野本 淳一¹, 牧野 久雄¹

Research Inst., Kochi Univ. Tech.¹, Natl. Inst. Tech., Kochi Col.²,

Tetsuya Yamamoto¹, Seiichi Kishimoto², Junichi Nomoto¹, Hisao Makino¹

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

【はじめに】燃料電池への期待はますます盛んとなっている。燃料電池は水素ガス (H₂) を燃料として使用する。本研究の目的は、(i) 低温 (200°C 以下) 駆動・高速応答 (T₉₀ (指示値 90% 到達時間) < 3s) H₂ ガスセンサの実現、と (ii) 検知機構解明を通しての ZnO 透明導電膜におけるキャリア輸送制御設計法の構築、とである。これまで、ガリウム添加 ZnO (GZO) 薄膜 (膜厚 50nm) において 150°C 条件で T₉₀ ~ 1s なる性能を有する H₂ ガスセンサの成果を報告した。一方、初期化 (検知阻害因子対策処理) に対する課題を明白化した。本講演では上記課題を確認すべくアルミニウム添加 ZnO (AZO) 薄膜 (膜厚 50nm) での結果と第 1 原理電子構造計算による酸素ガス分子 (O₂) の吸着特性 (上記阻害因子の 1 つ) について考察したその結果を報告する。

【研究方法】AZO 薄膜 (膜厚 50nm、ガラス基板 (温度 200°C)) は DC (200W) マグネトロンスパッタリング法 (ULVAC CS-L) で成膜した。センサ特性評価装置 (自作) は図 1 に示す。H₂ 濃度は米国仕様の例に順じ、1% (流量: 100sccm、導入時間: 10s) とし、輸送ガスは窒素ガス (400sccm) を用いた。第 1 原理電子構造計算には VASP 5.3.3 (GGA/PBEsol、400eV cut-off) を使用した。

【結果と考察】AZO 薄膜 (抵抗率 ρ : $8.44 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、キャリア密度 n : $3.98 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、Hall 移動度 μ_H : $18.6 \text{cm}^2/\text{Vs}$) で得られた検知特性 (図 2) は、T₉₀ (150°C) = 7s (検知電流変化指示値 ΔI : 1.8mA) であった。 ΔI の大きさは、前回報告の GZO 薄膜 ($\Delta I = 0.1 \text{mA}$ 、 $\rho = 4.35 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 $n = 5.93 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、 $\mu_H = 24.2 \text{cm}^2/\text{Vs}$) よりも 1 桁大きかった。これは検知機構モデルでの化学吸着子 O⁻ (1 価帯電格子間酸素原子) の密度差と考えている。大気暴露後、第 1 回目評価では、表面近傍での分子状電子受容吸着子と考える O₂⁻ (1 価) の検知阻害 ($\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{ad}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}^-(\text{ad})$: キャリア電子の無生成反応) と推測されるその現象を観察した。第 1 原理電子構造計算結果の解析からは、表面における水酸基の密度増大と共に、side-on 型 (2 つの酸素原子が表面に対してほぼ並行で吸着) から end-on 型へとその状態がエネルギー利得に因り、変態していく傾向がある、ことが分かった。end-on 型では、上記のキャリア電子無生成反応が生じると予測される。すなわち、搬送される H₂ の前半一部は検知されず、図 2 に示すような典型的な検知反応は観られない。

【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。第 1 原理電子構造計算では千葉貢治グループマネージャ ((株) 菱化システム) の支援を受けた。

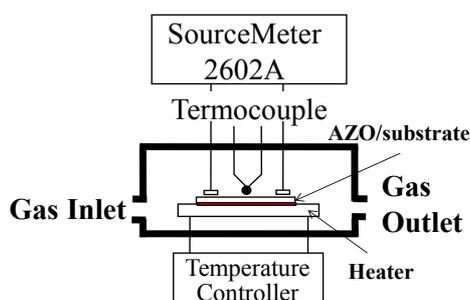


図 1. H₂ センシング特性評価系

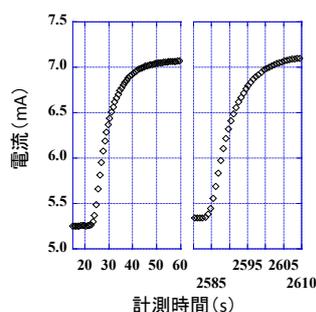


図 2. AZO 薄膜の出力電流変化