

氏名	オドンボリル AO DENG BAOLEER
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第858号
学位授与の日付	平成25年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Photochemical Deposition of SnO ₂ Thin Films for Hydrogen Sensor Applications (SnO ₂ 薄膜の光化学堆積及び水素センサへの応用)
論文審査委員	主査 教授 市村正也 教授 江川孝志 教授 市川洋

論文内容の要旨

Room temperature hydrogen sensors based on SnO₂ thin films were fabricated and characterized. SnO₂ thin films were deposited by the drop-photochemical technique. The photochemically deposited films constitute of small particles, and the resulting high surface-to-bulk ratio is expected to enhance the number of sites for the gas reaction, which is advantageous for a low operation temperature gas sensor application.

This thesis has seven chapters. In the first chapter, we introduced a brief background on the metal oxide semiconductor sensors: importance, history, new concept and basic theory. In this chapter, we also introduced the sensor fabrication techniques including the photochemical deposition, which was used in this work.

In the second chapter, SnO₂ thin films were deposited by the drop-photochemical technique from an aqueous solution containing SnSO₄. The solution were dropped onto the glass substrate and irradiated with UV light of an ultra-high-pressure mercury arc-lamp. After 5 min irradiation, the substrate was washed and the new solution was dropped. The films were fabricated by repeating this process. The sample annealed at 200 °C showed high sensitivity to hydrogen at room temperature. The sample showed current increased by a factor >10⁴ within 1 min to 5% H₂+Ar mixed gas (0.1atm). The removal of hydrogen from the ambient caused only a small decrease in the current, but the current decreased by more than three orders of magnitude almost instantly upon subsequent exposure to air.

In the third chapter, to improve the gas sensor properties further, the surface condition of SnO₂ thin films was modified by 1) changing the annealing ambient from nitrogen to oxygen, and 2) irradiating the sensor surface with the UV light of a low-pressure mercury lamp after annealing. The oxygen annealed sensor showed higher sensitivity for the high concentration hydrogen than the nitrogen annealed one, but the sensitivity for the low concentration hydrogen was inferior. On the other hand, the sensitivity and response speed were improved by the UV irradiation. XPS study was performed in order to understand the relation between the change in the chemical states of Pd involved in the film surface and the change in the sensitivity by the oxygen annealing and UV irradiation. It was revealed that percentages of metal Pd, PdO and PdO₂ were almost the same for the all samples, and that Pd was dominantly in the metallic or elemental state.

In the fourth chapter, Sb-doped and Cu-doped SnO₂ thin films were deposited on glass substrates by the drop-PCD technique. A solution containing SnSO₄ and a doping solution containing SbCl₃ or CuSO₄ were alternately dropped on the glass substrate and irradiated by the UV light. Auger electron spectroscopy measurement revealed that Sb or Cu was contained in the deposited thin films. The conduction type judged by the hot probe method was n-type for all the samples annealed at 400°C. The optical measurements revealed that the band gap was around 3.7 - 3.8 eV for the undoped and doped SnO₂ thin films. The dependence of electrical properties of the films on annealing temperature was studied. The Cu-doped SnO₂ thin film showed enhanced electrical conductivity after 400°C annealing in a nitrogen atmosphere.

In the fifth chapter, Fe-doped SnO₂ thin films were deposited by the drop-photochemical method. For the Fe doping, FeSO₄ was mixed in the SnO₂ deposition solution, or another solution for the Fe doping was prepared separately and alternately dropped and irradiated. Auger electron spectroscopy measurement revealed that Fe was contained in the deposited thin films when the separate solution was used. The dependence of electrical properties of the films on annealing temperature was studied and compared with the previous chapter results. The resistivity of the 300 and 400°C annealed films was significantly reduced by the Fe-doping using the 2 mmol/L FeSO₄-mixed solution and the separate solution containing 20mmol/L FeSO₄.

In the sixth chapter, a highly sensitive room temperature hydrogen sensor based on doped and undoped SnO₂ films were fabricated by the drop-photochemical deposition and annealing at 400°C. The doped and undoped samples showed resistance decrease by a factor $>10^3$ for a 5% H₂+Ar mixed gas (0.1atm) at room temperature. Response of a portable hydrogen detector consisting of the sample and a pocket tester was investigated. The Fe-doped sample showed higher sensitivity compared with the undoped sample to the mixed gas of the air and hydrogen.

In the seventh chapter, conclusion of this work and suggestions for future work have been introduced.

論文審査結果の要旨

新エネルギー源としての燃料電池の重要性はすでに広く認識されており、自動車の動力源として、また家庭用の分散電源として、すでに本格的な導入が始まっている。しかし、爆発性の気体である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。安全性の確保のために必要なのが水素センサーである。現在すでに水素センサーは市販されており、酸化スズの焼結体を300~400℃に加熱、その電気抵抗または温度変化から還元性・燃焼性ガスを検出する。しかし、センサーがかたまり状で高温への加熱が必要である限り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。本研究では、室温動作可能な小型薄膜水素センサーの開発を目的とする。そのようなセンサーが実現できれば、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できる。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。

まず光化学堆積法という独自の手法にて SnO_2 薄膜を堆積し、さらに堆積法と同様な光化学的手法によって触媒であるPdをドーピングして、室温においてきわめて高い感度を持つ水素センサーの作製に成功した。光化学堆積法では、水溶液中に生成した微粒子が基板に堆積するため、表面積/体積比の大きな膜が形成される。したがって気体と反応する原子サイトを多く持ち、高感度なセンサーとなる。室温において50ppmという低濃度の水素への暴露でも抵抗値が数桁変化するという驚異的な感度が観測された。さらに、低圧水銀灯の紫外線を照射することで、素子の感度、応答速度がさらに向上することを見出した。ただし、素子の抵抗が極めて高く($10^{10}\Omega$ 以上)、簡便な測定器では測定不能という欠点があった。

そこで、不純物ドーピングによって素子の抵抗を下げることを試みた。その結果、Cu、Feを添加し、さらにアニール温度を400℃に上げることにより、素子の抵抗を $10^6\Omega$ 台まで下げ得ることを示した。伝導型はn型のままであり、Cu、Feとも SnO_2 膜中でドナーとして働いていた。したがって、いずれの不純物も格子間位置を占めていると推測された。なお、光化学堆積法における不純物ドーピングはこの研究で初めて試みられた。

最後に、Fe添加によって抵抗率の低下した SnO_2 薄膜を用いて水素センサーを作製した。抵抗が十分下がったため、安価な測定器(ポケットテスター)にて測定が可能となった。素子をポケットテスターに接続し、室温にて高い感度を持つ携帯式水素検出器の試作に成功した。

以上のように、薄膜作製技術という面においても、また実用的な水素センサー作製という面においても、興味深く有用な結果が得られている。これらの成果は5編の論文として公表され、うち3編は材料科学分野の論文誌、2編はデバイス応用分野の論文誌に掲載されている。博士課程学生の研究成果としては申し分ないといえる。

よってAo Dengbaoleer氏への学位授与は可とすることが適当である。