

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5113908号
(P5113908)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 27/12 (2006.01)

F I
GO 1 N 27/12 C

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-526787 (P2010-526787)	(73) 特許権者	000242633
(86) (22) 出願日	平成21年8月28日 (2009.8.28)		北陸電気工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/065075		富山県富山市下大久保3158番地
(87) 国際公開番号	W02010/024387	(74) 代理人	100091443
(87) 国際公開日	平成22年3月4日 (2010.3.4)		弁理士 西浦 ▲嗣▼晴
審査請求日	平成24年6月8日 (2012.6.8)	(72) 発明者	今村 徹治
(31) 優先権主張番号	特願2008-221720 (P2008-221720)		富山県富山市下大久保3158番地 北陸
(32) 優先日	平成20年8月29日 (2008.8.29)		電気工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	桑原 大輔
早期審査対象出願			富山県富山市下大久保3158番地 北陸
			電気工業株式会社内
		(72) 発明者	中野 貴之
			富山県富山市下大久保3158番地 北陸
			電気工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガスの吸着により抵抗値が変化するガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法において、

アルカリ水溶液を攪拌しながら前記アルカリ水溶液に金属塩の水溶液を滴下して酸化物前駆体が分散した酸化物前駆体溶液を合成する前駆体溶液合成工程と、

前記酸化物前駆体溶液のpHが低下するように前記酸化物前駆体溶液に極性溶媒を加えて前記酸化物前駆体溶液の前記pHを調整するpH調整工程と、

前記pHを調整した前記酸化物前駆体溶液に、貴金属コロイドが分散した貴金属コロイド溶液を加えて前記酸化物前駆体と前記貴金属コロイドとがほぼ均一に分散した酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を調製する前駆体 - コロイド分散液調製工程と、

前記酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液に前記極性溶媒を加えて前記酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を前記極性溶媒で洗浄して前記酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液中の不純物を除去した浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を得る洗浄工程と、

前記浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物を凍結乾燥する凍結乾燥工程とを含み、

前記洗浄工程では、

前記極性溶媒を加えた前記酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を自然沈降により前記不純物を含む上澄みと前記酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物とに分離し、

前記上澄みを除去し、

10

20

前記上澄みを除去して残った前記沈殿物にさらに前記極性溶媒を加えて前記浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を調製することを特徴とするガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 2】

前記極性溶媒は、イオン交換水、エタノール、またはこれらの混合物から選択した極性溶媒である請求項 1 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 3】

前記極性溶媒が前記エタノールまたは前記混合物の場合には、前記洗浄工程の後、前記凍結乾燥工程の前に、前記浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液中のエタノール濃度が低下するように前記浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液にイオン交換水を加えて前記エタノールを前記イオン交換水で置換する置換工程をさらに含む請求項 2 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

10

【請求項 4】

前記貴金属コロイドが、白金コロイドまたはパラジウムコロイドである請求項 1 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 5】

前記 pH 調整工程では、前記酸化物前駆体溶液の前記 pH が pH 6 ~ 10 になるように前記酸化物前駆体溶液の前記 pH を調整する請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 6】

20

前記洗浄工程では、

前記不純物を含む前記上澄みの除去を傾斜法により行う請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 7】

前記洗浄工程では、

前記酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を前記上澄みと前記沈殿物とに分離し、前記上澄みを除去し、前記上澄みを除去した後の前記沈殿物にさらに極性溶媒を加える操作を少なくとも 2 回繰り返す請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 8】

30

前記凍結乾燥工程では、前記浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を自然沈降により上澄みと前記浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物とに分離して得られた前記浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の前記沈殿物を凍結乾燥する請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 9】

前記金属塩が、インジウム塩である請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 10】

前記アルカリ水溶液が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

40

【請求項 11】

前記金属塩が、インジウム塩であり、

前記アルカリ水溶液が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【請求項 12】

前記金属塩が、インジウム塩であり、

前記アルカリ水溶液が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液であり、

前記テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液の濃度が、1.45 ~ 1.59 wt % である請求項 1 または 4 に記載のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスの吸着により抵抗値が変化するガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

特開平5-87760号公報(特許文献1)には、金属酸化物前駆体に増感剤として貴金属を混合してガスセンサ用金属酸化物半導体材料を製造する方法が開示されている。この種の金属酸化物半導体材料では、ガスセンサのセンサ感度を高めるために、Pt、Pd等の貴金属の粒子を高分子等で被覆してコロイド状にした貴金属コロイドを用いて、金属酸化物前駆体と貴金属との分散性を高くしている。貴金属コロイドは、センサの感度を低下させる原因となる不純物を多く含んでいるため、金属酸化物前駆体と貴金属コロイドとを混合して分散させた分散液に不純物が混入する。そのため、金属酸化物前駆体と貴金属コロイドの分散液をイオン交換水で洗浄することにより、分散液中の不純物を除去している。この場合、貴金属コロイドは比重が小さく、自然沈降では沈殿しないため、金属酸化物前駆体と貴金属コロイドの分散液にイオン交換水を加えて洗浄した後、遠心分離機を用いて強制的に上澄みと沈殿物とに分離して、不純物を含む上澄みを除去することにより分散液中の不純物を除去している。そして、上澄みを除去して残った沈殿物を熱式(または熱式減圧)により乾燥して、ロールミルにより粒径を均一にするための前処理として乾燥後の沈殿物を粉砕している。

10

20

【特許文献1】特開平5-87760号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、従来のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法では、せっかく金属酸化物前駆体と貴金属コロイドとが分散しても、洗浄時の強制的な遠心分離により、沈殿後の金属酸化物前駆体と貴金属コロイドの粒子が凝集する問題があった。また、水で洗浄した後の分散液の沈殿物は、加熱乾燥時の熱収縮によっても凝集する問題があった。これらの粒子の凝集は、センサの感度を低下させるため、ガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造上好ましくない。さらに加熱乾燥により凝集した粒子を粉砕する際に、粉砕の程度によっては電気特性にバラツキが生じ、粒子を粉砕するだけでは限界があった。

30

【0004】

本発明の目的は、製造過程で金属酸化物前駆体と貴金属コロイドの粒子が凝集し難いガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法を提供することにある。

【0005】

本発明の他の目的は、遠心分離機を用いずに金属酸化物前駆体と貴金属コロイドの沈殿物を分散した状態で沈殿させるガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法を提供することにある。

【0006】

本発明のさらに他の目的は、金属酸化物前駆体と貴金属コロイドの粒子が凝集しないように金属酸化物前駆体と貴金属コロイドの沈殿物を乾燥するガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ガスの吸着により抵抗値が変化するガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法を改良の対象とするものである。本発明の製造方法は、前駆体溶液合成工程、pH調整工程、前駆体-コロイド分散液調製工程、洗浄工程および凍結乾燥工程から構成されている。

【0008】

まず前駆体溶液合成工程では、アルカリ水溶液を撪拌しながらこのアルカリ水溶液に金

50

属塩の水溶液を滴下して、酸化物前駆体が分散した酸化物前駆体溶液を合成する。金属塩としてはインジウム塩、スズ塩、亜鉛塩等を用いることができる。またアルカリ水溶液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、アンモニア等の水溶液を用いることができる。このような金属塩の水溶液及びアルカリ水溶液を用いると、一酸化炭素(CO)、メタン(CH₄)、アルコール等の燃焼性ガスを高感度に検出する特性を得ることができる。

【0009】

このように合成した酸化物前駆体溶液は、過剰のアルカリ成分によって溶液のpHが高くなり、経時変化(粒径変化)を起こして酸化物前駆体が沈殿しにくい状態となる。そこでpH調整工程では、酸化物前駆体溶液のpHが低下するように、酸化物前駆体溶液に攪拌しながら極性溶媒を加えて酸化物前駆体溶液のpHを調整する。極性溶媒としては、イオン交換水、エタノール、またはこれらの混合物から選択した中性(pH6~8)の極性溶媒を用いるのが好ましい。このようなpH調整を行うことにより、高アルカリ状態による経時変化(粒径変化)が起こり難くなるため、酸化物前駆体の粒径のバラツキが低減でき、ガスセンサ特性を安定化することができなくなる。なお、酸化物前駆体溶液のpHを低下させるために極性溶媒としてエタノール等の比重が小さい極性溶媒を用いると、酸化物前駆体溶液を自然沈降によりアルカリを含む上澄みと酸化物前駆体の沈殿物とに分離し易くなる。

【0010】

前駆体-コロイド分散液調製工程では、pH調整工程でpHを調整した酸化物前駆体溶液に、貴金属コロイドが分散した貴金属コロイド溶液を加えて酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液を調製する。酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液は、pHを調整した酸化物前駆体溶液を攪拌しながらこの酸化物前駆体溶液に貴金属コロイド溶液を加えて酸化物前駆体と貴金属コロイドとがほぼ均一に分散するように調製する。

【0011】

貴金属コロイド溶液としては、適切なガスセンサ特性を得るため、白金コロイド溶液またはパラジウムコロイド溶液を用いるのが好ましい。

【0012】

なお、極性溶媒としてイオン交換水を用いる場合は、好ましくは、前駆体溶液合成工程におけるアルカリ水溶液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、金属塩(金属塩水溶液の溶質)として水酸化インジウムを用いる。この場合、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の濃度は、1.46~1.59wt%にするのが好ましい。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の濃度が1.46wt%より小さく、1.59wt%より大きい場合は、酸化物前駆体溶液の沈殿物が自然沈降し難くなるからである。

【0013】

洗浄工程では、前駆体-コロイド分散液調製工程で調製した酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液に極性溶媒を加えて酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液をこの極性溶媒で洗浄して、酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液中の不純物を除去した浄化酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液を得る。この洗浄工程では、容器内で調製した酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液に攪拌しながら極性溶媒を加えた後、容器を静置すると、自然沈降により酸化物前駆体と貴金属コロイドとが沈殿し、極性溶媒が混合した上澄み(極性溶媒および酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液の溶媒に不純物が混入した状態)と、酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液の沈殿物とに分離する。この上澄みを除去し、残った沈殿物に攪拌しながらさらに極性溶媒を加えたものを浄化酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液とする。この操作は1回だけ行ってもよいが、不純物を確実に除去するためには、少なくとも2回繰り返すことが好ましい。

【0014】

浄化酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液は、最終的に浄化酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液の沈殿物として後述の凍結乾燥を行う。しかしながら、pH調整工程及び洗浄

10

20

30

40

50

工程で極性溶媒としてイオン交換水以外の極性溶媒（例えば、エタノールまたはエタノールを含む混合物）を加えた場合は、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物に高濃度のエタノール（イオン交換水以外の極性溶媒）が残存しているため、このエタノールが凍結乾燥機の潤滑油に混入して凍結乾燥機のポンプに負荷がかかる。そこで、置換工程では、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液中のエタノール等のイオン交換水以外の極性溶媒の濃度が低下するように浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液にイオン交換水を加えてイオン交換水以外の極性溶媒をイオン交換水で置換する。このようにすると、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物に残存するイオン交換水以外の極性溶媒の濃度を低下させることができるため、凍結乾燥時に凍結乾燥機の潤滑油の中にイオン交換水以外の極性溶媒が混入して、凍結乾燥機のポンプの性能が落ちるのを防ぐことができる。

10

【 0 0 1 5 】

凍結乾燥工程では、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物を凍結乾燥機を用いて凍結乾燥する。なお、極性溶媒がエタノールまたはエタノールを含む混合物の場合は、置換工程後の浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液は、イオン交換水 - エタノール混合液に酸化物前駆体と貴金属コロイドが分散した状態になっている。このイオン交換水 - エタノール混合液は、共沸混合物である（蒸発し易い）ため、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物は容易に凍結乾燥することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、強制的な遠心分離を行うことなく前駆体 - コロイド分散液の洗浄を行うことができ、しかも前駆体 - コロイド分散液の沈殿物の乾燥時に加熱を行う必要がないため、センサ感度が高く、電気特性のバラツキが少ないガスセンサ用金属酸化物半導体材料を簡単な方法で製造することができる。

20

【 0 0 1 7 】

特に、pH調整工程により高アルカリ状態による経時変化を起し難くすることで酸化物前駆体の沈殿が生じ易くすることにより、粒子の凝集が生じ易い遠心分離を行うことなく、自然沈降により酸化物前駆体と貴金属コロイドを沈殿させることができる。特に、洗浄工程において貴金属コロイドよりも比重が小さいエタノールまたはエタノールを含む混合液を極性溶媒として用いた場合は、自然沈降による酸化物前駆体と貴金属コロイドの沈殿が容易になる。その結果、遠心分離による粒子の凝集が生じないため、ガスセンサ用金属酸化物半導体の特性にバラツキが生じるのを防ぐことができる。

30

【 0 0 1 8 】

また、凍結乾燥を行うと、粒径が均一な状態で沈殿物を乾燥させることができる。なお、凍結乾燥は、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液から採取した沈殿物を液体窒素に浸して凍結させて行うのが好ましい。凍結乾燥を液体窒素を用いて行うと、沈殿物を急速凍結することができるため、凍結時の氷の成長によって粒子が繊維状に凝集するのを防ぐことができる。なお、極性溶媒がエタノールの場合は、イオン交換水 - エタノール混合液は、共沸混合物である（蒸発しやすい）ため、凍結乾燥工程で凍結乾燥を行うだけで、沈殿物を均一な微粒子のまま乾燥して取り出すことができる。すなわち、従来の粒子の凝集が生じ易い熱式乾燥を行わないため、ガスセンサ用金属酸化物半導体の特性にバラツキが生じるのを防ぐことができる。

40

【 0 0 1 9 】

さらに、乾燥時の凝集が生じ難いことから乾燥後に粉碎を行う必要がないため、粉碎による電気特性への影響を受けることがないため、従来の遠心分離機を用いた強制分離では沈殿物の分離が困難であった白金コロイドを自然沈降により沈殿させることができる。特に洗浄工程で用いる極性溶媒が白金コロイドよりも比重が小さいエタノールまたはエタノールを含む混合物である場合は、白金コロイドの自然沈降による沈殿が容易になる。その結果、本発明によれば、強制的な遠心分離を行うことなく、貴金属コロイドとして触媒活性の高い白金コロイドを用いることができるため、ガスセンサのセンサ機能（例えばセンサ感度の向上、リフレッシュ温度の低下等）を向上させることができる。

50

【 0 0 2 0 】

また、pH調整工程では、酸化物前駆体溶液のpHをpH6～10に調整するのが好ましい。酸化物前駆体溶液をpH6～10に調整すると、粒子の粒径を均一にすることができる。なおpHが10より大きい場合は、粒子が破壊され易くなる。また本発明では中性（pH6～8）の極性溶媒を用いるため、pHが6より小さくなることはあり得ない。

【 0 0 2 1 】

洗浄工程では、傾斜法（容器内で上澄みと沈殿物とに分離した状態で、容器を傾けて上澄みを除去する方法）により前駆体 - コロイド分散液中から洗浄により抽出した不純物を含む上澄みを除去することができる。このようにすれば、簡単な操作で、前駆体 - コロイド分散液中の不純物を確実に取り除くことができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

【図1】本発明の実施の形態であるガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法の工程図である。

【図2】洗浄操作の回数と不純物の濃度の関係を示す図である。

【図3】（A）は貴金属コロイドとしてPtコロイドを用いて - 40℃で液体窒素を用いて凍結乾燥した後の状態を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて50,000倍で撮影したSEM写真であり、（B）は貴金属コロイドとしてPtコロイドを用いて液体窒素を用いて凍結乾燥した後の状態を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて50,000倍で撮影したSEM写真である。

20

【図4】（A）及び（B）は、本発明の実施の形態の酸化物半導体材料をガスセンサに用いてCOガスを測定した場合の、CO濃度（ppm）と抵抗値R（kΩ）の関係を示すグラフである。

【図5】本発明の実施の形態の金属酸化物半導体材料をガスセンサに用いた場合のヒータ加熱条件を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 3 】

本発明のガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法の実施の形態について説明する。図1は、本発明の実施の形態であるガスセンサ用金属酸化物半導体材料の製造方法（極性溶媒としてエタノールを用いた場合）の工程図である。この極性溶媒としてエタノールを用いた場合の製造方法は、主に前駆体溶液合成工程1、pH調整工程3、前駆体 - コロイド分散液調製工程5、洗浄工程7、置換工程9及び凍結乾燥工程11の各工程で構成されている。なお、極性溶媒としてイオン交換水を用いる場合の製造方法は、上述の工程図のうち洗浄工程7が含まれていない点を除き、上述の極性溶媒としてエタノールを用いた場合の製造方法と共通する。

30

【 0 0 2 4 】

まず前駆体溶液合成工程1では、容器にアルカリ水溶液を入れ、これに攪拌しながら金属塩の水溶液を滴下して、酸化物前駆体が分散した酸化物前駆体溶液を合成した。この例では、金属塩として、インジウム塩（水酸化インジウム）を用い、アルカリ水溶液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の水溶液を用いた。このような金属塩及びアルカリ水溶液を用いると、一酸化炭素等の燃焼性ガスを高感度に検出する特性を得ることができる。

40

【 0 0 2 5 】

pH調整工程3では、酸化物前駆体溶液のpHが低下するように、酸化物前駆体溶液に極性溶媒としてエタノールを加えて酸化物前駆体溶液のpHを調整する。本例では、酸化物前駆体溶液pHが10になるまで酸化物前駆体溶液にエタノールを加える。具体的には、水酸化インジウム[In(OH)₃]溶液90mlに攪拌しながら99.5%のエタノールを加えて500mlにした。pHを調整する前の酸化物前駆体溶液は、過剰のアルカリ成分の存在によりpHが12程度になっており、この高アルカリ状態によって酸化物前駆体が経時変化を起こして沈殿しにくい状態となる。そこで、上述のように酸化物前駆体

50

溶液にエタノールを加えてpHを10以下にすると、高アルカリ状態による経時変化を防ぐことができ、酸化物前駆体溶液の沈殿が起こり易くなる。

【0026】

前駆体 - コロイド分散液調製工程5では、pH調整工程3でpHを調整した酸化物前駆体溶液に、貴金属コロイドが分散した貴金属コロイド溶液を加えて酸化物前駆体と貴金属コロイドとがほぼ均一に分散した酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を調製した。本例では、pH調整工程3でpHを調整した酸化物前駆体溶液を自然沈降により上澄みと沈殿物とに分離した。そして、傾斜法により上澄みを除去して沈殿物200mlを残し、これに攪拌しながら貴金属コロイド溶液55mlを加えた。この例では、貴金属コロイド溶液として、後に詳しく述べるパラジウムコロイド(Pdコロイド)及び白金コロイド(Ptコロイド)を用いた。

10

【0027】

洗浄工程7では、前駆体 - コロイド分散液調製工程5で調製した酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液に極性溶媒としてエタノールを加えて酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液洗浄して、酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液中の不純物を除去した浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を調製した。本例では、容器内で調製した酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液255mlに、攪拌しながらエタノールを加えて500mlにした後、容器を静置すると、自然沈降により酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物と、上澄み(エタノールと前駆体 - コロイド分散液の溶媒に不純物が混入した状態)とに分離した。そして、傾斜法によりこの上澄みを除去し、残った沈殿物150mlに攪拌しながらさらに極性溶媒としてエタノールを加えて500mlにした。本例では、この操作を3回行った。具体的には、上述の上澄みを除去して残った沈殿物150mlにさらにエタノールを加えて500mlにし、容器を静置して自然沈降により沈殿物と上澄みとに分離して、傾斜法により上澄みを除去して残った沈殿物150mlに攪拌しながら再度エタノールを加えて500mlの溶液にする操作を2回行った。この3回の洗浄操作を行った後の500mlの溶液は、本発明の浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を構成する。

20

【0028】

この洗浄工程7を経ることにより、図2に示すように洗浄操作の回数が増すごとに上澄み中の不純物(塩素イオン及び硝酸イオン)濃度が減少していくことが判る。したがって洗浄操作は、1回だけ行うよりも複数回(2回~3回)行った方が、確実に不純物を除去することができる。なお本例では、操作が簡単かつ確実な傾斜法を用いて上澄みを除去したが、スポイト等で上澄みを吸い出して除去してもよいのは勿論である。

30

【0029】

置換工程9では、洗浄工程7で得た浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液500mlを自然沈降により上澄みと沈殿物とに分離し、傾斜法により上澄みを除去して、残った沈殿物250mlに、攪拌しながらイオン交換水を加えて500mlの溶液とした。この操作により約95体積%以上であったエタノール濃度を約50体積%まで低下させることができる。この500mlの溶液(エタノール濃度が約50体積%)を、自然沈降により上澄みと沈殿物とに分離して、傾斜法により上澄みを除去して残った沈殿物250mlに、攪拌しながらさらにイオン交換水を加え500mlの溶液とした。この時点で、エタノール濃度は約25体積%まで低下する。この500mlの溶液(エタノール濃度が約25体積%)を、自然沈降により上澄みと沈殿物とに分離して、傾斜法により上澄みを除去して残った沈殿物100mlに、攪拌しながらさらにイオン交換水を加えて250mlの溶液とした。ここまでの操作で、エタノールがイオン交換水に置換され、最終的にエタノール濃度は約10体積%となる。この500mlの溶液(エタノール濃度が約10体積%)を、自然沈降により上澄みと沈殿物とに分離して、傾斜法により上澄みを除去して残った沈殿物100mlを後述の凍結乾燥工程11における凍結乾燥の対象とした。このように浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液中のエタノール濃度を約10体積%まで低下させると、凍結乾燥時に凍結乾燥機のポンプにエタノールが詰まるのを防ぐことができる。本例では、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液中のエタノール濃度を約10体積%

40

50

まで低下させたが、エタノール濃度はこの濃度に限られず、凍結乾燥機のポンプの性能が落ちない濃度まで低下させればよい。

【 0 0 3 0 】

凍結乾燥工程 1 1 では、置換工程 9 でエタノールをイオン交換水で置換した後の浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物 1 0 0 m l を凍結乾燥機を用いて凍結乾燥する。置換工程 9 後の浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液は、イオン交換水 - エタノール混合液に酸化物前駆体と貴金属コロイドが分散した状態になっており、イオン交換水 - エタノール混合液は共沸混合物である（蒸発し易い）ため、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物は短時間で凍結乾燥することができる。本例では、浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液から採取した沈殿物を液体窒素に浸して凍結させて凍結乾燥を行った。図 3 (A) は、貴金属コロイドとして P t コロイドを用いて - 4 0 で凍結乾燥（液体窒素使用せず）した後の状態を、走査型電子顕微鏡（ S E M ）を用いて 5 0 , 0 0 0 倍で撮影した S E M 写真である。図 3 (B) は、貴金属コロイドとして P t コロイドを用いて液体窒素を用いて凍結乾燥した後の状態を、走査型電子顕微鏡（ S E M ）を用いて 5 0 , 0 0 0 倍で撮影した S E M 写真である。図 3 (A) の液体窒素を用いない凍結乾燥では、粒子が繊維状（またはひも状）に凝集して粒径が不均一になっているのに対して、図 3 (B) の液体窒素を用いた凍結乾燥では、粒子が粉状で（繊維状に凝集することなく）粒径が均一になっている。このように凍結乾燥を液体窒素を用いて行くと、沈殿物を急速凍結することができるため、図 3 に示すように凍結時の氷の成長によって粒子が繊維状に凝集するのを防ぐことができる。

【 0 0 3 1 】

上述した条件の下で調製した本実施の形態の酸化物半導体材料（実施例 1 及び実施例 2）をガスセンサに用いて、本発明の効果を説明する。実施例 1 及び実施例 2 の条件は、下記のとおりである。なお、比較例 1 は、従来の製造方法により製造した酸化物半導体材料をガスセンサに用いた場合の例である。

【 0 0 3 2 】

[実施例 1]

(1) 酸化物前駆体

・ アルカリ水溶液

1 . 5 w t % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 6 0 m l

・ 金属塩の水溶液

硝酸インジウム 1 . 2 8 g

イオン交換水 3 0 m l

(2) 貴金属コロイド

P d コロイド（パラジウムコロイド）

(3) 洗浄液

エタノール

(4) 沈殿物の分離

自然沈降による分離

(5) 乾燥

液体窒素を用いた凍結乾燥

[実施例 2]

(1) 酸化物前駆体

・ アルカリ水溶液

1 . 5 w t % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 6 0 m l

・ 金属塩の水溶液

硝酸インジウム 1 . 2 8 g

イオン交換水 3 0 m l

- (2) 貴金属コロイド
Ptコロイド (白金コロイド)
- (3) 洗浄液
エタノール
- (4) 沈殿物の分離
自然沈降による分離
- (5) 乾燥
液体窒素を用いた凍結乾燥

[比較例 1]

- (1) 酸化物前駆体

- ・ アルカリ水溶液

3 w t % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 6 0 m l
テトラプロピルアンモニウムブロミド 0 . 9 5 9 g

- ・ 金属塩の水溶液

硝酸インジウム 1 . 2 8 g
酢酸スズ 0 . 0 0 7 8 g
酢酸コバルト 0 . 0 0 7 3 7 g
イオン交換水 3 5 m l

- (2) 貴金属コロイド

Pdコロイド (パラジウムコロイド)

- (3) 洗浄液

イオン交換水

- (4) 上澄みと沈殿物の分離

遠心分離機を用いた強制分離

- (5) 乾燥

2 0 0 、 3 時間

図 4 (A) 及び (B) は、実施例 1 及び実施例 2 の酸化物半導体材料をガスセンサに用いて CO ガスを測定した場合の、CO 濃度 (ppm) と抵抗値 R (k Ω) の関係を示すグラフである。なお、実施例 1 及び 2 については、再現性を確認するため、複数のサンプルを用いた。

【 0 0 3 3 】

これらのグラフでは、CO 濃度 (ppm) が 5 0 ppm から 2 0 0 ppm までのグラフの傾きが大きいほど CO ガスの検知感度が高いことを示している。図 4 (A) 及び (B) に示すように実施例 1 (Pd コロイド使用) および実施例 2 (Pt コロイド使用) とともに、5 0 ppm から 2 0 0 ppm までのグラフの傾きはプラスになっており、CO ガスの検知機能を発揮している。なお、比較例 1 のグラフは、特に示していないが、実施例 1 (Pd コロイド使用) のグラフとほぼ同じ挙動を示す。

【 0 0 3 4 】

また図 4 で示されるように、実施例 1 (Pd コロイド使用) のグラフに対して実施例 2 (Pt コロイド) のグラフの方が傾きが大きくなっている。すなわち図 4 は、貴金属コロイドとして Pt コロイドを用いた方が、Pd コロイドを用いた場合よりも CO ガスの検知感度が高いことを示している。

【 0 0 3 5 】

なお、図 5 は実施例 1 の金属酸化物半導体材料をガスセンサに用いた場合のヒータ加熱条件を示すグラフである。図示しない実施例 1 (Pd コロイド使用) 及び比較例 1 (Pd コロイド使用) では、通常 4 0 0 ~ 4 5 0 程度でリフレッシュできるのに対して、図 5 に示すように実施例 1 (Pt コロイド使用) では、3 5 0 に加熱温度で、ガスセンサをリフレッシュすることができる。したがって、Pt コロイドを用いた金属酸化物半導体材

10

20

30

40

50

料をガスセンサに用いると、Pdコロイドを用いた金属酸化物半導体材料をガスセンサに用いた場合よりも低温でガスセンサをリフレッシュすることができる。

【0036】

このように、本実施の形態の製造方法によれば、pH調整工程3で酸化物前駆体溶液のpHを調整した上で、洗浄工程7により強制的な遠心分離を行うことなく前駆体-コロイド分散液の洗浄を行うことができ、凍結乾燥工程11により前駆体-コロイド分散液の沈殿物の乾燥時に加熱を行う必要がないため、センサ感度が高く、電気特性のバラツキが少ないガスセンサ用金属酸化物半導体材料を簡単な方法で製造することができる。すなわち、貴金属コロイドよりも比重が小さいエタノールを極性溶媒として用いることにより、粒子の凝集が生じ易い遠心分離を行うことなく、貴金属コロイドを沈殿させることができる。その結果、洗浄時の遠心分離による粒子の凝集が生じないため、ガスセンサ用金属酸化物半導体の特性にバラツキが生じるのを防ぐことができる。また、イオン交換水-エタノール混合液は共沸混合物である（蒸発しやすい）ため、エタノールをイオン交換水で置換した後の浄化酸化物前駆体-貴金属コロイド分散液の沈殿物を短時間の凍結乾燥を行うだけで、沈殿物を均一な微粒子のまま取り出すことができる。すなわち、従来の粒子の凝集が生じ易い熱式乾燥を行わないため、ガスセンサ用金属酸化物半導体の特性にバラツキが生じるのを防ぐことができる。さらに、乾燥時の凝集が生じ難く焼成後の粉碎を行う必要がないため、粉碎による電気特性への影響を受けることがない上に、凍結乾燥を行うと、粒径が均一な状態で沈殿物を乾燥させることができる。

【0037】

上述の実施例1及び実施例2が示す効果（自然沈降し易い、沈殿物の粒径が均一になる等の効果）は、実施例1及び実施例2のように極性溶媒としてエタノールを用いた場合だけでなく、下記の実施例3乃至実施例5のように極性溶媒としてイオン交換水を用いた場合でも同様に得られる。なお、比較例1及び比較例2は、極性溶媒としてイオン交換水を用いた場合（実施例3乃至実施例5）において、上述した自然沈降し易い等の効果が得られる範囲の限界を確認するための例である。

【0038】

[実施例3]

(1) 酸化物前駆体

・アルカリ水溶液

1.5wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 60ml

・金属塩の水溶液

硝酸インジウム 1.28g

イオン交換水 30ml

(2) 貴金属コロイド

Ptコロイド

(3) 洗浄液

イオン交換水

(4) 沈殿物の分離

自然沈降による分離

(5) 乾燥

液体窒素を用いた凍結乾燥

[実施例4]

(1) 酸化物前駆体

・アルカリ水溶液

1.583wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 60ml

・金属塩の水溶液

硝酸インジウム 1.28g

イオン交換水 30 ml	
(2) 貴金属コロイド	
Ptコロイド	
(3) 洗浄液	
イオン交換水	
(4) 沈殿物の分離	
自然沈降による分離	
(5) 乾燥	
液体窒素を用いた凍結乾燥	10
[実施例 5]	
(1) 酸化物前駆体	
・アルカリ水溶液	
1.452 wt % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 60 ml	
・金属塩の水溶液	
硝酸インジウム 1.28 g	
イオン交換水 30 ml	
(2) 貴金属コロイド	
Ptコロイド	
(3) 洗浄液	20
イオン交換水	
(4) 沈殿物の分離	
自然沈降による分離	
(5) 乾燥	
液体窒素を用いた凍結乾燥	
[比較例 2]	
(1) 酸化物前駆体	
・アルカリ水溶液	
1.4 wt % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 60 ml	30
・金属塩の水溶液	
硝酸インジウム 1.28 g	
イオン交換水 30 ml	
(2) 貴金属コロイド	
Ptコロイド (白金コロイド)	
(3) 洗浄液	
イオン交換水	
(4) 沈殿物の分離	
自然沈降による分離	
(5) 乾燥	40
液体窒素を用いた凍結乾燥	
[比較例 3]	
(1) 酸化物前駆体	
・アルカリ水溶液	
1.6 wt % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 60 ml	
・金属塩の水溶液	
硝酸インジウム 1.28 g	
イオン交換水 30 ml	
(2) 貴金属コロイド	50

P tコロイド（白金コロイド）

（３）洗浄液

イオン交換水

（４）沈殿物の分離

自然沈降による分離

（５）乾燥

液体窒素を用いた凍結乾燥

特に図示しないが、実施例 3 乃至実施例 5 では、上述の実施例 1 及び実施例 2 が示すセンサ特性および自然沈降し易い等の諸効果（図 2 乃至図 5 参照）と同様のセンサ特性及び諸効果が得られる。すなわち、実施例 3 乃至実施例 5 並びに比較例 1 及び比較例 2 から、アルカリ溶液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の濃度を 1 . 4 5 2 w t % ~ 1 . 5 8 3 w t % の範囲であれば、極性溶媒としてイオン交換水を用いた場合でも、極性溶媒としてエタノールを用いた場合と同等のセンサ特性および自然沈降し易い等の効果が得られることが分かった。

【 0 0 3 9 】

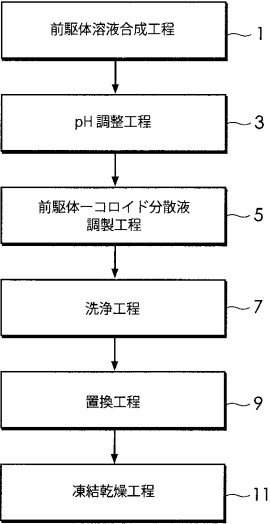
なお、本実施の形態では、前駆体溶液合成工程 1 においてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に硝酸インジウムの水溶液を加えて酸化物前駆体溶液を合成するため、酸化物前駆体は水酸化インジウムとなる。そこで、実施例 2 で調製した酸化物前駆体（水酸化インジウム）について、ゼータ電位および平均粒子径を測定した。この例では、ゼータ電位を日機装社製のゼータ電位測定装置 [ナノトラック (Nanotrac) UPA-UZ152] を用いて測定した。また、平均粒子径は、ブルカー・エイエックスエス (B r u k e r ・ A X S 社) 社製の X 線回折装置 (Discover D8 with GADDS) を用いて測定した結果からシェラーの方程式により平均粒子径を求めた。その結果、実施例 2 で調製した酸化物前駆体（水酸化インジウム）のゼータ電位は - 2 0 m V となった。また、酸化物前駆体（水酸化インジウム）の平均粒子径は、3 9 . 4 μ m となった。本発明の諸効果（自然沈降し易い、及び沈殿物の粒径が均一になる、良好なセンサ特性が得られる等の効果）に対する、酸化物前駆体（水酸化インジウム）のゼータ電位の最適範囲および平均粒子径の最適範囲は確認できていない。しかしながら、酸化物前駆体（水酸化インジウム）のゼータ電位および / または平均粒子径等の物性が、ガスセンサ用金属酸化物半導体材料の自然沈降性、沈殿物の粒径の均一性、センサ特性に何らかの影響を及ぼしていることが考えられる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 0 】

本発明によれば、p H を調整した酸化物前駆体溶液に貴金属コロイド溶液を加えて調製した酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液を極性溶媒で洗浄して、酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液中の不純物を除去した浄化酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の沈殿物を凍結乾燥するため、強制的な遠心分離を行うことなく酸化物前駆体 - 貴金属コロイド分散液の洗浄を行うことができ、しかも前駆体 - コロイド分散液の沈殿物を加熱することなく乾燥することができる。そのため本発明によれば、粒子の粒径を均一にすることができるため、センサ感度が高く、電気特性のバラツキが少ないガスセンサ用金属酸化物半導体材料を簡単な方法で製造することができる。

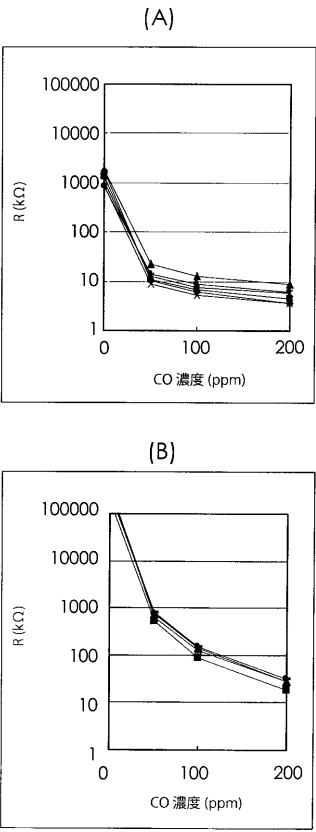
【図 1】



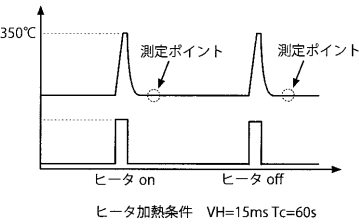
【図 2】

	アルカリ	洗浄条件	塩素イオン	硝酸イオン
①	TMAH	分散液調製後	157ppm	5571ppm
②	TMAH	傾斜法 1 回目	22ppm	1128ppm
③	TMAH	傾斜法 2 回目	10ppm	324ppm
④	TMAH	傾斜法 3 回目	3.8ppm	85ppm

【図 4】

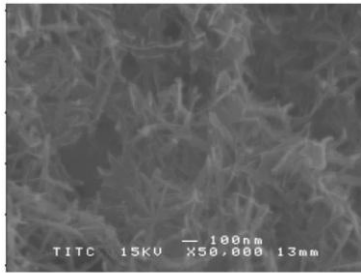


【図 5】

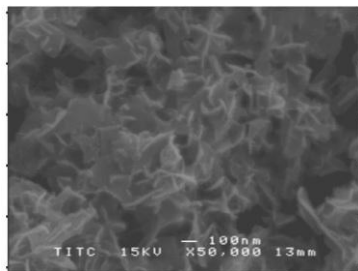


【図 3】

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 孝裕

富山県富山市下大久保 3 1 5 8 番地 北陸電気工業株式会社内

審査官 大竹 秀紀

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 0 6 4 6 7 4 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 1 3 9 7 1 3 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 0 5 2 1 0 (J P , A)

特開平 0 5 - 0 8 7 7 6 0 (J P , A)

特開昭 6 3 - 2 5 2 9 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G01N 27/12

C01G 15/00

C01G 55/00