

ナノギャップ電極を有するガスセンサ 及びその製造方法

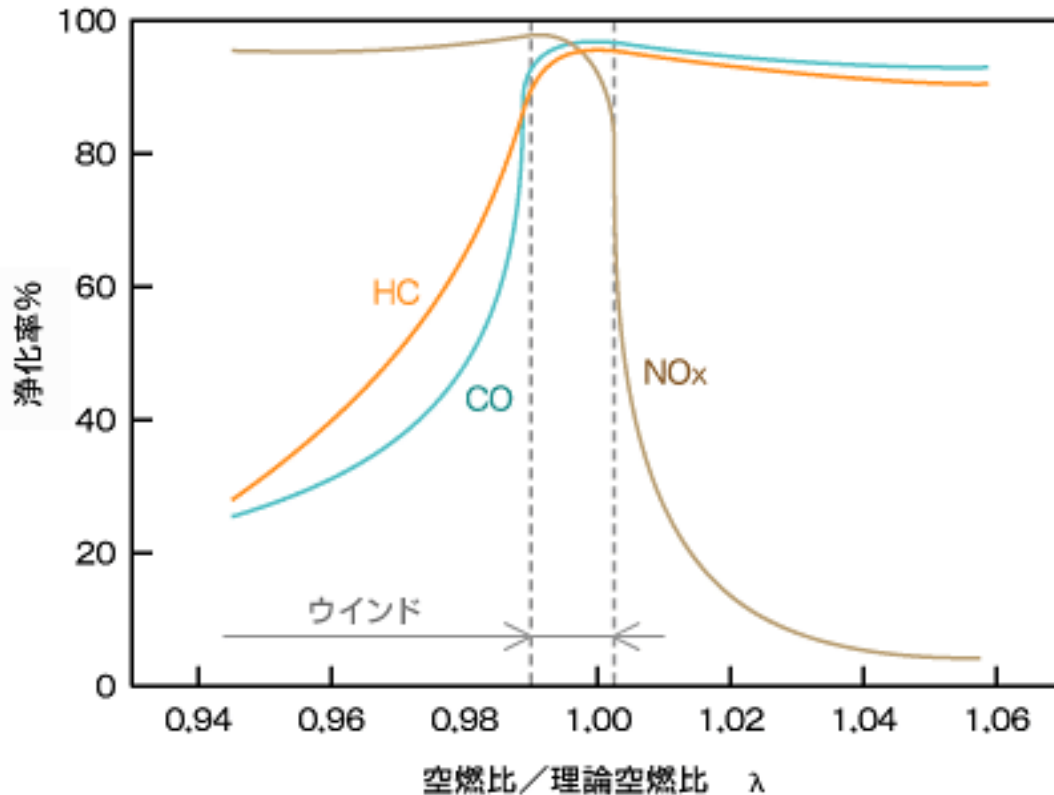
真島豊

東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所

酸素センサ

- 自動車の燃費向上、排ガス浄化に必須
1～2個/車

空燃比と排ガス浄化率の関係



自動車の三元触媒
特定の空燃比領域で
触媒能を発揮



HC, CO, NOx全てを浄化する
ためには理論空燃比 ($\lambda=1$)
に燃焼コントロール

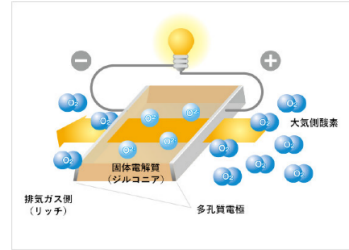


排ガス中の酸素濃度を計測し、
燃料噴射量を制御

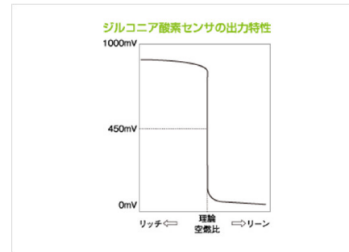
固体電解質ガスセンサ

ジルコニア酸素センサ

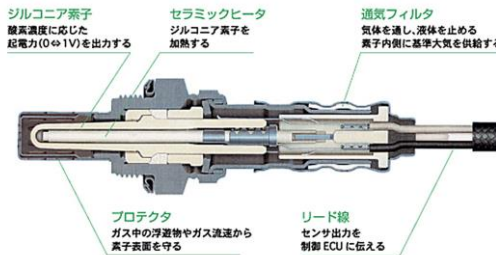
ジルコニアセラミックスの両側面に多孔質電極を設け、片側を大気、その反対側を排気ガスにさらすと、排気ガス側の酸素濃度に応じて起電力が発生します。この特性を活かして、排気ガスの空燃比コントロールに適用することができます。



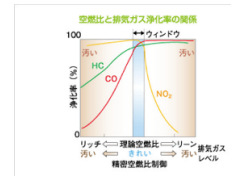
上図はリッチ（燃料過多・酸素濃度低）燃焼後の排気ガスにさらされた際の酸素センサの挙動となります。ジルコニアを高温に保ち、イオン伝導性を持たせることによって、酸素濃度の高い大気側から排気ガス側への酸素イオン流が発生します。酸素イオンは負の電荷となりますので、ジルコニアの両端電極間に起電力が発生していることとなります。反面、リーン（燃料希薄・酸素濃度高）燃焼後の排気ガスの場合、両端電極間での酸素濃度勾配が小さいため、起電力は発生しません。



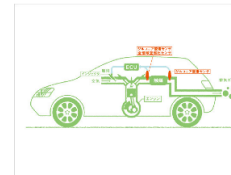
ジルコニア酸素センサの4輪車への適用



厳しい排気ガス規制をクリアするためには、触媒の排気ガス浄化率をできるだけ高く維持する必要があります。排気ガス浄化率は右図に示したように、理論空燃比付近でもっとも高くなり、エンジン燃焼を理論空燃比周辺(図ウィンドウ内)で制御すれば、クリーンなガスが排出されます。



一方、前出の様にジルコニア酸素センサは排気ガス中の酸素濃度に応じて、0≒1Vの出力を発生します。酸素センサの信号に基づき燃料噴射コントロールをおこなうことで、理論空燃比付近での燃焼を可能にし、クリーンな排気ガスを実現することができます。触媒下流にもセンサを取り付け、触媒劣化検知などの自己診断機能をサポートするためにも用いられます。一般的には、昨今の車両にはバンク毎に上下流各1本ずつのセンサが用いられています。つまり、V型エンジンには4本/車両の酸素センサが装着されています。



OZAS®-S2

用途

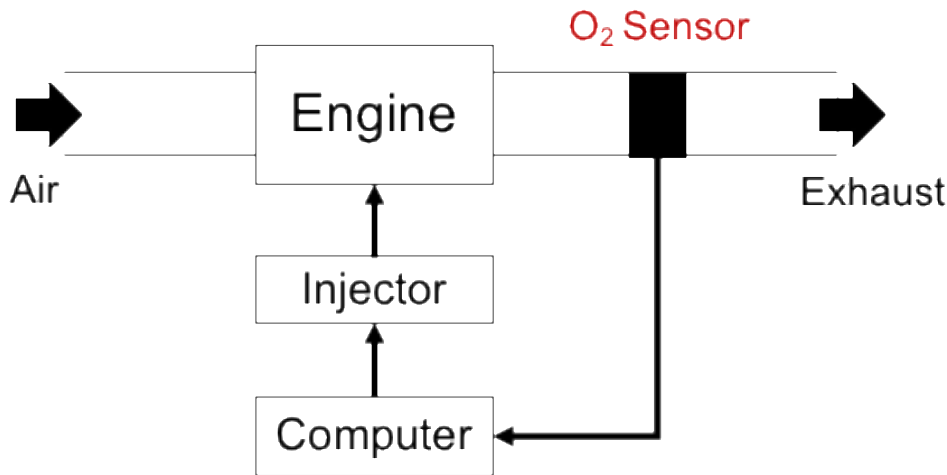
現在の排気ガス浄化システムの中核部品として、最も普及している空燃比制御用センサです。排気ガス規制の強化に対応した高性能、高信頼性を実現しています。

特徴

- ・従来型と比較して、耐熱性に優れ、厳しい高温環境下での使用が可能。
- ・耐デポジット性も飛躍的に向上した長寿命タイプ。
- ・早期活性。(8秒)
- ・触媒下流用途への対応。

ガスセンサの応答速度

◆ 自動車のエンジン、排ガス浄化システム

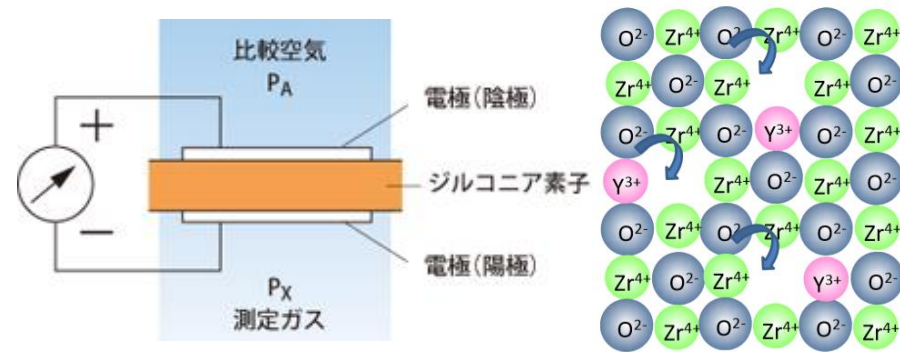


例えば、エンジンが6000回転したとき
20ミリ秒ごとに燃料噴射



酸素センサに求められる応答速度
ミリ秒オーダー

◆ 実用化されているジルコニア酸素センサ



$$E = RT / 4F \cdot \ln(P_A / P_X)$$

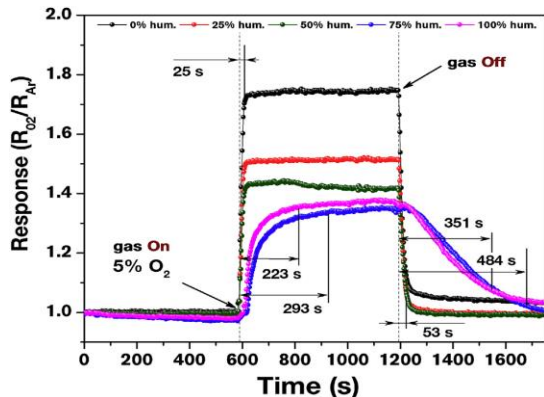
・ 応答速度 → 数十m秒

◆ 抵抗型酸素センサ

- ・ 構造が単純 → 微細化可能
- ・ 課題：低応答性

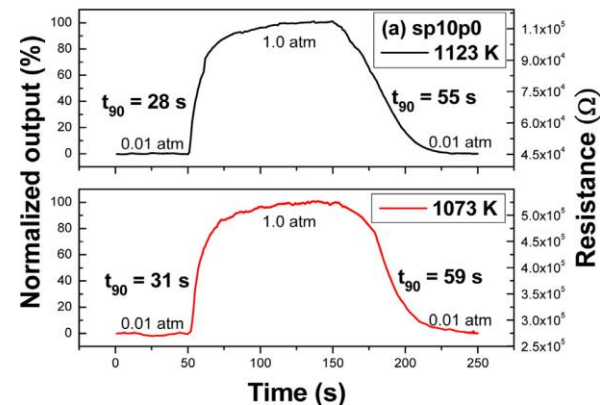
抵抗型酸素センサの例

Solgel dip-coated $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ films
25 sec @ 673 K



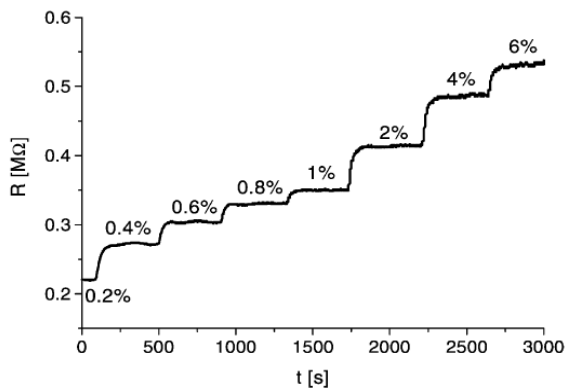
Artem *et al.*, J. Alloys & Compounds (2019)

Porous screen-printed CeO_2 films
28 sec @ 1123 K

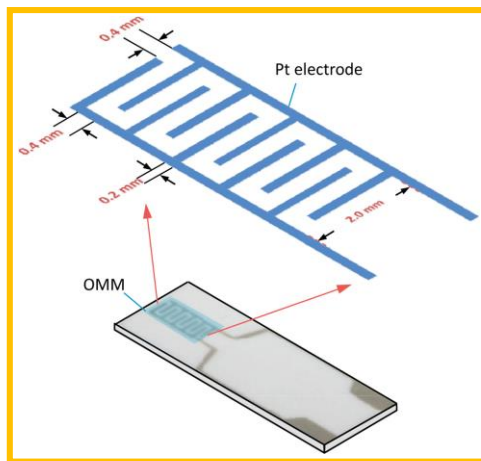


Chen *et al.*, Sensors & Actuators B (2014)

Spin-coated CeO_2 films
60 sec @ 973 K

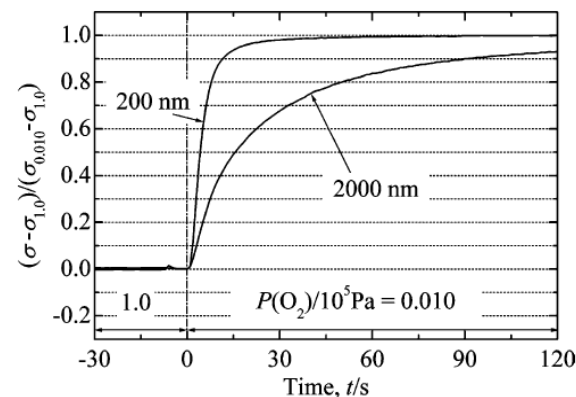


Jasinski *et al.*, Sensors & Actuators B (2003)



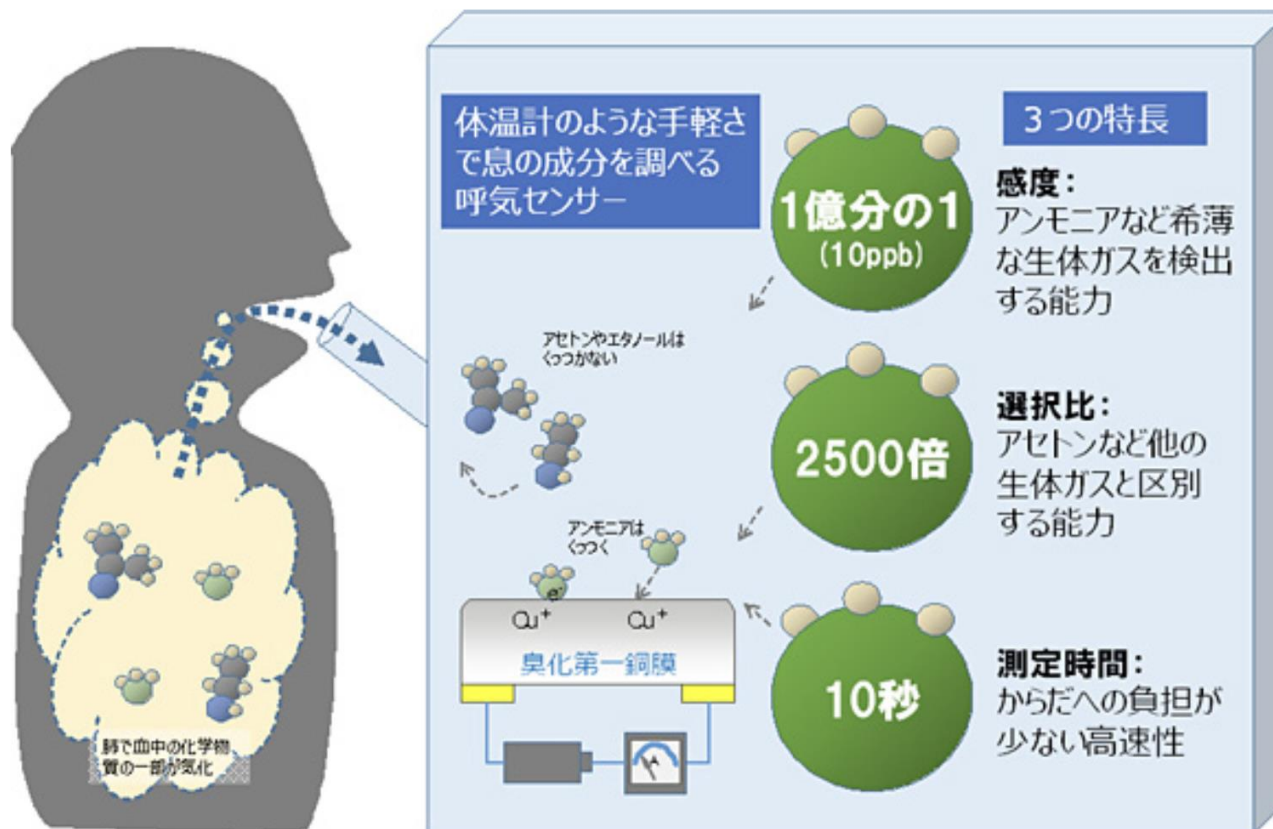
- ・ギャップ長：マイクロメータ
- ・粒子径
- ・ Al_2O_3 or YSZ 単結晶基板

Mist-pyrolyzed screen-printed CeO_2 films
10 sec @ 985 K

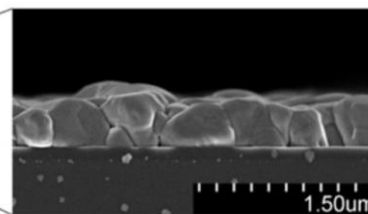
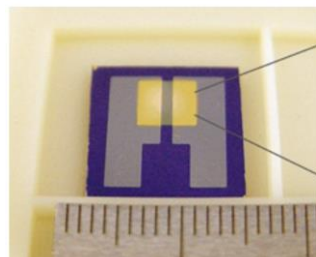


Izu *et al.*, Sensors & Actuators B (2002)

抵抗型アンモニアセンサの例



ギャップ長mmオーダ



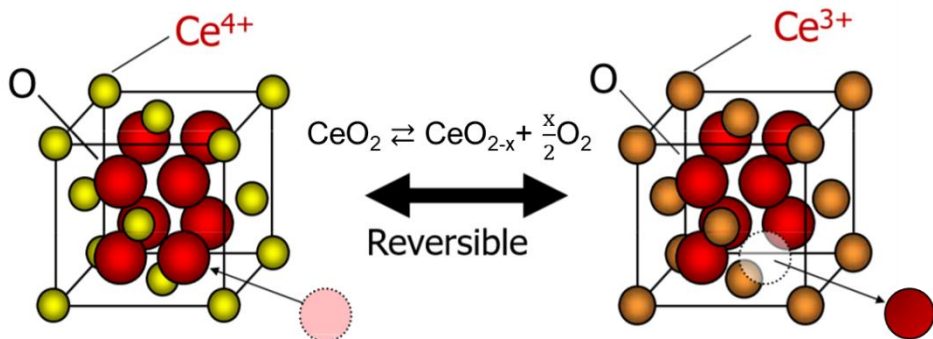
臭化第一銅薄膜

富士通

本研究の目的 ナノギャップによる特性向上

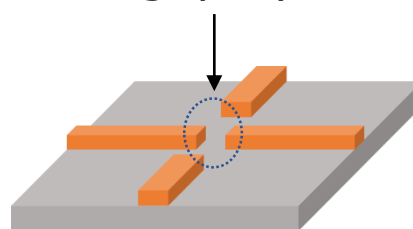
酸化セリウム（セリア, CeO_2 ） + Ptナノギャップ電極

不定比性 酸化物半導体

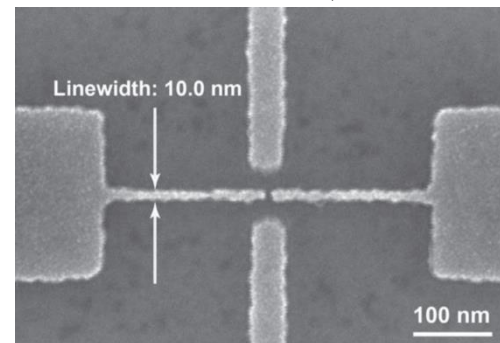


- 酸素空孔の拡散係数が高い
- 大表面積
- 低コスト

Nanogap by EBL



Choi *et al.*, APEX 2019



- 極めて狭いギャップ長
- 高感度、高応答性
- 低消費電力
- 構造の簡易化

センサ性能（特に応答速度）の向上に向け
ギャップ長20nmナノギャップ電極に
セリア薄膜を配置した
抵抗型酸素センサを作製

ヘテロエピ球状金／白金ナノギャップ電極

x1

x100

x100,000

Nanogap Chip

Electrode Pad

HS-Au/Pt Nanogap

Source

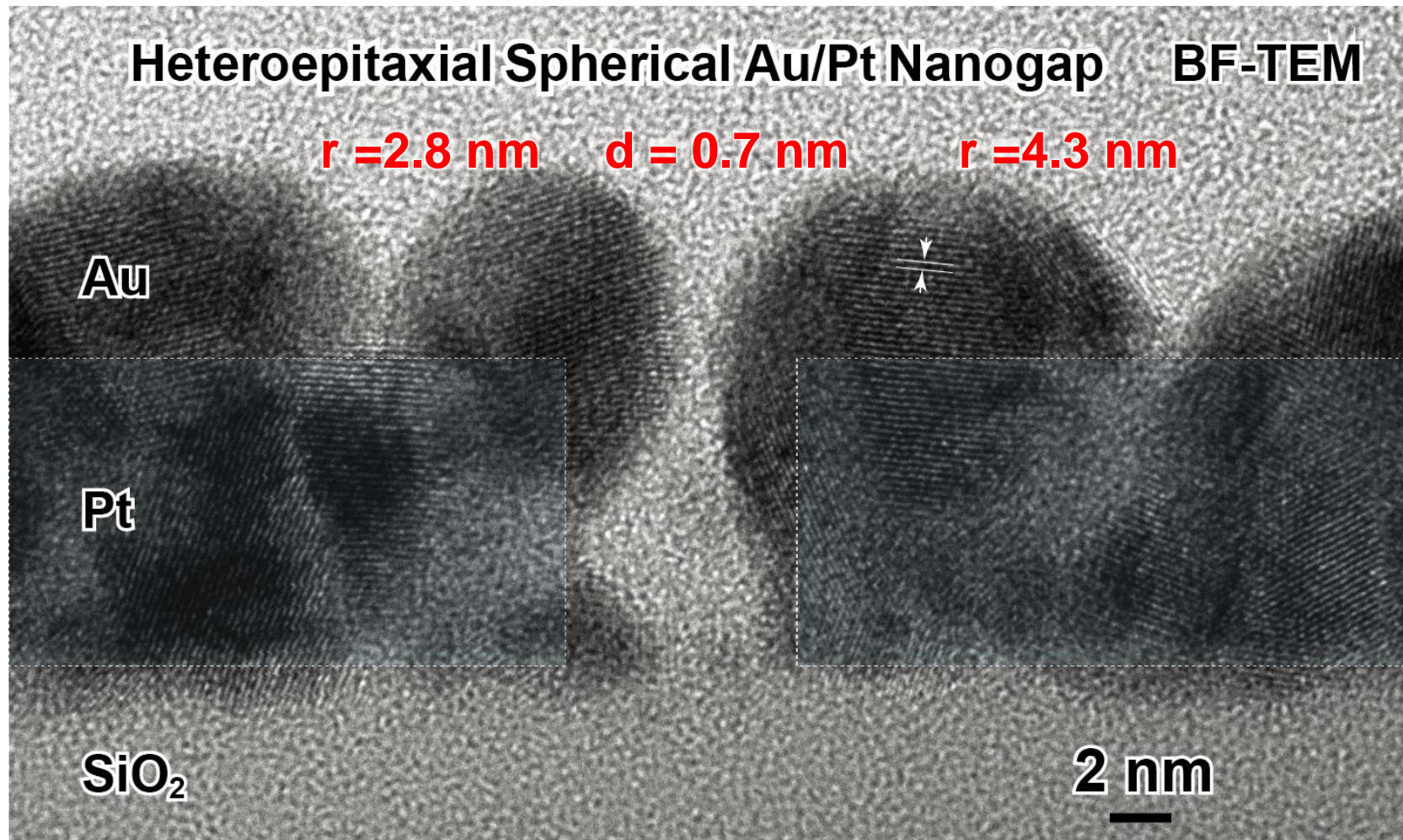
Drain

10 mm

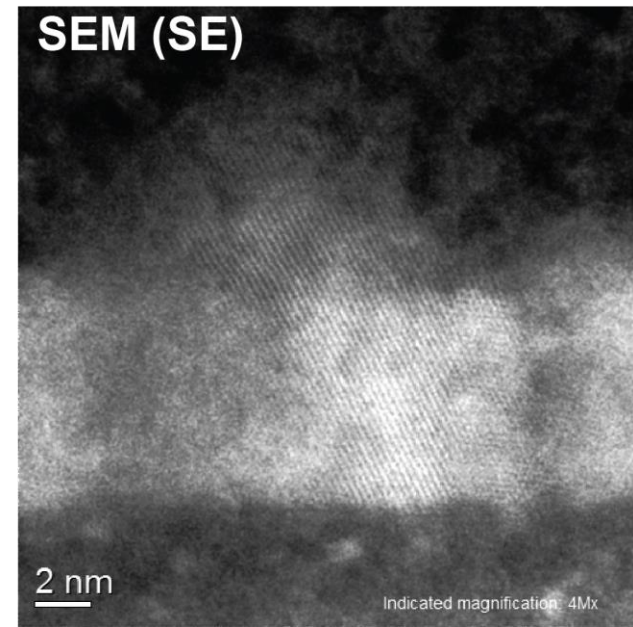
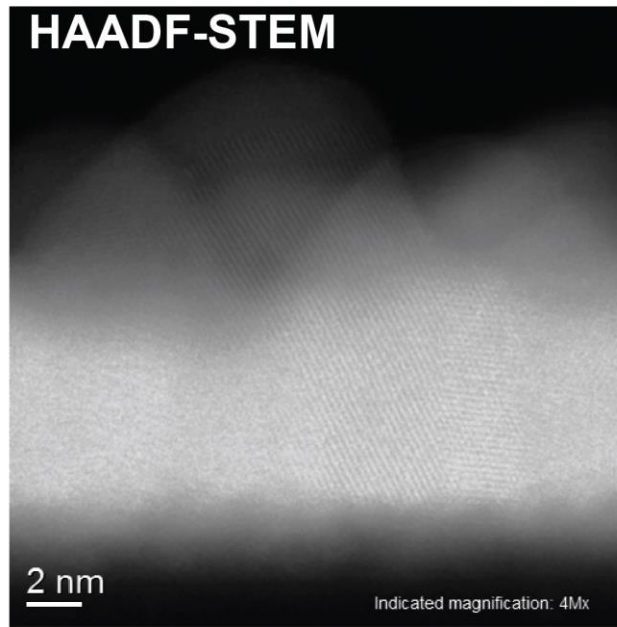
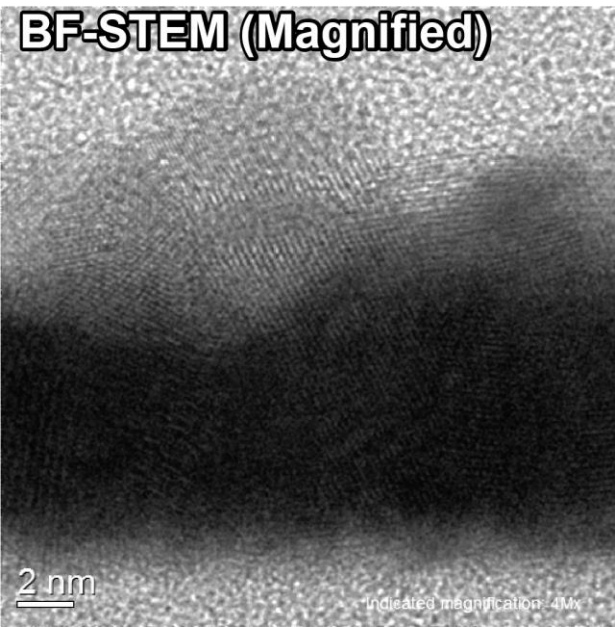
100 μm

20 nm

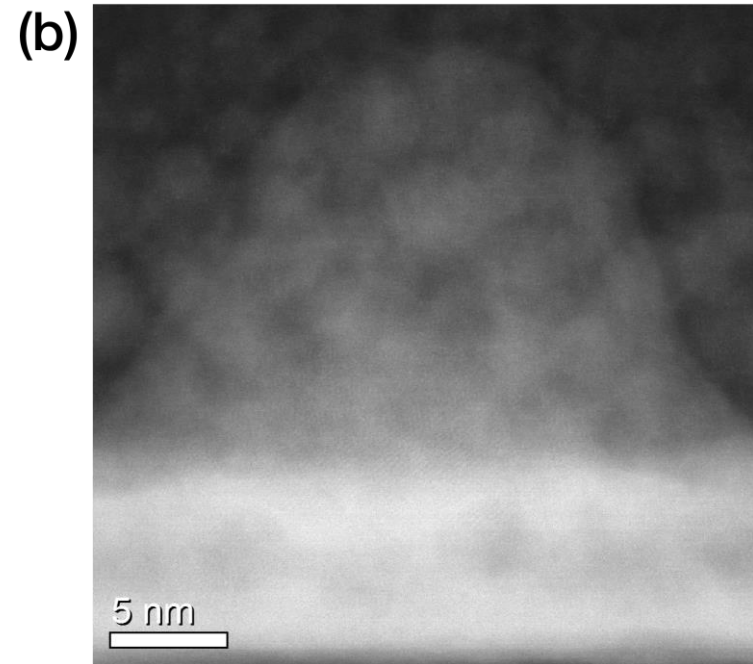
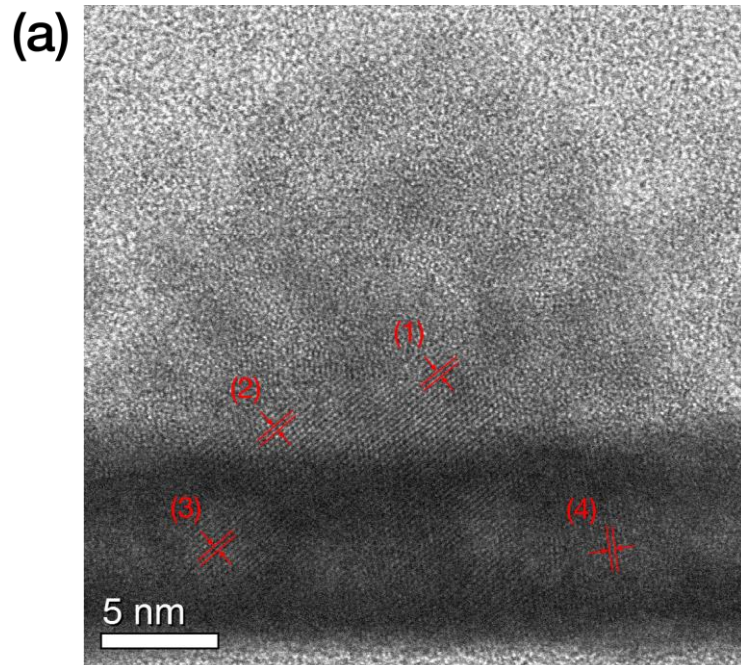
0.7 nmギャップ長



無電解金めっき(ELGP)による白金表面への金の室温ヘテロエピ成長

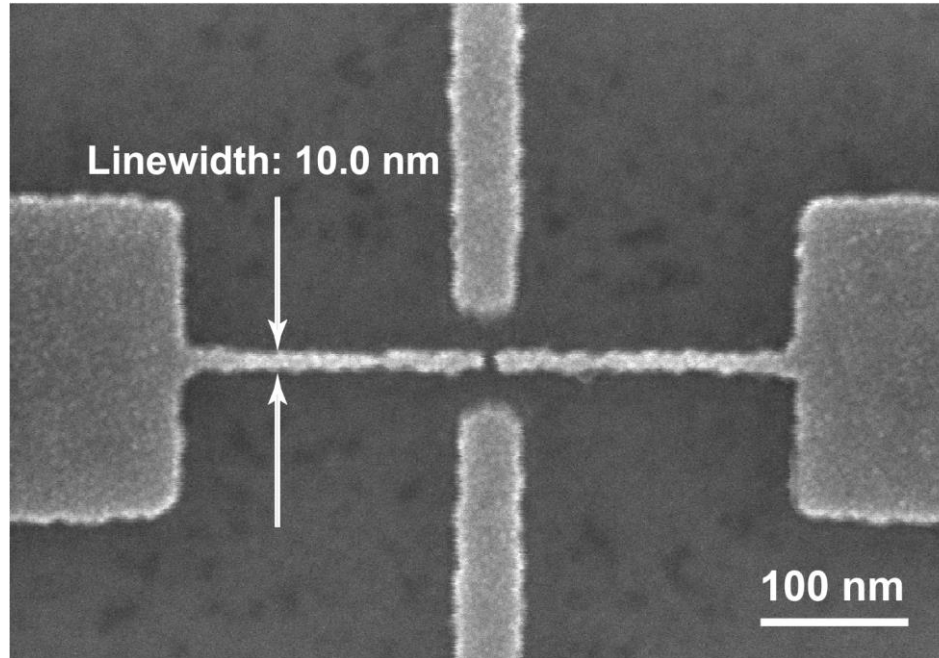


ELGPによるパラジウム上金の室温ヘテロエピ成長



線幅10 nmの白金ナノギャップ電極

Electron Beam Lithography (EBL)

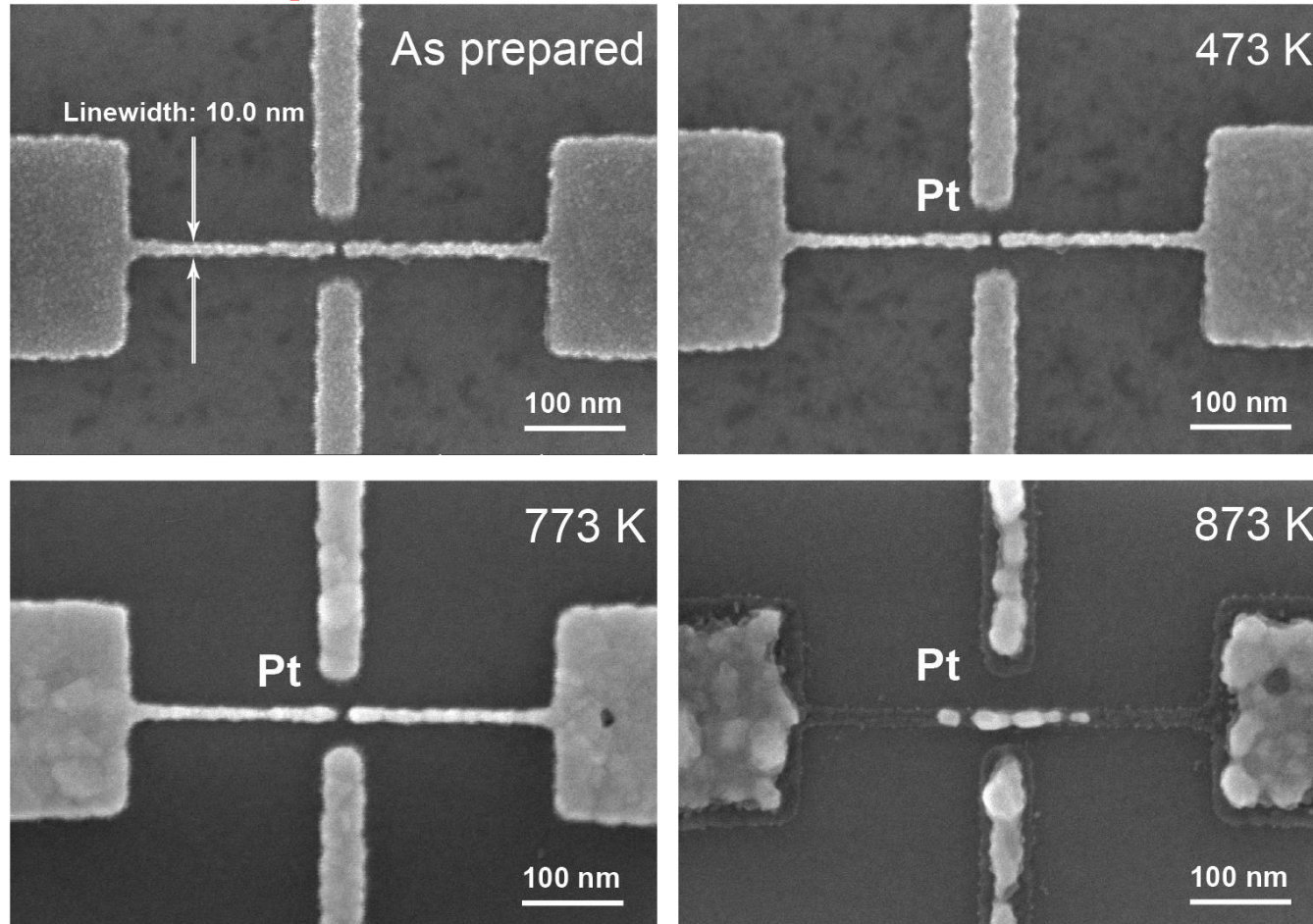


linewidth 10 nm

- High melting point
 $T_m(\text{Pt})=1768^\circ\text{C}$, $T_m(\text{Au})=1064^\circ\text{C}$
- Low surface diffusion coefficient
 $D_0(\text{Pt-Au})=0.0209$, $D_0(\text{Au-Au})=0.117$

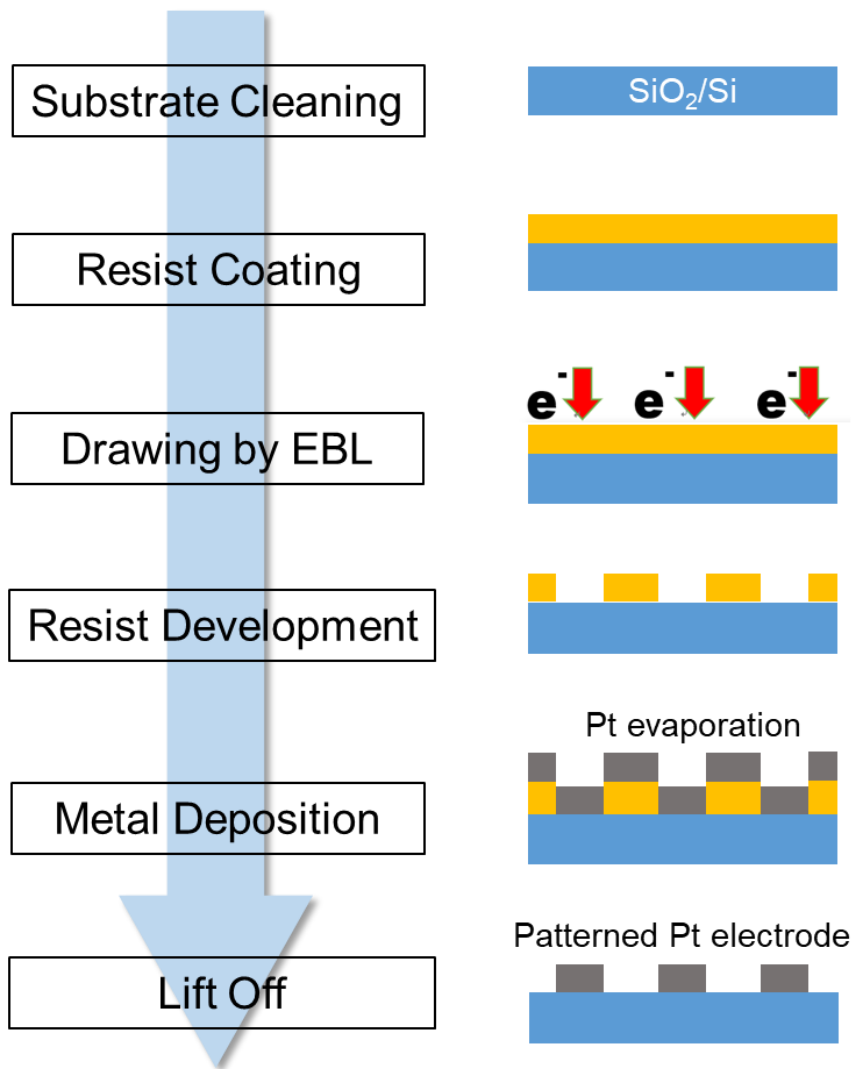
白金ナノギャップ電極の耐熱性 (500°C)

Anneal by furnace in a vacuum for 2 hours

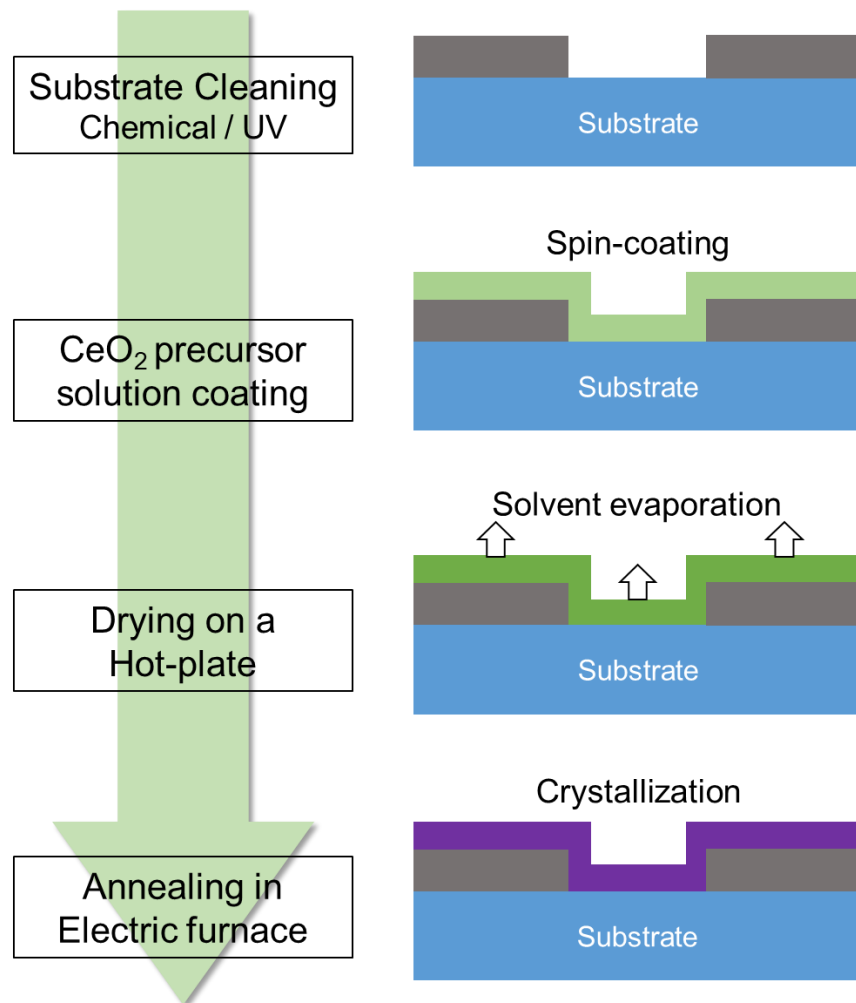


ナノギャップガスセンサの作製

1) Ptナノギャップ電極の作製

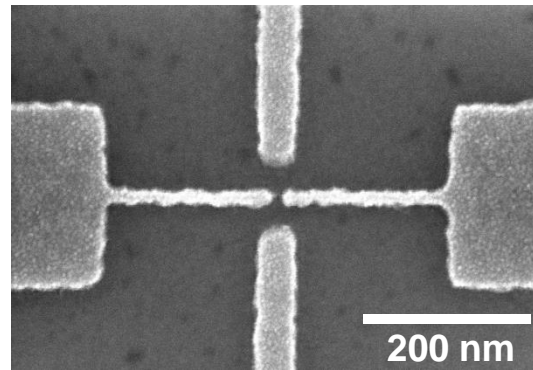


2) ゾルゲル法によるセリア薄膜作製



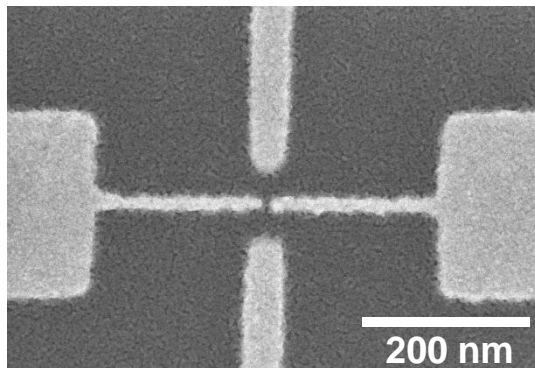
セリア・ナノギャップ電極のSEM像

セリア薄膜形成前のナノギャップ電極

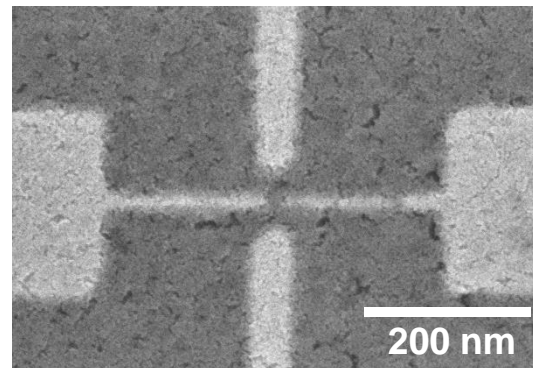


ギャップ: 20 nm
電極線幅: 20 nm

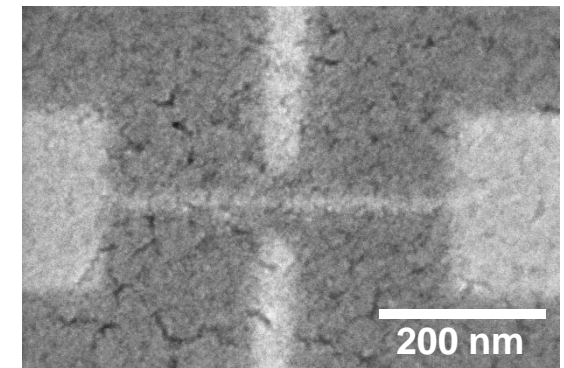
CeO₂ : 5 nm



CeO₂ : 16 nm



CeO₂ : 38 nm

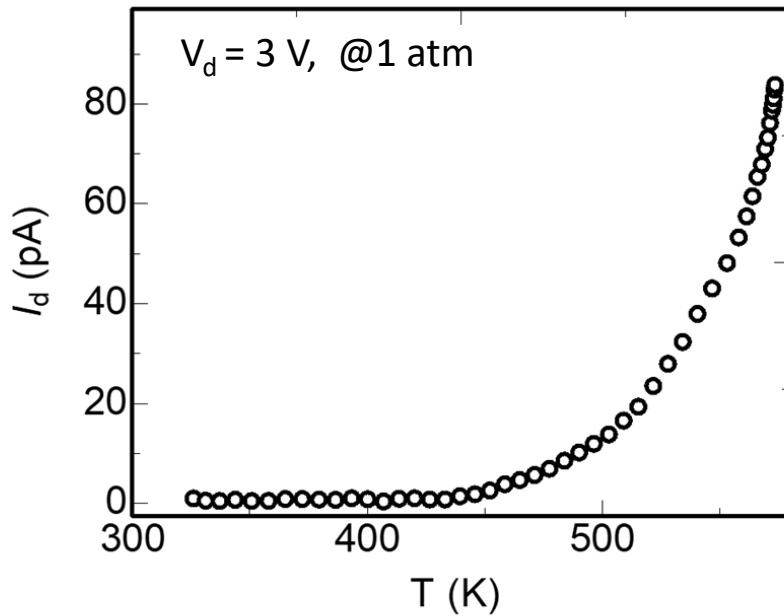


Grain size: 5-20 nm

セリア薄膜はナノギャップ電極を十分に被覆

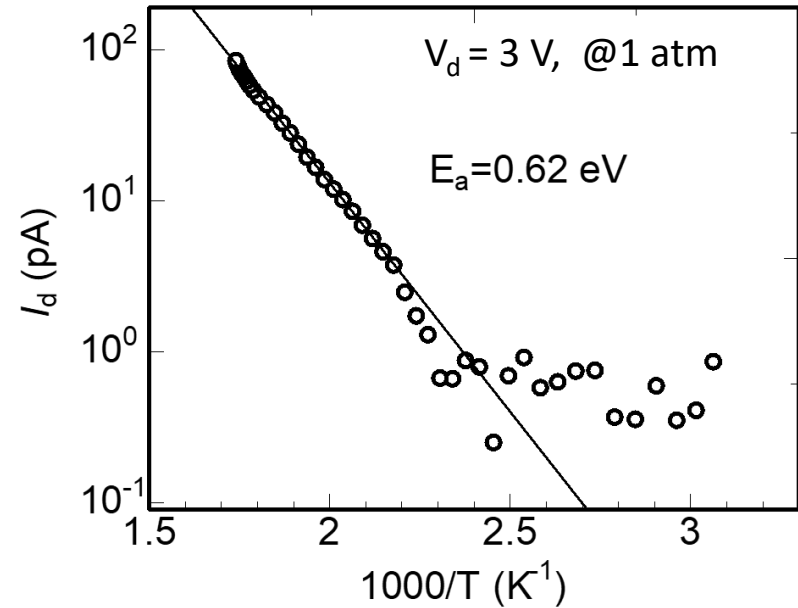
電流の温度依存性

◆ 電流 - 温度



500K付近から急激に電流が増加
(センサ動作可能)

◆ アレニウスプロット

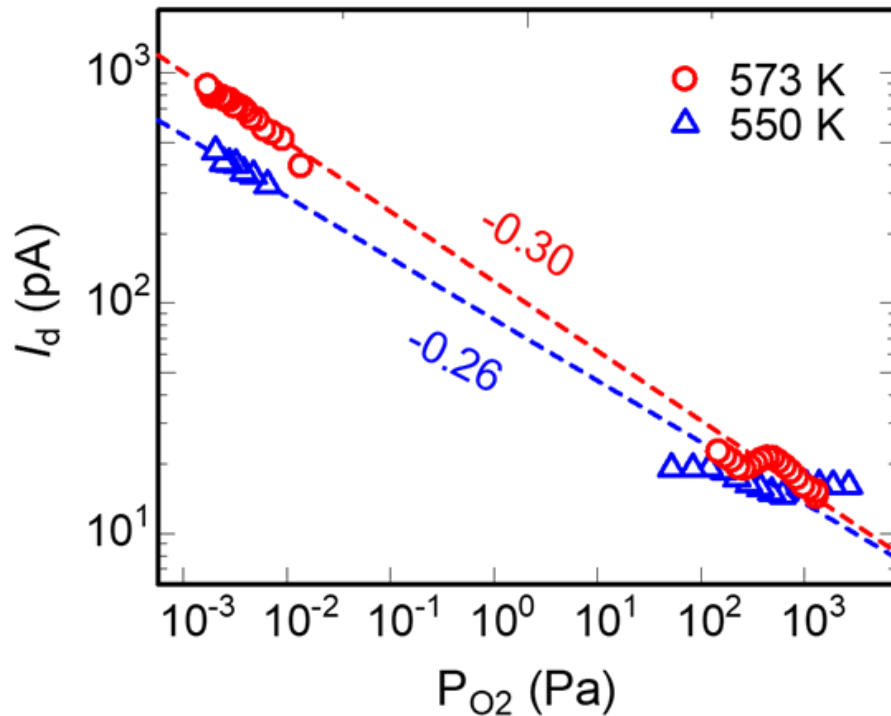


$$\mu \propto \mu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

E_a : 活性化エネルギー
(ホッピングエネルギー)

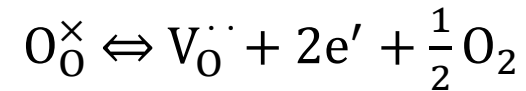
電流の酸素分圧依存性

◆ 電流 - 酸素分圧



$$\sigma \propto p_{O_2}^{-1/x} \quad \begin{array}{l} x = 3.3 \text{ (573 K)} \\ x = 3.9 \text{ (550 K)} \end{array}$$

◆ 欠陥反応によるキャリア生成



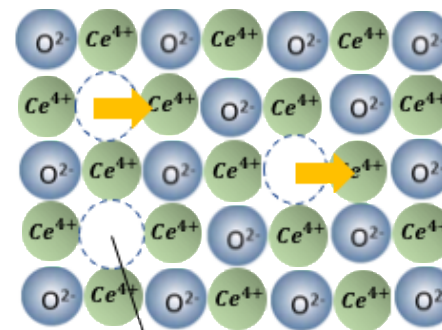
$$K_R(T) = [V_O^{\cdot\cdot}] n^2 p_{O_2}^{1/2}$$

$$2[V_O^{\cdot\cdot}] = n + [A']$$

$$\sigma = ne\mu$$

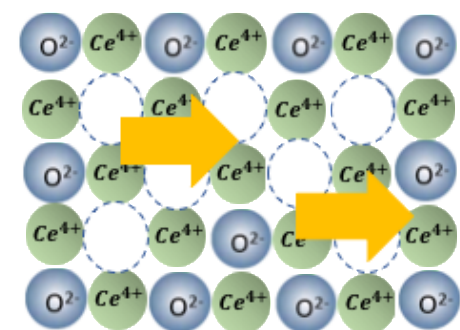
$$\propto p_{O_2}^{-1/x} \quad (x = 4 \sim 6)$$

高酸素分圧



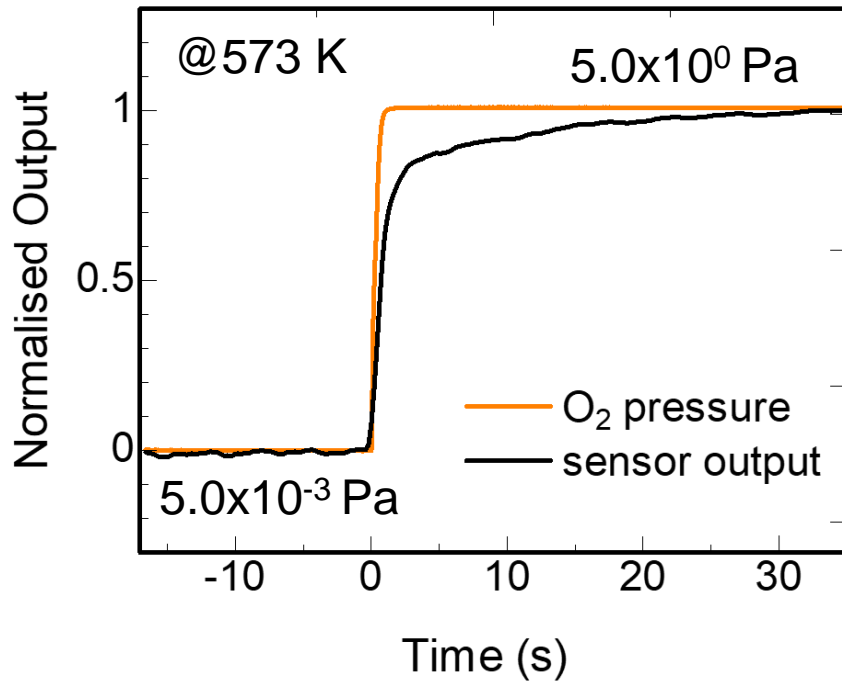
酸素空孔 $V_O^{\cdot\cdot}$

低酸素分圧



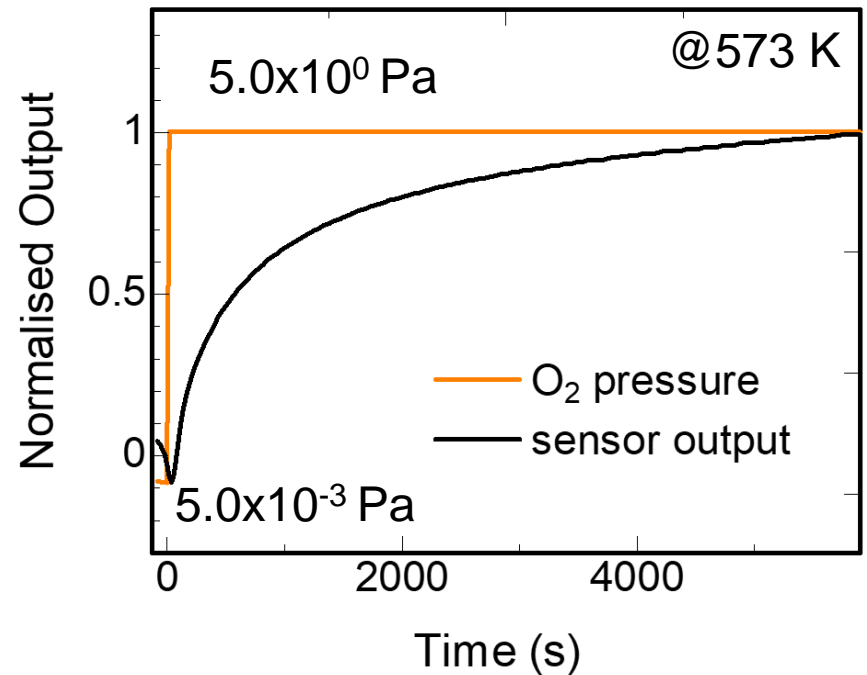
応答速度のギャップ長依存性

◆ ナノギャップ (20 nm)



$t_{90} < 10 \text{ sec}$

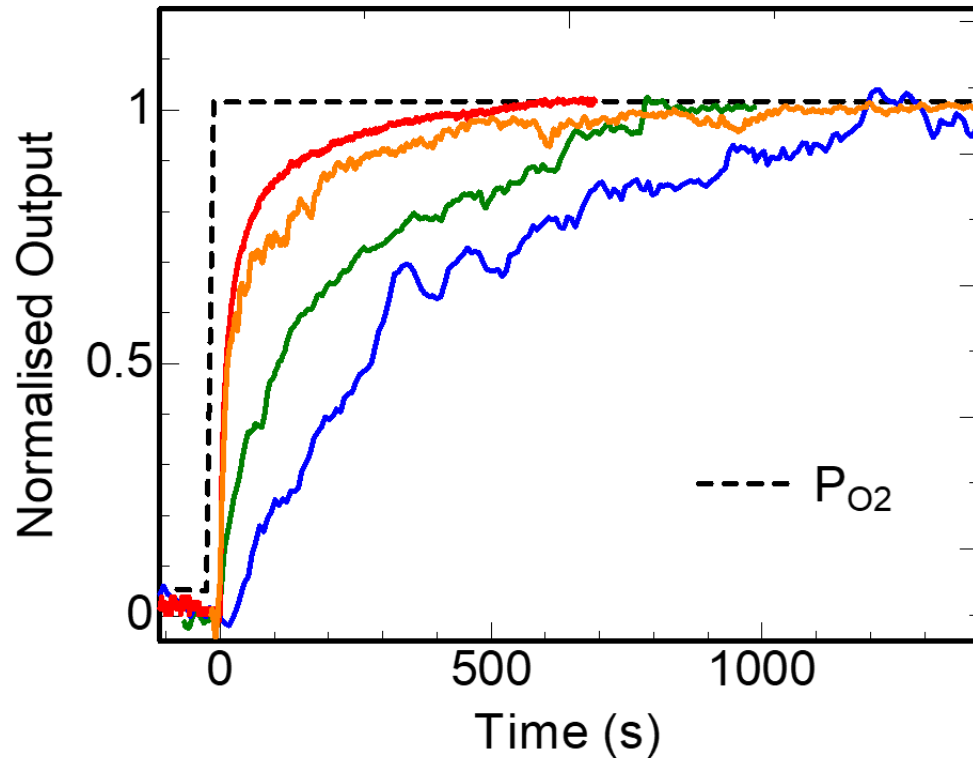
◆ マイクロギャップ (12 μm)



$t_{90} > 3000 \text{ sec}$

ナノギャップ電極の応答性
マイクロギャップ比: 1000倍高速

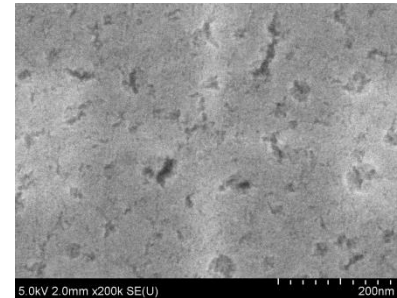
応答速度のセリア膜厚依存性



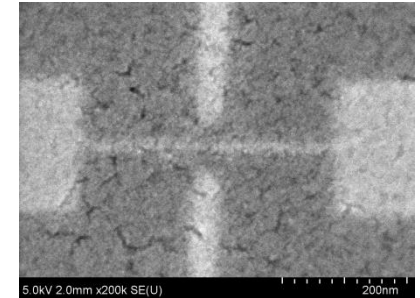
@573 K

$P_{O_2}: 5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \rightarrow 5.0 \times 10^0 \text{ Pa}$

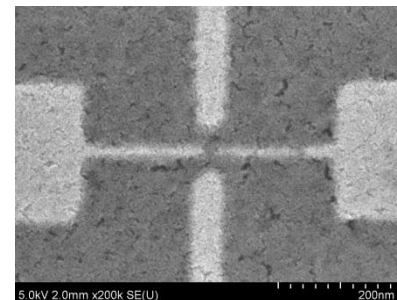
CeO₂ : 62 nm



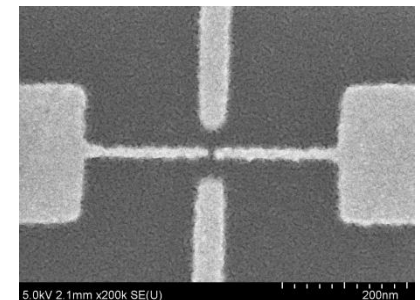
CeO₂ : 38 nm



CeO₂ : 16 nm



CeO₂ : 5 nm



応答速度はCeO₂ 薄膜の膜厚（多孔質性）に依存

まとめ

ナノギャップ電極を用いた抵抗型酸素センサ

- ◆ ナノギャップ電極
ギャップ長 20 nm
耐熱性 500°C
- ◆ セリア薄膜との組み合わせ
酸素分圧により酸素空孔密度が変化し、電流が変化
- ◆ 応答速度: 10 sec (300°C)
マイクロギャップ電極比、1000倍

お問い合わせ先

**東京工業大学
研究・産学連携本部**

TEL 03-5734-3817

FAX 03-5734-2482

e-mail sangaku@sangaku.titech.ac.jp