

Title	Sn02系COガス検出素子に関する研究
Author(s)	新田, 正義
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2037
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

# SnO<sub>2</sub>系COガス検出素子に関する研究

## 新田正義

## SnO₂系COガス検出素子に関する研究

### 内 容 梗 概

本論文は SnO₂を母体とした一酸化炭素ガス検出素子について

(1) SnO2 表面と CO ガスとの反応機構を明らかにする。

(2) COガスの選択性,および検出感度の湿度依存性を改善する。

(3) 一定規格の素子が得られ,生産性の高い素子作製方法を見出す。 事等を目的とし研究を行い,その結果について述べたものである。

本研究で用いた母材 SnO<sub>2</sub> は, すでに石油系ガス検出素子として一部実用化されている。しかしながらこの検出素子は, 1) H<sub>2</sub>, CO, アルコールなどにも検出感度を持ち, 被検ガスの選択性が低い, 2) 検出感度が雰囲気湿度の影響を受ける,など多くの未解決な点をもつ。このような素子特性の改善のため,基礎的研究の必要性が強調されている。そこで, SnO<sub>2</sub> 系素子のCOガス検出特性を調べ, SnO<sub>2</sub> 表面とCOガスとの反応機構を明らかにし, さらに SnO<sub>2</sub> に混合した添加物の検出特性に及ぼす影響を調べた。

本論文の第1章の序論においては,半導体ガス検出素子の現在の状況を記述し,本 研究の必要性を述べた。

第2章から第6章は、本論文の主要部分であり、CO検出素子の基礎、並びに実用 化の研究を行った結果について述べた。

まず第2章では、 $SnO_2$  に PdCl<sub>2</sub>を混合した Pd-SnO<sub>2</sub>を母体試料とし、母体試料に水 和脱水反応に活性な ThO<sub>2</sub>を新たに混合して得た素子(ThO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 焼結素子)と母体素子と の各種ガスの検出特性を比較した。その結果、ThO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 焼結素子では、COガスの選択性 が改善されることがわかった。また、この素子を親水性および疎水性シリカゾルで固 結し、その特性の変化を調べた。その結果、素子表面に含有する吸着水が CO ガスの 選択性に大きな影響をもつことが明らかになった。このことから、素子に含有する ThO<sub>2</sub>が SnO<sub>2</sub>表面の吸着水を除去する作用をし、このため CO ガスの選択性が 改善 されることが分った。 そこで第3章では、さらに表面を疎水化した素子のガス検出特性を調べた。まず素 子表面を疎水化するため、試料粉末に混合する固結剤の疎水化を試み、疎水性シリカ ゾルを作製した。15 wt %の疎水性シリカゾルで固結した素子は 検出感度が雰囲気 湿度に依存しない、CO ガスの選択性、さらに素子の機械的強度など優れた特性を持 つことがわかった。

なお,素子の固結剤に,疎水性シリカゾルを用いるため,有機溶剤との混合ができ, 十分な粘性を持った感ガス厚膜用ペーストが得られることを見出した。このため一般 に広く利用されているスクリーンプロセスを用いて,ガス検出素子を作製することが 可能となった。この方法で作製した厚膜素子は,一定規格のものが得られやすく,ま た生産性も優れており極めて実用性の高い素子である。以後の測定素子は,疎水性シ リカゾルを混合した厚膜素子を用いて行った。

第4章では、COガスを含む空気中で厚膜素子の発振現象について述べた。この発 振波形は、素子表面が疎水化されている素子で初めて安定な鋸歯状波形となることを 見出した。発振波形の周期および振幅は、COガス濃度、素子温度、素子のシリカゾ ル含有量などに依存する。そこで、この発振現象を詳細に調べ、発振機構を検討した。 さらに雰囲気中から、素子表面に吸着する湿度成分の影響を述べ、素子表面の疎水化 がCOガス検出素子の重要な改善点であることを明らかにした。

第5章では,厚膜素子のH2ガスの検出感度を調べ,通常の焼成温度より高温で焼成 した素子は, COガスの検出特性は特に変化しないが,H2ガスの検出感度が 負とな ることを見出した。このような負特性を持つ素子はシリカゾル混合量が7.5 wt % 以 下の場合に限られ,またこの素子ではCO,H2混合ガスに対しては COガス 感度が 失われることを観測した。

第6章では、ThO<sub>2</sub>-(Pd-SnO<sub>2</sub>)、Pd-SnO<sub>2</sub>、Sb-SnO<sub>2</sub> 試料の焼 結素子を用いて、CO、H<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などを含む空気中で抵抗 – 温度特性を調べた。そ の特性の違いは、SnO<sub>2</sub>表面の活性な吸着酸素、および吸着水量を考えると、よく説明 でき、SnO<sub>2</sub>表面の活性状態の変化が各種ガスの検出特性に大きな影響を与えること が分った。

第7章では,第2章から第6章までの研究結果を総括して,本研究の結論としてま とめたものである。 最後に、付録の項では、  $Pd-Sn O_2$  試料を母体とし、Nb、Ti、Mo、V などの 遷移金属を第三成分として添加した素子を用いて $C_3 H_8$ ガス漏れ警報器の検出精度を 改善する一方法について述べた。

次

第1	章月	齐 論	i		1
<u>**</u>		* ** 0.0	18 - +4	山 キフ	
第 2	草发	先結 CO	カス検	出 素 十 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	6
2	- 1	試料作	≤製		7
2	- 2	測定装	置と方	7法	9
2	- 3	測定結	宇果		9
	2 – 3	8 - 1	SnO2	母体素子(SnO2+PdCl2+Mg(NO3)2)のガス検出特性	9
	2 - 3	3 - 2	ThO₂	- SnO₂母体素子(焼結素子)のガス検出特性	10
	2 - 3	3 - 3	ガス特	宇性に及ぼす素子含有シリカの影響	12
2	2 — 4	考	察		14
	2 - 4	- 1	Sn O2	表面と CO ガスとの反応機構	14
	2 - 4	- 2	Sn O₂	に含有する Pd , Mg(NO₃)₂の効果	16
	2 - 4	- 3	ThO₂	の混合効果	16
	2 - 4	- 4	親水性	ミジリカゾルと疎水性シリカゾルの混合効果	1,7
2	2 — 5	結	論		17
第 3	章	ChO₂ —	S n O2	.母体素子の厚膜化	18
3	- 1	試料作	≡製		19
3	- 2	測定力	ī法		21
3	3	測定結	宇果		22
	3 - 3	3 - 1	シート	抵抗と機械的強度	22
	3 — 3	3 - 2	ガス検	出特性	24
	3 — 3	3 — 3	素子特	44の湿度依存性	25
	3 - 3	3 - 4	素子表	音面状態の観察	26
3	- 4	考	察		32
	3 - 4	- 1	疎水性	±シリカ混合による素子の機械的強度	32

		3 —	4 —	2	素子表	面の	ンリカ	粒子	分布		•••••	•••••	••••	••••••	•••••	··· 32
		3 —	4 —	3	素子表	「面の」	陳水化	によ	る <b>C</b>	0ガ	ス感度	きの変化	Ł	••••	•••••	33
	3	- 5	結		論				• • • • • • • •	••••		· · · · · · · · · · · · ·				33
第	4	章	C 0 3	ガス	を含む	空気中	コでの	Th (	)2 5	Sn O:	の発	振現象		•••••		35
	4	-1	試	料お	よび測	定方法	去	••••	• • • • • • • •		•••••	•••••	•••••	•••••		35
	4	-2	測	定結	果		•••••	. <b></b>	• • • • • • •	•••••	••••••	•••••	•••	•••••	•••••	35
		4 —	2 —	1	<b>CO</b> ガ	ス検出	國底度	の発	振状!	態と乳	非発捷	長状態		•••••	•••••	35
		4 —	2 —	2	焼結 C	0 素子	,厚	瞙 C	0 素	子の多	<sup>羌</sup> 振波	形		•••••	•••••	36
		4 —	2 —	3	厚膜C	20 素	子の発	振現	象			•••••		•••••		38
		4	- 2	- 3	- 1	シリア	カ含有	量依	存性		•••••	•••••		•••••	•••••	38
		4	- 2	- 3	- 2	COス	i ス 濃	度,	素子i	温度(	依存性	Ŀ.		•••••	•••••	41
		4	- 2 -	- 3	- 3	振幅。	と周期	の関	係		••••••	••••••••	•••••	•••••		42
		4	- 2	- 3	- 4	発振》	皮形と	活性	化工	ネル	ギ		•••••	•••••		44
	4	- 3	考		察		•••••	•••••	• • • • • • • •	•••••		•••••		•••••	••••	45
		4 —	3 —	1	発振機	橇構	•••••		• • • • • • • •	•••••	••••••	••••••	•••••	•••••	•••••	45
		4 —	3 —	2	発振状	:態とま	卡発振	状態		••••	•••••	•••••	•••••••	•••••	•••••	46
		4	3 —	3	素子表	面の正	東水化	によ	る発	振波	形の安	安定	••••	•••••		47
		4 —	3 —	4	発振現	象に]	反ぼす	シリ	力含	有量	と素子	子温度の	の影響	뿋		47
		4 —	3 —	5	発振波	形かり	ら求め	た活	性化	エネ	ルギ	••• •••	•••••	•••••	• • • • • • • • •	48
	4	- 4	結		論	••••	•••••			••••	•••••		••••••		• • • • • • • •	49
第	5	章	厚膜	со	素子の	H₂ガ	ス負特	性		•••••	••••••	•••••	• • • • • • •	•• •••		50
	5	- 1	試	料作	製およ	び測え	官方法				•••••	•••••			• • • • • • • • •	51
	5	- 2	測	定結	果		•••••	••••	••••	••••	••••	••••••				51
		5 —	2 —	1	素子表	面温度	度と H	2ガン	ス検出	占特性	-			•••••	• • • • • • • •	51
		5 —	2 -	2	H₂, C	<b>0</b> ガス	共存家	髳囲乡	気中で	でのナ	iス検	出感度	<u>.</u>	•••••	••••••	53
		5 —	2 -	3	H₂を言	含む空	気中の	)抵打	亢 — 沿	昷度朱	寺性・	• • • • • • • • •		•••••		56
	5	- 3	考		察			••••		•••••			•••••	•••••	•••••	57

5-4 結 論	57
---------	----

第6章 SnO₂系素子の抵抗 – 温度特性 ····································	59
6-1 試料作製および測定方法	59
6 - 2   測定結 果	60
6-2-1 空気中でのThO <sub>2</sub> -(Pd - SnO <sub>2</sub> ),	
Pd - SnO₂ 焼結素子の特性	60
6-2-2 各種還元ガスを含む空気中のThO₂-(Pd - SnO₂),	
Pd−SnO₂, Sb− SnO₂焼結素子の特性	62
6-2-3 昇温速度(β)とビーク値の現われる温度(Tm)の関係	65
6-2-4 赤外線吸収スペクトル	66
6-3 考 察	67
6-3-1 ガス検出素子の電気伝導機構	67
6-3-2 素子表面の吸着酸素および吸着水の影響	68
6 - 3 - 3 抵抗 - 温度曲線から得られる活性化エネルギ	70
6-4 結 論	72
第7章 総合結果	73
付 録 プロパンガス検出素子	75
1. 試料作製および測定方法	75
2. 測定結果および考察	77
<b>2-1</b> Nb - SnO₂のガス検出特性	77
$2-2$ 15% Nb $-SnO_2 OV - I$ 特性	79
<b>2-3</b> SnO₂にV, Ti, Moを添加した素子の検出特性	80
2 – 4 Nb − Sn O₂ 素子の抵抗 – 温度特性	81
3. 結 論	83

•

### 第1章 序 論<sup>1)</sup>

酸化物半導体が酸化性ガス,あるいは還元性ガス雰囲気中に置かれたとき,その抵抗値が変化することは古くから知られている<sup>1)</sup>。最近この性質を利用し,酸化物半導体をガス検出素子に用いる研究が活発に行われている<sup>2~5)</sup>。

半導体ガス検出素子は,1)小型で安価である,2)保守が容易である,などの特徴 をもつ。さらに母体材料および母体に混合する添加物で,3)目的被検ガスの 選択性 をもつ,4)検出感度が雰囲気湿度,温度などに依存しない,5)応答速度が早い,6) 低濃度(50~3000 ppm)で高い感度をもつ,7)可逆性がある,などの特性を持た せ得る可能性がある。このため,半導体ガス検出素子は環境保全,初期火災警報,エ ンジン燃焼制御など広い分野で注目されている。しかし,半導体素子は現在一般家庭 用プロパンガス漏れ警報器として一部実用化されている<sup>2)</sup>だけで素子特性の不安定 さから未だ他の分野では利用されていない。

半導体ガス検出素子は前記したように、低濃度のガスを検出し得る特徴をもつ。し たがって、種々の有害ガス、および可燃性ガスを検出する素子、例えば、一酸化炭素、 石油系ガス(プロパン、メタンなど)、その他多くの還元性ガス、および塩素、ノッ クス(NOx)などの酸化性ガスを検出する素子の開発が進められている。 これらのガ スの爆発下限濃度値および毒性ガスの許容濃度値を Table 1-1 に示す。素子はこ の下限濃度値の 1/5 ~ 1/10 の濃度域および許容濃度域で十分な 検出感度を持つこ とが要求される<sup>6)</sup>。例えば、一酸化炭素検出素子は 50~150 ppmの 一酸化炭素ガ ス濃度を、プロパンガス検出素子は 2000~4000 ppmのプロパンガス濃度を 検出 し得ることが必要である。さらに、ガス検出の際、素子表面とガスとの反応がすみや かに進行することが要求されている。

ガス検出素子は素子表面とガスとの反応による素子抵抗値変化を利用している。し かし、この検出機構は未だ十分明らかにはされていない。これは、ガス検出素子が種 々のガス成分が混在する空気中で被検ガスと反応するいわゆる多成分系ガス中の反応 となり、種々の複雑な要因が相互にからみ合ってくるためである。素子表面がクリー ンであり、雰囲気に被検ガスだけが存在する場合、素子の抵抗値変化は一般に下記の

-1 -

Gases	Explosi lower (	on limits upper vol%)	Permissible limit (ppm)	Specific gravity (g/1)
H2	4.0	7 4.2		0.069
NH 3	1 5.5	2 7.0	2 5	0.58
CO	1 2.5	7 4.2	50	0.976
CH 4	5.0	1 5.0		0.554
C 3 H 8	2.4	9.5		1.56
iso - C4H10	1.8	8.4		2.0 1
C 6 H 6	1.4	6.8	2 5	0.879
C 1 2			1	3.2 1
HC1			5	1.64
NO 2			5	
H2 S	4.3	4 5.5	1 0	1.54

Table 1-1 Explosion limits of reducing gases in air and the permissible limit of toxic gases (eight-hour day exposure for an adult).

ように説明できる。例えば, n 形半導体が還元性ガスと接すると,その抵抗値が減少 する。これは,ガスが半導体表面に吸着すると,イオン化され(化学吸着する),こ のときガスのイオン化ポテンシャルが半導体の仕事関数より小さいため,ガス分子か ら半導体の伝導帯に電子が放出されるために生じる。これに対し,酸化性ガスが吸着 すると上記反応と逆に半導体からガス分子に電荷移動が起り,抵抗値は増加する<sup>7)</sup>。 したがって,ガス検出素子の電導度変化は気体の吸着過程の前後における電導度の差 に基づく。そしてその変化は,表面空間電荷層内で生じていると考えられる。そこで 単位表面の表面電導度変化は

 $\Delta \sigma = \int_{0}^{\ell} (\sigma(\mathbf{x}) - \sigma_{\mathbf{h}}) d\mathbf{x} \quad \geq \hbar \delta_{\mathbf{x}}$ 

ℓは空間電荷層の深さ、bはバルクを示す。

また,  $\Delta \sigma = q (\mu_n \delta^p + \mu_n \delta^n)$  と書け,

 $\delta \mathbf{p} = \int_{0}^{\ell} (\mathbf{P}(\mathbf{x}) - \mathbf{P}_{\mathbf{h}}) d\mathbf{x}$ 

 $\delta n = \int_{0}^{\ell} (n(x) - n_{h}) dx \qquad \geq t_{x} \delta_{o}$ 

ここで, μ<sub>p</sub>, μ<sub>n</sub> は正孔,および電子の平均易動度で界面における散乱効果などの

ため、内部より  $1/5 \sim 1/10$  の値となる  $^{8)}$ 。

δp, δnは, それぞれバルク中と比較し表面空間電荷層内での正孔,および電子数の 変化分を表わしている。n形半導体の主電流担体は電子である。そこでドナーが完全 にイオン化していると近似できるとき,電荷の授受は伝導帯の電子により補われるため,

 $\Delta \sigma = -q\mu_n \cdot N_s \theta^-$ と表わすことができる。

ここで、Nsは吸着サイトの数、 $\theta^-$ は負電荷吸着種の表面被覆率である。このことから $\Delta\sigma$ は負荷吸着量に比例して減少することが分る。

また,正電荷吸着についても同様な関係を導くことができる。このように素子の抵抗 値は被検ガスの吸着量に応じて変化する。

しかし,前記したように,ガス検出素子は常に空気と接しているため,素子表面に は酸素ガスが吸着していることが考えられる。酸素ガスは,負電荷吸着することが知 られている。このような素子表面状態の場合,上記反応機構の他に新たに次のような 機構も考えられる<sup>9,10,11)</sup>。 還元性ガスとの接触前,半導体(n形)の抵抗値は酸素 ガスの吸着で,すでに高い状態にある。このとき,素子表面に還元性ガスが接すると, 素子表面の吸着酸素が還元性ガスと反応し,一部脱離する。この結果,抵抗値は減少 する。このようにガス検出素子と被検ガスとの反応は,被検ガス以外の雰囲気中に存 在するガス成分がすでに素子表面に吸着している影響も考える必要がある。

さらに、この種の反応は、素子温度にも依存する。そして素子を適当な温度に加熱 すると一般にガス検出の応答が早い、検出感度が高い、再現性が良いなどが知られて いる<sup>12)</sup>。そこで素子は、ガス感応部を150~400℃に加熱して用いられる<sup>13)</sup>。 この温度は被検ガスの種類、使用する素子材料などにより定められる。このため、素 子材料は空気中高温で比較的安定な酸化物半導体が用いられている。

現在,種々の酸化物半導体を母体とし,各種触媒を混合したガス検出素子が数多 く報告されている。 $^{13-17)}$ 。しかし,この種の研究報告は主として実用化を目ざしたも のが多く,基礎的研究が著しくとぼしい。また,発表された多くの素子は,1)被検ガ スの選択性が低い,2)その検出感度が雰囲気湿度の影響を受ける,など 多くの未解 決な点がある。例えば,一部実用化されているPd – SnO2系のプロパンガス検出素子 は水素,アルコール,一酸化炭素ガスなどにも応答する。また,被検ガスの検出感度 が雰囲気湿度の影響を受けて変化する<sup>16)</sup>。このため、しばしば誤警報を発すること

- 3 -

が指摘されている。そこで最近特に,素子特性改善のための基礎的研究の必要性が強調されるようになってきた。

このような要請から本研究では SnO₂を母体としたガス検出素子を実験テーマとし て取り上げた。そして,一酸化炭素ガスを被検ガスとした。一酸化炭素ガスは広い分 野で検出が望まれている有害ガスの一つである。

本研究は, SnO2系検出素子で一酸化炭素ガスの検出特性を調べ, 1) SnO2素子表 面と一酸化炭素ガスとの反応機構を明らかにする, 2) 被検ガスの選択性を改善する, 3)素子感度の湿度依存性を改善する,などを目的とした。まず, SnO2を 母体とし た焼結形素子を用いて COガス, H2ガス,石油系ガスなどの検出感度を調べた。 そ の結果, SnO2に Pdを混合した素子は各種ガスの検出感度の高低が 素子温度に依存 して変化する。しかし,どの温度域でもCOガス検出感度よりH2ガス感度が高く,CO ガスの選択性は低いことが分った。そこで, Pd – SnO2素子に第三成分,例えば,水 和脱水反応に活性な ThO2を混合し,素子特性の改善を試みた。さらに COガス選択 性に及ぼす素子表面に含有する吸着水の影響を調べた。その結果,素子表面の吸着水量 の減少により, COガス検出の選択性が改善されることを見出した。

そこで、素子表面を疎水化した素子を作製しそのガス検出特性を調べた。素子表面 の疎水化のため、試料粉末と混合する固結剤の疎水化を試み、疎水性シリカゾルを作 製した。固結剤が疎水化されているため、有機溶剤に均一に分散し、粘性をもった感 ガスペーストを作製しうることが分った。この結果、厚膜印刷技術を用いて素子を作 製することが可能になった。この厚膜素子は一定規格の素子が得られ、生産性に優れ ている。さらに、混合したシリカの粒径が小さく、素子表面に均一に分布するため素 子表面が疎水化される特徴を持つ。このため、ThO2-SnO2厚膜化素子は、COガス の選択性および湿度特性などが大幅に改善されることが明らかになった。また、高濃 度(500~4000ppm)のCOガスを含む空気中で、この厚膜素子が抵抗値変化を伴 なう安定な発振現象を現わすことを見出した。この発振波形の周期、および振幅は、 ガス濃度、素子温度および素子のシリカ含有量などに依存することが観測された。こ の結果から SnO2表面とCOガスとの反応機構を検討し、COガス検出素子の素子表 面を疎水化する必要があることを明らかにした。

次に,厚膜素子を作製する焼成温度を変化させ,素子のCOガスとH₂ガスの 検出

- 4 -

特性を調べた。その結果,高温で焼成した素子,例えば,7.5 wt %の シリカを含有 し,600℃で焼成した素子は,COガスに対しては感度の変化は特に観測 されないが, H₂ガスの感度が負になることを見出した。この負特性は,応答速度が非常に遅い。 さらに,この特性を持つ素子ではCOガスとH₂ガスとが混在した空気中では,COガ スの感度が消失することが観測された。

最後に、ThO<sub>2</sub>-(Pd-SnO<sub>2</sub>), Pd-SnO<sub>2</sub>, Sb-SnO<sub>2</sub>, 焼結素子の抵抗-温度特性をCO, H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などを含む空気中で測定し,素子に含有するPd, ThO<sub>2</sub> のガス検出特性に及ぼす影響を調べた。その結果, SnO<sub>2</sub>表面の活性な吸着酸素, お よび吸着水量が各種ガスの検出特性に大きな影響を与えていることが明らかになった。

以上, SnO2系素子のCOガスの選択性,湿度依存性などを改善し,さらに SnO2 表面と COガスとの反応機構を明らかにしたことにより,今後の新しいガス検出素子 の開発のための基礎的資料の一端となるものと思われる。また本実験で得られた厚膜 CO素子は十分実用化し得る特性を持つものと思われる。

## 第2章 焼結 COガス検出素子<sup>2)</sup>

酸化物半導体を用いて NOx, LPG, COなどの危険ガスを検出する試みが 活発 に研究されている<sup>1~4)</sup>。これら多くの被検ガスのうち, 特に COガスは, 初期火災, 石油工業, 自動車産業などの環境で発生し, その検出が強く望まれているガスの一つ である。しかし, COガスを検出する雰囲気中では, Table 2-1 に示したように

	CO	H2	$C_nH_{2n+2}$	$\mathrm{C}_{n}\mathrm{H}_{n}$	CO 2	02	N 2	the rest
発生炉ガス	2 6.7	10.2	3.8		3.5		5 5.8	
水性ガス	35.0	4 9.0	1.0		8.0	0.2	6.8	
高炉ガス	24-28	1-3	0-1		14-17	0 - 1	54-60	
自動車排気ガス	3.3	1.1		0.18	8.4	6.5	8 0.5	$0.0\ 2$
石油分解廃棄ガス	6.5	7.7		1.0	2.9		4 0.9	4 1.0
コークス炉ガス	7—9	45-54	29-32	3-4	2-3	0-1	3-5	
電気高炉廃棄ガス	55-70	8-12		5-2	15-30		5-2	
火災(ポリウレタン)	11.5		0.3	1.4	36.8		4 5.4	4.6

Table 2-1 Components of industrial gases. (vol%)

H₂および石油系ガスの共存する場合が多い<sup>5)</sup>。 そこで,特に接触反応の活性が高い H₂ガスとの分離検出できる選択性を持ったCO用素子が要求されている。

 $SnO_2 OCO ガスの酸化反応に対する 触媒活性は、比較的低温度(150 °C)でも高いことが知られている<sup>6)</sup>。 さらに <math>SnO_2$ に微量の Pd を混合すると、上記触媒活性が一層高くなると報告されている<sup>7)</sup>。 この性質を利用すれば Pd –  $SnO_2$ は CO ガス検出素子に応用可能と思われる。しかし、 Pd –  $SnO_2$ 系素子は石油系ガスに 検出感度を持ち、特に H<sub>2</sub> ガスに対して高い検出感度を持つことが知られている<sup>2,8)</sup>。 そこで本章では、 Pd –  $SnO_2$ にさらに第三成分を混合し、 CO ガスの検出感度をさらに高め、 CO ガスに対する選択性の向上を計った結果を述べる。

最近、 $Pd - Sn O_2$ 試料からなるガス検出素子のCOガス検出特性がBoyleら に より報告された<sup>9)</sup>。彼らは、COガス検出感度が、加湿雰囲気中で増加することを見 出した。この結果から $Sn O_2$ 表面に吸着した水酸基が $Sn O_2$ 表面とCOガスとの反応 を促進する作用を持つとした。一方, Fuller らは逆にSnO<sub>2</sub>に含有する吸着水の減 少がSnO<sub>2</sub>のCOガスに対する活性を増加させると報告している<sup>6)</sup>。 これら二つの 相反する報告があるため,本章ではPd — SnO<sub>2</sub>素子に脱水反応の活性が高いThO<sub>2</sub>を 第三成分として新たに混合し,素子のCOガスに対する活性の変化を調べた。さらに ThO<sub>2</sub> - (Pd - SnO<sub>2</sub>)素子を親水性シリカゾル,および疎水化されたシリカゾルと 混合し,特性の変化から,素子表面の吸着水の影響を調べた。

この結果, SnO2表面の水酸基量を減じた素子ではCOガスの検出感度が高く, またH2ガス感度が低下することを見出した。

2-1 試料作製

Sn O<sub>2</sub>粉末は Sn SO<sub>4</sub>を空気中 600℃で1時間焼成して得た。 これをX線回折で 調べると、Sn O<sub>2</sub>以外のラインは現われない。この Sn O<sub>2</sub>粉末に、PdCl<sub>2</sub>とMg(NO<sub>3</sub>)2 をそれぞれ 1 wt %混合し、700~800℃空気中で1時間焼成した。 そしてこの焼 結体を再び粉砕し、母体試料とした。PdCl<sub>2</sub>は 680℃で金属 Pd になることが 知ら れている<sup>10)</sup>。 また、Mg(NO<sub>3</sub>)2は120℃でMgOとなり、SiO<sub>2</sub>と共存すると 素 子構成粒子間の結合強度を増すことが知られている<sup>11)</sup>。 このようにして得られた母 体試料に、さらに Th O<sub>2</sub>を 1~10 wt %の濃度範囲で混合し、700~800℃で 1 時 間空気中で焼成した。この焼結体を再び粉砕し、アルコール、およびシリカゾル中に 均一分散させた。このペーストをあらかじめ電極を焼きつけてある 96 % アルミナ基 板上に塗布し、再び 400℃で焼成して測定用素子とした。電極には、厚膜ペースト (Pt - Au)を用い、電極間隔は 0.5 mmとした。素子の形状をFig.2 - 1に示す。 素子作製には Sn O<sub>2</sub>の粒径が 50  $\mu$ 以下のものを用いた。またシリカの粒径は 20 m $\mu$ である。

本実験で用いたペースト材料の粉末をガラス板上に塗布しディフラクトメータで調べたX線回折の結果をFig・2-2に示す。その結果, SnO<sub>2</sub>とThO<sub>2</sub>の回折線が観測され,素子はSnO<sub>2</sub>とThO<sub>2</sub>の混合状態であることが分った。

-7-



Fig. 2-1 A schematic diagram of the experimental system.



Fig. 2-2 X-ray diffractometer chart of  $ThO_2$ -doped  $SnO_2$  powder.

#### 2-2 測定装置と方法

測定装置 および測定回路を Fig.2 - 1 に示す。測定槽の大きさは  $14 \times 10^{s}$  cm<sup>3</sup>であ る。被検ガス,例えば CO ガスを図に示した流量計を通し,測定槽に毎分一定量流入 させた。測定槽を随時一定のガス濃度に保つため槽内をプロペラで充分攪拌した。素 子はヒーターの上に接置した。ヒーターには厚膜抵抗体(RuO<sub>2</sub>)を用い,スライダッ クで温度制御を行った。素子を塗布したアルミナ基板面に熱電対を置き,基板表面温 度を測定し,素子温度とした。測定槽内の雰囲気温度は約25 ℃,相対温度は 60 ~ 70 % R H であった。測定回路は図に示したように,素子に直列に検出抵抗(R<sub>p</sub>)を 接続し,この抵抗値の両端に生じる電圧変化から素子のガス検出特性を調べた。回路 への印加電圧はDC 22 V とした。素子を空気中に置いたとき,検出抵抗に 2 V の出 力が得られるように検出抵抗値を定めた。用いた被検ガスCO, H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, iso – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>の純度は 99.9 %以上である。

#### 2-3 測定結果

 $SnO_2$  母体素子 ( $SnO_2 + PdCl_2 + Mg(NO_3)_2$ )のガス検出特性 2-3-1 Sn O₂に各 1 wt %の PdC1₂と Mg(NO₃)₂ を含む母体素子のガス検出特性を調べた。 被検ガスは,H₂, i so−C₄Hı₀,およびCOガスである。測定中の雰囲気湿度 および 温度はそれぞれ 60 %RH,および 25 ℃である。まずガス検出感度の素子温度 依存 性を調べた。その測定結果の一例を Fig.2-3 (A) に示す。図に示した Voは 素子を 空気中に置いたときの検出抵抗間の電圧(2V)である。Vは素子が置かれた空気中 で各還元ガスが 500 ppm の濃度に達したとき,検出抵抗に生じる電圧を表わしてい る。SnO₂を母体とした素子は図にみられるように素子温度の変化により 各種ガスの 感度が変化し,相互のガス感度の大小が異なってくる。例えば, iso-C+H10と CO ガス感度を比較すると素子温度が低い(200℃)とき,CОガス感度が大きく, 一方 素子温度が高い場合, iso-C4H10感度が大きくなる。他の石油系ガス, 例えば, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>4</sub>なども後者と同様な振舞いをする。このように素子温度を変化させて, 被 検ガスを分離検出することがある程度は可能なことがわかる。例えば、COガス検出 素子の場合,素子温度を200℃に, iso-C₄H10ガス検出素子は,素子温度を300℃ に保つと比較的良い結果が得られた。しかしながら,H₂ガスは非常に 接触反応の活

- 9 -



Fig. 2-3(A) Temperature dependence of the detection sensitivities of host materials.

Fig. 2-3(B) Detection-voltage chracteristics as a function of gas concentration.

性が高いため、どの温度でも、この素子の $H_2$ ガス感度は極めて高くなる。素子温度が 200℃のとき、この母体試料のガス検出特性は Fig.2-3(B) に示したように iso-C.H<sub>10</sub>(石油系ガス)が共存する雰囲気中から、COガスを検出することは可能であ る。しかし、 $H_2$ ガスが共存した雰囲気中から、COガスを分離検出することはできな いことが分る。上記の結果から素子温度変化だけでは COガス検出の選択性が改善さ れないことが明らかになった。そこで上記母体試料に新たに他の触媒物質を混合し、 特性の改善を試みた。

**2-3-2** ThO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> 母体素子(焼結素子)のガス検出特性

まず,水和脱水反応性を持つThO<sub>2</sub>を母体試料に混合し,その混合量と各種ガスの 検出感度との関係を測定した。Fig・2 - 4 に,素子に含有するThO<sub>2</sub>濃度とCO,H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスの検出感度との関係を示す。素子温度が250℃のとき,COガス感度は ThO<sub>2</sub>の混合量増加とともに増大する。そして混合量が5 wt %のとき,感度は最も高 くなる。さらにThO<sub>2</sub>を混合すると,COガス感度は減少することが観測された。一 方,水素ガス感度に対しては全く逆の振舞いをし,素子のThO<sub>2</sub>混合量が3~5 wt% のとき,H<sub>2</sub>ガス感度は最も低くなることが分った。また,素子温度が250℃のとき, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガス感度は低く,ThO<sub>2</sub>の混合量変化にはほとんど影響されないことが 観測 さ れた。素子温度を下げ200℃にしたとき,前記の傾向はさらにきわだったものになる。

- 10 -

500 ppmの ガス濃度に 対して, ThO2を3~5 wt % 含有する素子は COガス感度がH2ガス感度より2倍 大きな値を取ることが分る。

また, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガス感度は ほとんど 0である。そこで各ガス検出感度の 素子温 度依存性を ThO2 を 5 wt % 混合した 素子を 用いて 測 定し, そ の結果をFig.2-5に示す。この結果 と Fig. 2-3 に示した結果とを比較 する。ThO2を混合した素子と,混合 しない素子のH2ガス および石油系ガ ス感度の温度 依存性は ほぼ同じ傾向 を持つことか分る。例えば、素子温度 上昇に伴ない,いずれのガス感度も増 加することが観測される。 しかし. ThO2を混合した素子のCOガス 感度 は,素子温度の上昇に伴ない減少する 傾向を持ち、母体素子と異なる振舞い をする。この結果から, ThO2を 混合 した素子は、素子温度を低くするほど COガスを分離検出し得る可能性があ ることが分った。そこで素子温度を 200℃にし,各種ガスの濃度 -- 検出 電圧特性を測定した。この結果を Fig. 2-6 に示す。この結果と Fig. 2-3 (B)とを比較すると、 COガスと H2 ガ スの感度がThOzを混合 することによ り完全に逆転することが分る。 また



voltage as a function of ThO<sub>2</sub> concentration involved in the samples.



Fig. 2-5 Sensitivities of detection voltage of ThO<sub>2</sub> (5 wt%)doped sample for CO, H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> as a function of temperature.

-11 -

石油系ガス(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)感度は, どのガス濃度域でもほとんど零の値となる。 このように母体試料に5 wt %の ThO<sub>2</sub>を混 合した素子は素子温度を200℃にしたとき, 共存する石油系ガスの影響を受けずに CO ガ スを選択的に検出することができる。なお, H<sub>2</sub>ガスが共存する雰囲気中からCO ガスを検 出する選択率は,まだ低い。しかし,母体素 子と比較し,この素子ではCO ガスの選択性 が改善されていることが明らかになった。そ こで,ThO<sub>2</sub>の水和脱水反応性の効果を調べ るため,ThO<sub>2</sub>(5 wt %)-SnO<sub>2</sub>母体粉末 に親水性シリカゾル,あるいは疎水化されたシリ カゾルを混合し,素子のガス検出特性の変化 を調べた。





2-3-3 ガス特性に及ぼす素子含有シリカの影響

石油系ガスの感度は ThO2 混合によりほとんど零となる。そこで以後の実験は CO ガスとH2ガスについて行った。まず, ThO2 – SnO2 母体粉末に親水性シリカを 0 ~ 35 wt %混合し, 400 °Cで焼成した素子の CO ガス,および H2 ガスの検出感度を調 べた。この結果を Fig・2 – 7 に示す。 CO ガス感度はシリカ混合により, 急激 に減

少することがわかった。 約10 wt %の シリカを 混合した素子では, CO ガス感度が最も低くなる。 さらにシリカの混合量を 増すと,感度はわずかに 増加する。20 wt %以上 のシリカを含有する素子 の COガス感度は,ほぼ



Fig. 2-7 Sensitivities of detection voltage for CO gas (solid line) and  $H_2$  gas (dotted line) at 200  $^{\circ}$ C of sample temperature.

-12 -

一定の値となることが観測された。一方,H2ガス感度はシリカ混合とともに, 徐々 に増加する。シリカ混合量が約20 wt %のとき,H2ガス感度は最大となり, 以後シ リカ混合量の増加とともに感度は急激に減少することが観測された。このような結果 から,母体試料にThO2を混合した素子に親水性シリカを混合することにより, CO ガスの選択性が低下することが明らかになった。

そこで親水性シリカを混合した素子と疎水化されたシリカを混合した素子との CO ガスおよび H<sub>2</sub>ガス感度を比較検討した。これらの素子のガス感度の素子温度 依 存 性 を Fig. 2 – 8 に示す。この結果と Fig. 2 – 3 (A) および Fig. 2 – 5 に示した結果と



#### TEMPERATURE (°C)

Fig. 2-8 Temperature dependence of the sensitivities of the samples having different silica concentrations. The symbols of △ and ○ indicate the gas concentrations of 200 and 500 ppm, respec tively.

を比較する。親水性シリカを混合した素子のCOガス感度は,素子温度の上昇ととも に増加し, Fig・2-5 に示したシリカ無混合の素子のCOガス感度と全く逆の振舞

-13 -

いをすることが分った。このことは、Fig・2-3(A)に示した ThO2を含まない母体 素子の特性と類似していることになる。また、疎水性シリカを含有する素子の CO ガ ス感度特性(Fig・2-8(D))は Fig・2-5 に示した結果と非常に よく類似してい ることが明らかになった。さらに Fig・2-8(D)にみられるように、疎水化されたシ リカを含有する素子のH2ガス感度は非常に低くなる。このことから CO ガスの 選択 性のすぐれた素子は、疎水化されたシリカを用いることで得る可能性があるものと思 われる。疎水化されたシリカを含有する素子の詳細な特性は次章で記述する。

#### 2-4 考 察

#### **2-4-1** SnO<sub>2</sub>表面とCOガスとの反応機構

古くから酸化物半導体表面と COガスとの反応機構について多くの研究結果が報告 されている。報告された反応機構は大別して二つに分けることができる。一つは CO ガスが酸化物表面に吸着し, COガスの形で脱離するいわゆる"可逆性"のある吸着 機構によるものである。他の機構は吸着した COガスがCO2 に酸化されて脱離する"不可 逆性"吸着である。前者の機構は, ZnO<sup>12,13)</sup>, Cu<sub>2</sub>O<sup>14)</sup>などで観測されている。 し かし,これらの機構が互いに共存して生じる物質もあり,酸化物の温度が高い場合後 者の反応機構が優性になることが知られている<sup>15)</sup>。

SnO<sub>2</sub>表面にCOガスが接触したとき、その反応過程は赤外分光およびメスバウア スペクトルを用いて Thornton らにより調べられている<sup>16)</sup>。彼らは、1) Sn-COによる赤外吸収帯が認められない、2) CO<sub>2</sub>を吸着したときと同じ吸収帯が 観測 される、3)四価のSnが二価に還元される、などから、SnO<sub>2</sub>表面とCOガスとの反 応過程を下記のように説明した(Fig・2-9)。SnO<sub>2</sub>表面に接したCOガスは直接 Snに吸着せず、SnO<sub>2</sub>表面に吸着した酸素とのレドックス機構(酸化還元機構)でCO<sub>2</sub> と なり、近傍の酸素に吸着し、CO<sub>3</sub>基を生成する。そして熱的にCO<sub>2</sub>として脱離する。 この結 果、一つの吸着酸素を脱離したことになりSnO<sub>2</sub>表面の一部は還元される。また Fuller らは、200℃に加熱したSnO<sub>2</sub>表面にCOガスが接触するとCO<sub>2</sub>が生成されることを 観測した<sup>6)</sup>。

そこでSnO₂を母体としたガス検出素子は素子温度が高いとき(~200℃),CO ガスとの反応機構は,COガスの不可逆吸着によるものと考えられる。この機構をと

- 14 -

るとき,酸化物半導体の表面に複合体 COs基を生成することが古くから考え られていた<sup>15)</sup>。この考えは,前記した Thorntonらの測定結果と一致している。 また,このCOs基は吸着したCOと吸 着酸素(あるいは格子酸素)との反応 により生じると考えるのが一般的であ る<sup>17)</sup>。しかし,SnO2へのCOガスの 吸着は末だ確かめられていない。そこ でSnO2を母体としたガス検出素子 は Thornton らの提案したように Fig・ 2-9に示す反応過程で進行するもの と考え,以下の考察を行う。

ガス検出素子は、種々のガス成分が 混在する空気中で用いられる。従って、 SnO2系素子表面には 酸素および水蒸 気が吸着していることが考えられる。 SnO2表面の吸着酸素は ESRを用 いて調べられている。<sup>18)</sup> この報告によ



Fig. 2-9 A possible mechanism of the oxidation of CO to  $CO_2$  on the surface of  $SnO_2$ .

ると、素子温度が高い場合(200~300  $\mathbb{C}$ )吸着酸素はO<sup>2-</sup>の吸着種が優性となる。 そこで、CO+2O<sup>2-</sup>  $\rightarrow$  CO<sup>2-</sup> + 2 e の反応式で示されるように、COガスとの 反応で吸着酸素に捕獲されていた電子が自由電子となり抵抗値が減少することが分る。 このようにSnO2系ガス検出素子はCOガスが表面の吸着酸素と反応し(吸着酸素を 脱離したことになる)、素子抵抗値が変化することを利用している。そこで素子が、 COガスに対し高感度であるためには、素子表面の吸着酸素が十分に存在し、COガ スとの反応を進行させることが必要である。一方、酸素ガスが吸着するサイトに雰囲 気中の湿度成分が吸着しているとCOガスとは反応せず、検出感度は低下すると考え られる。このことから素子表面の吸着水量がCOガス検出特性に大きな影響を与える ものと思われる。

#### **2-4-2** SnO<sub>2</sub>に含有するPd, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の効果

 $SnO_2$ に含有するPdは,酸素のリザーバー(貯蔵点)として働き,SnO<sub>2</sub>表面上 に酸素を供給するスピルオーバー反応をする。このためSnO<sub>2</sub>表面は酸化状態に保た れ,COガスとの活性は増加すると報告されている<sup>7)</sup>。このことは前記反応過程と一 致し,本実験でもSnO<sub>2</sub>にPdの混合がCOガス感度を増加させることが認められた。 しかし,感度の増加がCOガスだけでなく,一様にH<sub>2</sub>ガスおよび石油系ガスの場合 にも観測されることが分った。このようにPdはほとんどの還元ガスの感度を増加さ せる働きをもつ。従って,Pdの混合は選択的検出に特に寄与しているものとは考え られない。また,各種還元ガスの検出感度は,素子に含有するMg(NO<sub>3</sub>)2に依存し ないことも観測された。上記結果から,SnO<sub>2</sub>に混合した添加物の中,特にThO<sub>2</sub> お よび親水性,疎水性シリカの混合が,各種ガス間の検出感度差を著しく変化させたも のと思われる。

**2-4-3** ThO<sub>2</sub> の混合効果

ThO<sub>2</sub>は その触媒作用として,脱水反応に活性であることが広く知られている<sup>19)</sup>。 例えば, 200~450  $^{\circ}$ に加熱した ThO<sub>2</sub>上にアルコール等が接触すると ThO<sub>2</sub> により脱水されることが報告されている<sup>20)</sup>。

そこで2-3-3で述べた 測定結果を考え合せると、母 体 SnO<sub>2</sub>に ThO<sub>2</sub>を混合した 素子は、素子温度が 200℃ 以上のとき、Fig・2-10に 示したようにThO<sub>2</sub>上に水酸基 が局在し、SnO<sub>2</sub>表面は脱水 されているものと思われる。 ThO<sub>2</sub>を5wt %混合した素 子はこのような表面状態とな り、SnO<sub>2</sub>表面の酸素の吸着 サイトが増加し、高いCO ガ



Fig. 2-10 A schematic model for the adsorption of oxygen and hydroxyl group on ThO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> surface.

ス感度を現わしたものと思われる。また,6章で述べる抵抗-温度特性の測定結果から

も上記温度域で SnO<sub>2</sub>表面からの 吸着 水脱離 による抵抗値変化が観測されないこと から、Fig・2 – 10 に示した表面モデルは妥当と思われる。さらに、ThO<sub>2</sub> 混合量 を 増加すると、CO ガスと反応する母体 SnO<sub>2</sub>の量が相対的に減少したことになり、CO ガス感度が低下したものと思われる。また、この素子はH<sub>2</sub> ガス感度が低くなり、 ThO<sub>2</sub>の混合がCO ガスの選択検出に非常に有効であることを見出した。

H₂ガス感度の減少はH₂ガスとの反応機構が複雑なため(5章),何に起因している かは現在明らかではない。

2-4-4 親水性シリカゾルと疎水性シリカゾルの混合効果

Th O<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> 母体素子に親水性シリカを混合すると、1) CO ガス検出の選択性が 劣化し、2) ThO<sub>2</sub> を含有しない母体素子の特性と類似した特性となることを見出した。 また、疎水性シリカの混合は CO ガス検出の選択性を一層顕著なものとすることが明 らかになった。

本章で用いた素子の焼成温度は 400 ℃としたため,親水性シリカの表面をおおう水酸基は,脱離していない<sup>21)</sup>。このため素子を 200 ℃に加熱したとき,残留水酸基がThO<sub>2</sub>と反応し,その脱水反応の活性がただちに飽和する。この結果,親水性シリカを混合した素子は素子に混合した ThO<sub>2</sub>の効果がなくなったものと考えられる。一方,疎水性シリカの混合は ThO<sub>2</sub>の脱水効果を飽和させることはない。このため ThO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub>焼結素子とほぼ同じCO ガス検出感度の温度依存性が観測されたものと 思われる。また,この素子は H<sub>2</sub> ガスの検出感度をさらに減少させることを見出した。この疎水性シリカを混合した素子特性の詳細は第3章で記述する。

#### 2-5 結 論

 $SnO_2 + Pd + Mg(NO_3)_2 母体試料に ThO_2(5 wt %)を混合すると 母体試料と$  $比較し CO ガス感度は増加し, H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, iso <math>-C_4H_{10}$ などの ガス感度は減少する。 この素子に親水性シリカを混合した素子は, ThO<sub>2</sub>の添加効果がなくなり, 母体素子 と同じ特性になる。その結果 CO ガス検出の選択性が劣化する。一方, 疎水性シリカ を混合した素子は, ThO<sub>2</sub>  $-SnO_2$ 系焼結素子より優れた CO ガス検出の選択性が観測 された。このことから,素子表面の吸着水が CO ガス, H<sub>2</sub> ガスの検出感度に 大きな 影響を与えることが明らかになった。

- 17 -

## 第3章 ThO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> 母体素子の厚膜化<sup>3,4)</sup>

半導体ガス検出素子は、安価で小型化でき、検出出力電圧を大きく取り出せる、な ど多くの特徴を持つため、実用化への研究が精力的に行われている<sup>1~5)</sup>。しかし、現 在発表されているCOガス検出素子は、1)目的被検ガスの選択性が低い<sup>6)</sup>、2)検出 感度が雰囲気湿度に依存する<sup>7)</sup>。3)一定規格の素子が得られにくい、4)素子の生産 性が悪い、などの欠点が報告されている<sup>8)</sup>。1)については第2章でその改善方法 の一例を述べ SnO<sub>2</sub>表面に含有する吸着水がCOガスの選択性に大きな影響を与える ことを明らかにした。

そこで本章では,素子表面を疎水化した素子を作製し,ガス検出特性を調べた。素 子表面の疎水化はCOガス検出の選択性の改善だけでなく,検出感度の湿度依存性を 少なくすることも期待できる。素子表面を疎水化するため,まず素子作製時に試料粉 末と混合する固結剤の疎水化を試みた。

半導体ガス検出素子は一般にガスと接触する面積を大きくする必要がある<sup>9)</sup>。そこ で素子は素子表面に多くの空孔や接触粒界面を持つように作製される。このため素子 の機械的強度が低下することも一つの欠点となる。そこで現在,広く用いられている 素子作製法は,親水性シリカゾルを固結剤とし,シリカゾルに SnO2を母体とした感 ガス材料を分散させたペーストを作り,これをアルミナ基板上の電極間に塗布する。 あるいは,このペーストに基板を浸す,いわゆるディッピング法などで行われている。 このように固結剤としてシリカゾルを用いた素子は,十分な機械的強度を持ち,素子 のガス接触面積を大きくできると報告されている<sup>10)</sup>。このことから,本章では 市販 されているシリカゾルを疎水化し,疎水性シリカゾルを素子の固結剤として用いた。 さらに,この疎水化された固結剤は有機溶剤と混合でき,粘性を持った感ガスペース トを作りうることが分った。

そこで,現在IC混成集積回路などで広く用いられている厚膜スクリーンプロセス<sup>11)</sup> をガス検出素子の作製に利用した。このスクリーンプロセスを用いて作製した素子を 以後厚膜素子と呼ぶ。このような方法で作製した厚膜CO素子は,素子表面が疎水化 されているため,雰囲気湿度の依存性,被検ガスの選択性,など優れた特性を持ち, また,素子の機械的強度も大きくなることを見出した。さらに,この素子作製行程から明らかなように,一定規格の素子が得られやすく,生産性も優れており<sup>11)</sup>,現在のガス検出素子のもつ多くの欠点を大幅に改善しうることが明らかになった。

#### 3-1 試料作製

素子表面が疎水化されている素子を作製するため、まず試料粉末と混合する固結剤の疎水化を試みた。一般に市販されているシリカゾルは親水性で、シリカ粒子の表面は Fig・3 - 1(A)のような化学構造を持つ<sup>12)</sup>。このシリカゾルに約14 wt %のトリメ



Fig. 3-1 Chemical structures of hydrophilic(A) and hydrophobic(B) silica.

チルクロルシランを反応させると、粒子表面が Fig.3 – 1(B)に示した 化学構造に変 化することが報告されている<sup>13)</sup>。 この結果、シリカ粒子表面はOH基に代ってトリ メチルシリル基でおおわれ、シリカは疎水性となる。この疎水化されたシリカを試料 粉末と混合し、素子を作製した。試料粉末は、母体試料(SnO<sub>2</sub> + PdCl<sub>2</sub>(1 wt %) + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1 wt %))に5 wt %のTh O<sub>2</sub>を混合し、空気中800℃で 焼成した ものを用いた。この粉末は前章でCO用素子として最も優れた特性を現わした試料成 分である。

さらに素子作製方法を改善するため、この疎水性シリカをβ-ターピネオール、ブ

チルカルビトール・アセテート,およびエチルセルローズからなる有機溶剤と混合した。この有機溶剤は現在厚膜抵抗体のペーストなどに広く利用されているものである。 この結果,適当な粘性を持った感ガスペーストが得られたため,このペーストを用い て厚膜スクリーンプロセスを利用し,素子作製を行った。素子作製の手順を Fig.3-2に示す。上記方法で得られた感ガスペーストを60メッシュのステンレススクリー

ンを用いて96%アルミナ基板上に 印刷した。印刷後充分レベリングの 後,80℃で一昼夜乾燥した。そし て400℃1時間空気中で焼成し, 素子を作製した。素子の形状をFig. 3-3に示す。素子の感応部の大き さは $0.5 \times 1.5 mm$ ,膜厚は $200 \mu$ である。素子作製に用いた $SnO_2$ の 粒径は $50 \mu$ 以下のものを,またシリ リカの粒径は $20 m\mu$  である。素子の 裏面には,前もって素子加熱用ヒー ターを印刷しておいた。ヒーターに は厚膜の抵抗体ペースト( $RuO_2$ ) を用いた。

SnO<sub>2</sub>系試料粉末を分散させた有 機容剤は $\beta - \beta - \ell^2$ ネオールなどの 沸点が 108 °C と低く約 300 °C まで に,全て気化し放出されることがす でに厚膜技術関係の分野で報告され ている<sup>14)</sup>。 疎水性シリカを分散さ せ,本章で用いた感ガスペーストの 熱分析の測定結果を Fig.3-4 に示 した。この結果からも 300 °C 以下の 温度で有機容剤が気化し,放出され



Fig. 3-2 Flow chart for the preparation of thick-film gas sensors.



Fig. 3-3 The structure of sensors.

-20 -

ることが明らかである。また,疎水 化されたシリカの表面はトリメチル シリル基でおおわれており,素子表 面が疎水化されているためには,こ のトリメチルシリル基が素子表面に 残留することが必要である。そこで 素子焼成温度を低くし,400℃とし た<sup>13)</sup>。 このようにして得られた素 子の赤外線吸収を測定し,素子が疎 水化されていることを確かめた。測 定結果を Fig・3 – 5 に示す。本章 で主として用いる厚膜素子は 3600 cm<sup>-1</sup> 付近のH<sub>2</sub>Oによる吸収 は小さくなり,素子が疎水化されて いることが分った。

#### 3-2 測定方法

ガス検出電圧特性および素 子特性の温度依存性の測定方 法を Fig・3 - 6 に示す。 容 量  $15 \times 10^5 cm^3$ の恒湿恒温槽 の中心部に測定槽を設定した。 測定槽の大きさは  $7 \times 10^3$  $cm^3$ である。恒湿温槽の雰囲気 は,それぞれ独立に  $40 \sim 95$ % R H,および -  $10 \sim +40$ 



Fig. 3-4 Thermal analysis of the gas sensitive pastes.



Fig. 3-5 Transmission spectra of SnO<sub>2</sub> based samples with hydrophobic silica(1) and hydrophilic silica (2,3). Curve 3 shows the noncalcined sample.

℃に変化させることができる。ガス検出特性の測定の場合,まず測定槽の換気バルブ (Vv)を開放し,測定槽の雰囲気湿度および温度を任意の値に定める。次に検出ガス, 例えば一酸化炭素を乾燥空気と混合する。この希薄した一酸化炭素ガスをコントロー ルバルブ(Vc)を通して測 定槽に毎分一定流量で導入す る。測定槽内は随時一定のガ ス濃度値になるように,ファ ンで充分かくはんした。素子 は測定槽の中央部にセットさ れ基板の裏面に焼きつけてあ るヒータで加熱されている。 素子加熱温度はヒータ(5Ω) への印加電圧を変化させ,

100 ℃~ 600 ℃の範囲で任 意に選んだ。素子温度は基板 上の素子表面に熱電対を置き, 雰囲気温度が25 ℃,相対湿 度が60 % R H のとき,ヒータ



Fig. 3-6 Schematic diagram of the experimental system.

で消費される電力を測定し,温度更正を行った。以後ヒータの消費電力から素子温度 を換算した。測定回路は図に示したように素子に直列に検出抵抗(Rp)を接続し,こ の抵抗値の両端に生じる電圧変化から,素子の電気的特性を調べた。この測定方法は 2章で行った方法と全く同じである。

3-3 測定結果

3-3-1 シート抵抗と機械的強度

母体試料と母体試料にThO2を混合した試料にそれぞれ疎水性シリカを混合し、厚 膜スクリーンプロセスを用いて素子を作製した。

まず,シリカ混合量変化によるこの二種類の素子のシート抵抗値変化を調べた。素 子の膜厚は200 μ,素子温度は200 ℃である。この測定結果を Fig・3 - 7 に 示す。 シリカ含有量の増加に伴ない素子の抵抗値は増加する。シリカ混合量が10 wt %以下 の素子ではThO2を含有する素子(以後厚膜CO素子と呼ぶ)の抵抗値が母体素子 (以後厚膜母体素子と呼ぶ)より大きいことが観測された。これはThO2自身の抵抗

-22 -

値が非常に大きいため,あるいは SnO2 表面 の吸着水の減少によるものと思われる。シリ カ混合量が 10 wt %を超えると素子の抵抗値 はほとんどシリカ含有量で支配され,いずれ の素子もほぼ同一の抵抗値になることが観測 された。本実験で用いた素子のシート抵抗値 は大きい。しかし,素子自身の抵抗値は厚膜 印刷パターンを適当に選ぶことにより任意の 値にすることができる。

次に,素子の機械的強度を測定した。測定 は,ASTM D3002-71に基づいて行 った<sup>15)</sup>。まず,素子表面に粘着テープをの せ,ハンドローラで圧着する。その後素子表 面と45<sup>°</sup>方向にテープをすばやく剝離する。 この時テープに付着せず素子基板に残留した 試料の面積の割合から素子の機械的強度を判



Fig. 3-7 Sheet resistivity of screenprinted samples with (sold line) and without (dotted line) ThO<sub>2</sub> as a function of silica concentration.

定した。この方法では,素子を構成している粒子間の結合強度および構成粒子とアル

ミナ基板間の接着強度が加味されたものとなる。測定にはスコッチテープ & 250を用いた。このテープの接着強度は1984 ダイ25mm幅で現在市販されているテープでは最も接着強度が大きい。この測定結果をFig・3 - 8に示す。シリカを5wt%含有する素子は、素子表面がテープの接着により50%剝離された。しかし、10wt%以上のシリカを含有する素子の素子表面は、このテープではほとんど影響を受けないことがわかる。振動試験、落下試験などとの関連から実用化素子の機械的強度は、



Fig. 3-8 Dependence of silica concentration on the mechanical strength.

-23 -

シリカを5wt%以上含有する素子で充分達成されることが明らかになった<sup>16)</sup>。

#### 3-3-2 ガス検出特性

素子に含有するシリカ濃度の変化による厚膜CO素子のCO およびH₂ ガスの感度の変化を調べた。測定は素子温度がそれぞれ200℃,250℃,300℃の場合について行った。この結果をFig.

3-9に示す。測定槽の雰 囲気温度および湿度は、そ れぞれ25℃ および60% RHとした。図中に示した **Vo(2V)**および**V**は前章 で述べたものと同じ関係を 現わしており、それぞれガ ス濃度が 0 および 500 ppm の検出電圧値である。素子 温度が200℃の場合 ThO₂ (5 wt %) - SnO₂素子に 疎水化されたシリカを混合 すると, 急激に CO ガス感 度は減少する。シリカ混合 量を2wt%から増加する に伴ないCOガス感度は徐





々に増大する。シリカ混合量が10 wt %に達すると、その後急激に感度は増加し、 15.4 wt %のシリカ含有量の素子が最高感度となることが観測された。さらにシリカ を混合すると感度の減少が観測された。一方、H<sub>2</sub>ガス感度はシリカ混合により減少 し、シリカ混合量が2 wt %~16 wt %の濃度域では、ほとんど変化がなく、非常に 低い値になる。この検出感度とシリカ混合量の関係は、素子温度に大きく依存する。 厚膜 CO素子は、前章の結果と同じく素子温度が200℃の時、CO検出素子として最 も優れた選択性を持つことがわかった。Fig.3-10 に、厚膜母体素子と厚膜CO素 子のガス濃度検出特性の測定結果を示す。 ThO<sub>2</sub>(5wt%)-SnO<sub>2</sub> 母体試料に疎水化されたシリカ(15.4wt%)を 混合した 厚膜 CO素子は、H<sub>2</sub>ガスの干渉をほとんど受けずにCOガスを検出し得ることが観測され



Fig. 3-10 Detection voltage chracteristics as a function of gas concentration for screenprinted samples with 15.4 wt % silica.

Table 3-1 The sensitivity ratio of CO to H<sub>2</sub> gas detection for the CO sensors.

	CO/H <sub>2</sub>	
Gas concen- tration Sample	50ppm	150ppm
A <sup>6 )</sup>	1.60	1.68
B <sup>8</sup> )	0.67	0.73
Our sample	42.0	21.0

た。またCOガスの選択性を持つ素子は、母体試料に疎水性シリカを混合するだけで は得られないことが分った。このことから選択性の改善は、母体試料に混合したThO2 と疎水性シリカの相互作用の結果によるものと思われる。この厚膜CO素子のCOガ スとH2ガスとの感度比をすでに発表されているCOガス検出素子の同様な値と比較 し、Table 3-1に示す。

#### 3-3-3 素子特性の湿度依存性

次に雰囲気湿度を変化させたときの厚膜素子の抵抗値とCOガス感度の変化を調べた。

まず,母体試料の特性変化を調べた測定結果の一例をFig・3-11に示す。測定に は母体試料を焼結したもの,親水性および疎水性シリカで固結したものなど三種類の 素子を用いた。それぞれの抵抗値変化は50%RHの抵抗値R<sub>SH</sub>で規格化してある。 図にみられるように,雰囲気湿度の増加により素子抵抗値が減少することが分る。こ

- 25 -

の減少の割合は, 疎水性シリカを 混合した素子(厚膜母体素子)が 最も少ないことが観測された。例 えば、雰囲気湿度が70~85%の 領域では、焼結素子、親水性シリ カで固結した素子,厚膜素子の順 に抵抗値変化の割合は-85%, -80%, -18%となり, 湿度特 性が改善されることが分る。ThO2 を混合した厚膜CO素子でも、母 体試料を厚膜化したものとほぼ同 様な湿度特性が観測された。この 測定結果をFig.3-12に示す。 図にみられるように、疎水性シリカの混 合量が増加すると湿度特性はさらに改善 されることが分った。しかし,これらの 測定結果から素子抵抗値の雰囲気湿度依 存件には母体試料に混合したThO₂の影 響は観測されなかった。最後に厚膜CO 素子のCOガス感度を種々の雰囲気湿度 で測定した。その結果をFig.3-13に 示す。COガス感度は40%~90%RH の雰囲気湿度の変化に対し高湿度雰囲気 でわずかに減少するが、ほぼ一定の値と なることが観測された。

#### 3-3-4 素子表面状態の観察

ガス検出特性は素子の表面状態にも依 存すると考えられる。そこで,走査型電子 顕微鏡を用いて母体試料および母体試料



Fig. 3-11 Atmospheric humidity dependence of the resistivity of samples without ThO<sub>2</sub> at 25 °C of ambient temperature.



Fig. 3-12 Atmospheric humidity dependence of the resistivity of screenprinted samples with ThO<sub>2</sub> at 25 °C of ambient temperature upon different silica concentrations; (A):0 wt %, (B):5 wt % and (C):10 wt %.

- 26 -

に ThO<sub>2</sub>を混合した試料などの素子表 面状態を調べた。測定結果の一例を Fig・3 - 14, 15 に示す。Fig・3 - 14 の a, b, cは ThO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> 母体試 料にシリカをそれぞれ0, 2.5, 10 wt %混合し, 400℃および 600℃で 焼成した厚膜素子の表面を 4000 倍に 拡大し,表面状態を観察したものであ る。素子表面の特性 X線の強度から表 面層のそれぞれの試料のシリカ濃度は およそ0, 2.8, 9.6 wt %の値が得 られた。 シリカを含有しない素子の 表面は, SnO<sub>2</sub>粒子の表面に堆積され たように, Pd, MgO, ThO<sub>2</sub>などの 添加成分が付着し,海綿状となり多数



Fig. 3-13 Sensitivity of screen-printed samples with ThO<sub>2</sub> to CO gas at 500 ppm as a function of atmospheric humidity at 25 °C of ambient temperature for different silica concentrations; (A):5 wt % and (B):10 wt %.

の小さな空孔を持つ。シリカを 2.5wt % 混合した素子の表面は、 シリカ粒子でおお われ、岩床状になり、綿状の堆積物が観測されなくなる。さらに、シリカ混合量を10 wt %に増加すると、素子表面はシリカ粒子で完全におおわれ、多数の微少な空孔をも った平坦な表面になることが観測される。このようなシリカ混合による表面状態の変 化は焼成温度を 400 ℃から 600 ℃に変えても大差なく観測される。次に、シリカを10 wt %含有する母体素子と、ThO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>素子の表面状態と素子表面の Si の面分布 の測定とを合せて Fig.3 – 15 に示す。素子表面の Si の面分布は、写真にみるように一 様に分布しており、偏在した個所は観測されなかった。ThO<sub>2</sub>の分布は Sn の X線放 射エネルギ 値と同じ値になるため分離観測することができなかった。また、今回得 られた表面写真から SnO<sub>2</sub>の粒子の大きさは 10 ~ 20  $\mu$ , SiO<sub>2</sub>は約 200 m $\mu$  程度の 大きさであることが分った。

Fig・3 – 16 に現在厚膜抵抗体などに用いられているガラスフリット(低融点の硅酸鉛ガラス)を使用した厚膜ガスセンサの表面写真を参考として示す。素子の機械的強度を高くするため約20 wt %のガラスフリットを混合してある。素子表面は完全に



(a-1)



(b-1)



(b-2)

Fig. 3-14 SEM photographs of thick-film CO sensors. a, b and c denote the silica concentrations of 0, 2.5 and 10 wt %, respectively. 1 and 2 indicate the calcination temperatures of 400 and 600  $^\circ\!C$  , respectively.


( c-1 )



( **c** - 2 )



- 29 -



(2-a)

(2−b)

Fig. 3-15 Comparison of SEM photographs (1) and Si distributions (2) taken from thick-film sensors having 10 wt % silica with(a) and without(b) ThO<sub>2</sub>.

ガラス成分でおおわれていることが分る。この素子のガス感度は低く,従来からの厚膜印刷技術を直接ガスセンサに応用できないことが分る。





Fig. 3-16 SEM photographs of thick-film sensors incorporated with glass frits ( 20 wt % ).

#### 3-4 考 察

#### 3-4-1 疎水性シリカ混合による素子の機械的強度

親水性シリカを有機溶剤と混合し,感ガスペーストを作製し,厚膜印刷した結果, 本章で得られたような素子の機械的強度は観測されなかった。素子を構成する粒子間 の結合力は素子焼成温度が低い(400℃)ことから,シリカ粒子のファンデァヴァー ルス力によるものと考えられる<sup>17)</sup>。従って,素子の機械的強度は素子に含有するシ リカ粒子の粒径に大きく依存するものと思われる。親水性シリカを有機溶剤と混合す るとシリカの凝縮が起り,粒径が成長し,シリカ粒子の表面積が減少する<sup>18)</sup>。その 結果機械的強度が減少したものと思われる。一方,疎水化されたシリカは有機溶剤に 均一に分散し,凝縮しないものと考えられる。従って,機械的強度の優れた厚膜ガス 検出素子の作製がシリカの疎水化によって始めて可能になったものと思われる。

素子の機械的強度をさらに増すためには,固結剤にガラスフリットを用いることが 考えられる。ガラスフリットを用いた厚膜ガスセンサが最近報告された<sup>19)</sup>。しかし, 表面状態の写真からも明らかなように,ガス相との接触面積が少なくなり感度は著し く減少するなど,ガス検出素子への応用にはまだ多くの未解決な問題がある。

#### 3-4-2 素子表面のシリカ粒子分布

混合したシリカ濃度と、表面層(約1 $\mu$ )に含有するシリカ濃度とがほぼ一致し、 さらに表面に一様にシリカ粒子が分布していることから、素子に混合したシリカ粒子 は素子全体に均一に分散していることが明らかになった。そこで素子表面をおおうシ リカ粒子の面積を概算する。SnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の密度は、それぞれ 6.95、2.26 g /cm<sup>3</sup> である。表面層 1 $\mu$ の SnO<sub>2</sub>の重さは、素子形状が 0.5 × 1.5 mm であるから、5.21 × 10<sup>-6</sup> g である。SiO<sub>2</sub> が 10 wt %含有した素子では、この層内に含まれるシリカ 粒子は約 5.21 × 10<sup>-7</sup> g となる。今シリカの粒径をr ( $\mu$ )とすると、表面層の粒子 の数は 5.21 × 10<sup>-7</sup> / 4/3 $\pi$  r<sup>3</sup> × 2.26 個となる。

シリカが規則的に配列していると仮定すると、平面的に占めるシリカ粒子の面積は、

$$\pi r^{2} \times \frac{5.21 \times 10^{-7}}{4/3 \pi r^{3} \times 2.26} = \frac{1.73}{r} \times 10^{-7} cm^{2}$$

となる。シリカの粒径を $r = 100 m\mu$  (写真から)とすると、シリカ粒子のおおう面積は  $1.73 \times 10^{-2} cm^2$ となる。素子表面積が  $0.75 \times 10^{-2} cm^2$ であることから、シ

リカ粒子が重なり合い立体的に配列していても、シリカ表面のトリメチルシリル基の 傘で Sn O₂はおおわれ、素子自身疎水化された表面になっていることが分る。

3-4-3 素子表面の疎水化によるCOガス感度の変化

素子表面が疎水化されている場合の素子のCOガス感度について検討する。第2章 で述べたように,COガスは素子表面に吸着した酸素と反応し CO₂となる <sup>20)</sup>。この とき酸素に捕獲されている電子が自由電子となるため抵抗値は減少する。吸着酸素が 脱離するため,素子表面には Sn<sup>2+</sup>が残留する。素子表面のCOガスの 被履率が小 さい場合この Sn<sup>2+</sup>の吸着サイトには雰囲気中から酸素および H2O 分子の吸着が 考 えられる。酸素が吸着すると素子の抵抗値は増加する<sup>21)</sup>。一方, H<sub>2</sub>O 分子が 解離吸 着すると抵抗値は減少する(Fig.3 – 11)。Boyleら<sup>7)</sup>はSnO₂系素子の COガ ス感度が加湿雰囲気中で増加 することを見出した。この結果から,素子表面に 吸着し た水酸基が素子表面に吸着した酸素とCOガスとの反応を促進させるものと考えた。 しかし,本実験では高湿度雰囲気中でСОガス感度が減少する結果を得た。従って, Boyleらの結果とは異なる。この原因は以下のように説明することができる。前述し たように、COガスが表面の吸着酸素と反応し酸素は脱離する。加湿雰囲気中ではこ の酸素が空になったサイトに雰囲気中のH2O分子が解離吸着し,COガスの反応と同 様に素子の抵抗値を減少させる。従って、Boyleらの測定した素子は素子表面が疎水 化されていないため、COガスの反応による素子抵抗値変化と雰囲気湿度成分の反応に よるものとが重畳した結果を現わした。そしてこの分離ができないため加湿雰囲気中 では、COガス感度が増加する結果を得たものと思われる。

本章で得られた結果は以下のように説明できる。厚膜CO素子は,素子表面が疎水 化されている。しかし,長時間高湿度雰囲気中に素子を放置した場合,素子表面に吸 着する水酸基量は増加する。このためCOガスと反応する吸着酸素量は減少する。一 方,COガスとの反応で空になった吸着酸素のサイトに雰囲気中から水酸基が吸着す る速度は,素子表面が疎水化されているため遅いことが考えられる。このため,厚膜 CO素子のCOガス感度は高湿度雰囲気中でわずかに減少したものと思われる。

#### 3-5 結 論

親水性シリカに代え、疎水性シリカを固結剤に用いると、素子特性の優れた厚膜素

子を作製し得ることを見出した。さらに、この厚膜スクリーンプロセスで作製した素子は、素子表面が疎水化されていることもあり、下記の特徴を持つことが明らかになった。

- (1) **CO**ガスの選択性が高い。
- (2) COガス感度の雰囲気湿度の影響が少ない。
- (3) 素子の機械的強度が大きい。
- (4) 素子の形状を任意のパターンにすることができ、また一定規格のものが得られやすい。
- (5) ガス感応部と加熱用ヒータが一体化でき,生産性に優れている。

# 第4章 CO ガスを含む空気中での $ThO_2 - SnO_2$ の発振現象 $\frac{5 \cdot 6 \cdot 7}{2}$

空気中である濃度のCOガスと熱せられたPt系触媒が接するとCOガスの酸化に より生じるCO2の生成量が周期的な変動をすることが知られており<sup>1,2,3)</sup>,いくつか の理論的解析が試みられている<sup>4,5,6)</sup>。この現象と類似した発振現象を低濃度のCO ガスを含む空気中でSnO2にPdを混合した素子を用いて観測した報告がある<sup>7)</sup>。 SnO2半導体素子では、この現象は素子抵抗値の周期的な変化として観測される。し かし、現在報告されているこの現象は、発振振幅が小さく不安定である。このため発 振現象を詳細に報告した例はない。第2,第3章で述べたCO素子、特に第3章で記 述した厚膜CO素子では、極めて安定な、また振幅の大きな発振現象が観測された。 そこでこの素子を用いて発振現象の素子温度、および雰囲気ガス濃度依存性を調べた。 また、素子構成成分であるシリカの混合量変化による発振現象の変化も合せて測定し た。この発振現象の波形およびその変化を詳細に調べ、素子表面とCOガスの反応機 構について検討した。

#### 4-1 試料及び測定方法

測定方法および装置は第3章で用いたものと同じである。測定素子は第2章で用いた母体素子(SnO2+PdCl2+Mg(NO3)2), 焼結CO素子(母体試料+ThO2(5wt%))と第3章で述べた厚膜CO素子を用いた。いずれも素子作製条件は400℃で1時間焼成したものである。

4-2 測定結果

4-2-1 COガス検出感度の発振状態と非発振状態

Fig・4-1に代表的な厚膜CO素子のガス濃度 ─ 検出電圧特性を示す。シリカ 混合量が10 wt %以下の素子では図にみられるように,あるガス濃度域で発振現象 を現わす状態が観測される。この領域を図中に点線で示した。この発振現象は雰囲気 のCOガス濃度値がある値に達すると現われる。この濃度値は第3章で取り扱かった COガス検出濃度値よりも高濃度域に相当する。例えば,素子温度を183℃としたと き,雰囲気のCOガス濃度が約0.1 %になると(A点)発振現象が観測 される。 この現象はガス濃度が約 0.3%の高濃度域まで観測され(B) 点), さらに C O ガス 濃度が 増加す ると消滅する。図中発振領域の。印 は検出電圧の最大、および最小値を 表わし、この間の電圧差が発振振幅 となる。このようにCOガスによる 素子抵抗値変化の振舞いはCOガス の濃度域で異なり,発振状態(A< ガス濃度< B)と非発振状態(ガス 濃度<A,ガス濃度>B)の二つの 異なる状態が現われる。Fig. 4-1 にみられるように発振現象が観測さ れる素子は非発振状態(低ガス濃度 (側) でのCOガス感度が非常に低く,



Fig. 4-1 Voltage appearing across Rp as a function of CO gas concentration at three different substrate temperatures. Dotted lines show the regions of the oscillatory state. Vertical distance between a pair of dotted lines corresponds to the amplitude of the oscillation.

発振現象が現われるガス濃度値に達すると感度は急激に増大する。このような発振状 態は素子が空気中でCOガスと接したときに観測され,窒素雰囲気中ではどのCOガ ス濃度においても非発振状態だけが観測される。

**4-2-2** 焼結CO素子,厚膜CO素子の発振波形

ガス検出特性に現われた発振状態は厚膜CO素子の他に母体素子,およびCO 焼結 素子でも観測された。CO 焼結素子で観測される発振波形の一例を Fig・4-2 に示す。 各波形の違いは,雰囲気のCOガス濃度の違いによる。低ガス濃度域では,波形は不 安定である。しかし,ガス濃度の増加に伴ない波形が安定することが観測された。こ のような振舞いは,どの素子においても同様に観測されることが分った。しかし,母 体素子は素子温度やCOガス濃度が極めて狭い限られた領域で,発振状態となる。そ こで母体素子で最も明瞭な発振波形が観測される条件で調べた母体素子,CO焼結素 子,厚膜CO素子の発振波形をFig・4-3 に示す。素子温度は200℃,雰囲気CO



Fig. 4-2 Oscillation waveforms of a sintered ThO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> sensor observed under various gas concentrations at 200 °C.
1: 0.058 %, 2: 0.075 %, 3: 0.086 %, 4: 0.098 %, 5: 0.107 %, 6: 0.118 %, 7: 0.128 %, 8: 0.141 %.



Fig. 4-3 Oscillation waveforms of  $SnO_2$ incorporated with  $PdCl_2$ , with  $PdCl_2$  and  $ThO_2$ , and with  $PdCl_2$ ,  $ThO_2$  and hydrophobic silica.

ガス濃度は 0.13% である。母体素子は振幅の小さな発振現象を現わす。この素子で は素子温度を 200 ℃ にしたとき CO ガス濃度が 0.08% ~ 0.13%の濃度域で発振が 観測される。しかし、いずれの濃度域でも発振現象は不安定で波形はノイズ的である。 また、 PdCl<sub>2</sub>を含有しない SnO<sub>2</sub>はCO ガス感度が低く、発振現象は観測されなかっ た。なお、 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の混合による素子の発振特性への影響は観測されなかった。 Pd - SnO<sub>2</sub>素子に ThO<sub>2</sub>(5 wt%)を混合した素子(第2章で述べた焼結CO素子) は発振振幅が大きくなり、波形ははっきりしたものとなる。この素子に疎水性シリカ ゾルを混合し、素子表面を疎水化した素子(第3章で述べた厚膜CO素子)は発振振 幅がさらに大きくなり安定した発振現象が観測されるようになる。この素子の発振波

-37 -

形は安定な鋸歯状波形となる。しかし,発振特性(発振周期,振幅および発振波形など)はシリカ含有量に大きく依存する。Fig.4-3に示した素子のシリカ含有量は7.5 wt%である。

4-2-3 厚膜CO素子の発振現象

4-2-3-1 シリカ含有量依存性

1.4~16 wt %のシリカを混合した素子を用いて発振状態の現われるCOガス濃度 域の素子温度依存性を調べ

た。 Fig.4 - 4 にその結果 の一例を示す。図中斜線で 示したガス濃度域は発振波 形が不安定な領域である。 素子温度が198℃のとき, 素子に含有するシリカ量の 増加に伴ない発振の現われ るガス濃度域は高濃度側に 移行し,さらに発振の観測 される濃度域が広くなるこ とが観測された。このよう な振舞いは素子温度を変化 させたときにも同じように 観測される。従って,素子



温度変化とシリカ混合量変化とは,極めて類似した影響を発振現象に及ぼすものと思われる。このような発振現象は,シリカ混合量が11 wt %以上の素子,また素子温度が140℃以下,および240℃以上では観測されなかった。

そこで,まず発振現象を開始するガス濃度値より低濃度側の非発振状態領域でCOガ ス感度と,素子温度との関係を調べてみた。Fig.4 – 5 に各濃度のシリカを含有する 素子を用いて測定したその関係を示す。シリカ含有量が11 wt %以上の素子ではCO ガス感度は素子温度の上昇と共に減少する。一方,発振現象が観測される素子(シリ カ混合量が10 wt %以下の素子)のCOガス感度は,素子温度上昇に伴ない 増加す る傾向がある。また,素子温度が発 振現象の観測される温度域(200~ 240℃)のとき,COガス感度はシ リカ混合量の増加に伴なって増加し, 素子温度変化と同じ傾向を持つこと が分る。

次に,発振状態を現わすСОガス 濃度域で, COガス濃度,および素 子温度を変化させ,発振特性の変化 を調べた。各種素子の発振周波数と ガス濃度との関係をFig.4-6に示 す。素子温度を一定にした時、この 関係はシリカ混合量で変化し、混合 量の増加に伴ない周波数 — ガス濃 度曲線は高周波数および高ガス濃度 側に移行する。例えば、素子温度が 198℃の場合シリカを5wt%含有 する素子の発振周波数は、ガス濃度 0.12%から0.20%の変化に対し 0.4 Hz から 0.2 Hz まで 直線的に 変化する。また, 10 wt % のシリカ を含有する素子では、ガス濃度が

0.2~0.3%の増加に対し,発振周



Fig. 4-5 Detection sensitivities to CO gas (solid line) and H₂ gas (dotted line) of thick-film CO sensors having various silica concentrations. △ and ○ indicate the gas concentrations of 50 and 150 ppm, respectively.

波数はほぼ直線的に 0.65 Hzから 0.3 Hz へ減少する。この直線関係の領域を 用いる と発振周波数の測定から雰囲気 C O ガス濃度を知ることが可能と思われる。また,素 子温度の上昇に伴なうこの周波数 — ガス濃度曲線の変化は Fig.4 - 6 に示したよう に、シリカ混合量 増加に伴なう変化と類似していることが観測された。

そこで,発振振幅のガス濃度依存性についても調べてみた。振幅の大きさ( *d* σ ) は,素子の伝導度変化で現わした。素子温度を一定にしたとき,シリカ含有量の異な

— 39 —



Fig. 4-6 Dependence of the oscillation frequency on the gas concentration for sensors having various silica concentrations(upper), and for a sensor with 5 wt % silica at various sensor temperatures(lower).



Fig. 4-7 Gas concentration dependence of the oscilation amplitude ( $\Delta \sigma$ ) normalized by the conductance in air( $\sigma_0$ ) for sensors having various silica concentrations (upper), and for a sensor with 5 wt % silica at various sensor temperatures(lower).

る素子を用いて行ったガス濃度変化に対する振幅変化の測定結果をFig.4-7に示す。 ooはCOガス濃度が0%のときの素子の伝導度を現わしている。 ガス濃度の増加に 伴ない振幅の変化率は増加する。ガス濃度を一定にした場合,シリカ混合量の増加に より,この振幅の変化率は減少する。しかし,発振の現われるガス濃度域がシリカ混 合量の増加に伴ない高ガス濃度側に移行するため,シリカ混合量の多い素子ほど,発 振振幅は大きなものが観測できる。次に,シリカ混合量を一定にし,素子温度を変化 させたときの振幅の変化率も合せてFig.4-7に示した。ガス濃度を一定にしたとき

- 40 -

素子温度の増加により発振振幅の変化率は減少する。しかし,素子温度の増加により 高濃度ガス域まで発振現象が持続するため,素子温度が高いほど大きな振幅を持つ発 振波形を観測することができる。

このように発振現象が現われる素子では,素子に含有するシリカ量変化と,素子温 度変化は発振特性にほぼ同じ影響を与えることが明らかになった。そこで素子に含有 するシリカ量を一定にしてより詳細に発振特性の素子温度依存性を調べた。

4-2-3-2 COガス濃度,素子温度依存性

SnO2母体素子の特性に最も 近い結果を得, さらに安定な発 振現象を観測するためシリカ混 合量の少ない素子を用いて以下 の測定を行った。シリカ混合量 が2 wt %の素子の発振波形を Fig.4-8に示す。Fig. 4-2, 4に示したように素子の種類に かかわらず発振の現われる低ガ ス濃度側では, 二個以上の波 形の重なり合った不安定な波形 が現われる。この素子の場合, 素子温度が211℃、ガス濃度が 0.062%~0.094%のとき二 個の波の重畳した発振波形が観 測される。そしてガス濃度の増 加に伴ないこの波形は単一の鋸 歯状波形となり発振振幅,およ び周期は増大する。そこでこの 素子がある任意の周波数の発振 現象を現わす素子温度とCOガ ス濃度との関係を調べた。その



Fig. 4-8 Oscillation waveforms of thick-film CO sensors at different CO-gas concentrations;
1: 0.062 %, 2: 0.094 %, 3: 0.133 %, 4:
0.168 % and 5: 0.211 % at sample temperature of 211°C(a) and 198°C(b). Temperature and humidity in the chamber were kept at 25 °C and 60-percent RH, respectively.

- 41 --

結果を Fig.4 – 9 に示す。 図中点線 で示した曲線は、非発振状態と発振 状態の境界を表わしており、この曲 線より左上方の領域に相当する素子 温度とガス濃度のとき発振現象は現 われない。例えば、素子温度が180 ℃でガス濃度が 0.2%のとき,発振 現象は観測されない。この境界線は 周波数が零となる点からなり、正確 な位置は実験から求めることはでき ない。そこで周波数とガス濃度およ び素子温度の関係から、周波数が零 となるガス濃度および素子温度を外 挿して求めた。このため、この曲線 は図中斜線で示した範囲の不確定さ を持っている。この曲線の右側域で



Fig. 4-9 Relations between gas concentration and the sensor temperature for several frequencies. Superposed wavefroms appear in the crosshatched region.

は、ガス濃度を一定に保ったとき、素子温度の上昇に伴ない発振現象が現われ、その 発振周波数は増加する。例えば、ガス濃度が0.1%のとき、素子温度が179℃に加熱 されると発振現象が現われる。さらに温度が上昇し187℃、196℃そして203℃に したとき、発振周波数がそれぞれ0.2 Hz, 0.5 Hz および1.0 Hz となる。この等周 波数曲線(周波数の等しい発振波形を観測するときの素子温度とガス濃度の関係を表 わす曲線)は、素子温度上昇に伴ない高周波数側に移動する。また、この曲線は図中 点線で示した不連続領域を持つ。この不連続領域のガス濃度は周波数の増加に伴ない 低ガス濃度側に移行することが観測される。図中高温域の直交斜線で示した領域は二 個以上の波形が重畳した複雑な発振波形になる領域である。

4-2-3-3 振幅と周期の関係

シリカを2wt %含有する素子で得られた発振波形から振幅と周期の関係を調べた。 振幅は伝導度の変化で現わした。前節までに述べたように発振振幅および周期はCO ガス濃度および素子温度に依存して変化する。まず素子温度を一定にし、ガス濃度を

- 42 -

変化させたとき得られる発振波形の振幅 と周期の関係を Fig.4-10 に示す。図中 に示した各点は,雰囲気ガス濃度の変化 により得られ、ガス濃度増加に伴ない振 幅は増大する。例えば、図中黒く塗りつ ぶした点は、COガス濃度が0.168%の ときの値を現わしており、素子温度が 198~211℃の範囲のとき, このガス 濃度より高ガス濃度側では、周期は振幅 の増加に伴ない直線的に増加する。しか し、低ガス濃度域ではこの関係は曲線と なることがわかった。次にガス濃度を一 定にし、素子温度を変化させたとき得ら れる波形の振幅と周期の関係を調べた。 その結果を Fig.4 - 11 に示す。 ガス濃 度を一定にした場合, Fig. 4-7 に示し たように素子温度上昇と共に振幅は減少 する。図中黒丸で示した点は素 子温度が 211 ℃ のとき得られた 波形の振幅と周期を現わしてい る。例えば、ガス濃度を0.318 %としたとき,素子温度が211 ℃より上昇するに伴ない振幅は 減少し,これに伴ない周期は, 指数関数的に減少する。一方, ガス濃度を 0.133% にしたとき, 素子温度が211℃より 低温度 側で周期と振幅が指数関数の関 係で現わされるようになる。図



Fig. 4-10 Relations between the period and the amplitude of the oscillation at three different sensor temperatures. Closed points denote the values observed at 0.168 % of the gas concentration.



Fig. 4-11 Relations between the period and the amplitude at five different gas concentrations. Closed circles denote the values observed at 211°C.

-43 -

に示したようにこれらの直線は振幅が零のとき,周期が0.55 sec の点に全て集まる ことがわかった。このことはシリカを2wt %含有する素子の発振周波数は1/0.55 = 1.82 Hz より大きくならないことを現わしている。このような関係は他のシリカ混合 量の異なる素子でも観測され,いずれの素子も振幅が零となる発振周期は0.5~0.55 (sec)の値を取ることがわかった。このように発振周期と振幅の関係は直線的と指 数的な二つの領域が存在する。Fig.4 – 10,11 から明らかなように 前者は高ガス濃 度雰囲気中で素子温度が低い場合に観測される。この領域では発振振幅は大きく,安 定な波形となる。一方,後者は低ガス濃度域,および素子温度が高い場合高ガス濃度 域でも観測され,Fig.4 – 4に示した発振開始ガス濃度域に相当し,波形は安定では ない。

4-2-3-4 発振波形と活性化エネルギ

周期と振幅が直線関係を持つ領域 の発振波形をさらに詳細に調べた。 この領域の発振波形を Fig. 4-12 に示す。素子温度が 204℃, 211℃ のときガス濃度が 0.168%以上の高 濃度側で観測された発振波形である。 図にみられるように、発振波形の初 期立上り速度はガス濃度に依存しな いように思われる。そこでこの立上 り速度を以下の方法で求めた。まず 立上り曲線を均等時間 *Δ*t で区分し,  $\Delta t$ 内における平均速度  $A_1 / \Delta t$ ,  $(A_2 - A_1) / 4 t$ ,  $(A_3 - A_2) / 4 t$ Atなどを計算した。これはそれぞ れ時刻 t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub>での 平均速度 を現わしている。そこで得られた平



Fig.4-12 Oscillation waveforms observed in the regions where the relations between the period and the amplitude are linear.

均速度と時刻(t)との関係から t = 0 に外挿された値を初速度とした。この速度は C O ガスの素子表面での反応速度に対応するものと思われる。そこでこの初期立上り速度

-44 -

のアレニウスプロットを試みた。結果 は Fig・4 - 13 にみられるように 勾配 の異なる直線となった。この直線の傾 きから活性化エネルギを求めることが でき,この値は素子温度の低い場合 (160~210°) 28.7±1.2 Kcal / mol,素子温度が 210° 以上の時 11.4±1.9 K cal / mol となった。



Fig. 4-13 Arrhenius plot of the initial rise rate in the oscillation waveforms.

#### 4-3 考 察

#### 4-3-1 発振機構

COガスを含む空気中で現われた素子の発振現象はCOガスを混合した № 雰囲気 中では観測されなかった。このことから空気中の酸素が発振現象に重要な役割をして いるものと思われる。Pt系触媒で観測される触媒反応の振動現象,例えばCOの接 触酸化によるCQ₂の生成量が周期的に変動する現象は,雰囲気中に存在する 酸素ガス が重要な役割をすることがすでに明らかになっている<sup>1,2,3,4)</sup>。 そこで第2章で述 べたCOガスと素子表面との反応機構から発振現象が現われる一つの機構として以下 のモデルが考えられる。まずCOガスが素子表面の吸着酸素と反応し、酸素の脱離に より素子抵抗値が減少する。次に,酸素の脱離した Sn<sup>2+</sup> に雰囲気中の酸素が再吸着 し,自由電子を捕獲する。このため素子抵抗値は増大する。この繰り返しが素子の抵 抗値を増減する機構になるものと思われる。ここで、このような機構が生じる可能性 について考える。第2章で述べたように,COガスが SnO₂表面と反応するとCO₃基 を生成する<sup>8)</sup>。このような反応は СОガスの不可逆吸着を生じる機構に対応する。 COs基の生成は酸素の吸着サイトを空にする(格子酸素の場合はドナーを生成する)。 従って、酸素の吸着が容易になることが考えられる。実際COガスが不可逆吸着する 酸化物では、COガスとの反応の後酸素ガスが容易に吸着することが観測されている。 しかしながら,室温ではCOガスを反応させた SnO₂には,酸素吸着によるESRの シグナルが観測されないことが報告されている<sup>10)</sup>。( SnO₂を 200℃に 加熱したと き,上記した酸素の吸着が生じるか否かは測定例がないため明らかではない。 ) ま

-45 -

た、本章で観測された発振現象は SnO2単体では現われなかった。そこで、 SnO2に混 合した Pd が 重要な役割をしていることが考えられる。第2章で述べたように Pd は SnO2表面に酸素を供給する作用を持つことが知られている<sup>11)</sup>。 このことから, SnO2表面への酸素の再吸着は主として Pd からの酸素の供給によることが 推定でき る。この推論は第6章で述べる抵抗 – 温度特性の結果からも妥当なものと思われる。 第6章の Fig.6 – 4 に示したように、素子温度が 190℃付近で発振現象が観測される。 この温度域は、素子抵抗値が増大する領域で、 SnO2表面の吸着酸素が増加 したこと を示している。 Pd を含まない素子は、この温度域で素子抵抗値の増大は 観測されな かった。また、最近この発振の観測される温度域でCO2の生成量が周期的な変動をす ることが報告された<sup>12)</sup>。 このような事柄から SnO2表面への酸素の吸着 および吸着 酸素の脱離を基としたモデルが発振現象を生じ得る一つの機構となるものと思われる。 しかし、本章で観測された発振波形はその振幅の大きさから一分子の反応によるもの ではなく数分子の反応が関与したものと思われる。そこで発振現象は、1)CO ガスと 素子表面の吸着酸素との反応速度、2) Pd に吸着した酸素が SnO2表面へ供給される 速度(酸素の拡散速度)、3) 反応点の数、などに依存することが考えられる。

4-3-2 発振状態と非発振状態

シリカ混合量が10wt%以下の厚膜CO素子はCOガス濃度が低い場合,検出感度 の非常に低い非発振状態になる。COガスがある濃度値に達すると発振現象が現われ る。さらに高濃度雰囲気になると,発振は観測されなくなり,再び非発振状態となる。 この実験結果は次のように説明できる。

本章で述べた発振現象はFig.4 - 1からも明らかなように、COガスとの反応で減 少した素子抵抗値がSnO2表面へ酸素が再吸着するため、再び増加する機構により現 われると考えられる。しかし、この抵抗値の増加はCOガスとの反応前の高抵抗値に は達しないことが観測された。そこで、発振現象は素子表面の全域で生じているもの ではないと考えられる。このことから、上記した抵抗値変化は素子に含有した Pd 粒 子近傍のSnO2表面の酸化、還元状態の変化により生じていると思われる。

COガス濃度が低い場合,1)素子表面の酸素の被覆率は大きい,2)COガスとの 反応で生じた酸素の再吸着点の数は少ない,などからCOガスとの反応で減少した素 子抵抗値はただちにPdから供給される酸素の再吸着で復帰する。このためCOガスの

- 46 -

低濃度域ではこの素子のCOガス感度は低くなる。そしてCOガス濃度の増加に伴な い酸素ガスの被覆率は減少する。一方,酸素の再吸着点の数は増加する。そこでCO ガスの反応速度とPdから供給される酸素の拡散速度との兼合いで,発振現象が観測 されるものと思われる。このような酸素の脱離と再吸着がある速度で平衡せず,この 過程が繰り返される機構は,現在明らかではない。しかし,発振波形の立下がり時間が 極めて早いことから,Pdからの酸素のスピルオーバ反応がPdとPd近傍のSnO2表面 に占める吸着酸素の割合がある閾値に達したとき急敬に生じるものと推定できる。さ らにCOガス濃度が増大するとPd上の酸素ガス被覆率が減少し,SnO2表面に酸素 が再吸着する機構が消失する。このため,発振現象は消滅したものと考えられる。

4-3-3 素子表面の疎水化による発振波形の安定

雰囲気中から素子表面へ吸着する分子として酸素以外に水蒸気も存在する。 CO ガ スとの反応により酸素の空席となったサイトに,水蒸気が吸着すると素子の抵抗値は 減少し,再びCOガスとの反応は不可能となる。従って,酸素の再吸着点に雰囲気中 の水蒸気が吸着すると発振振幅は減少し波形は不安定になると思われる。疎水化され たシリカの混合は素子表面を疎水化し,雰囲気からの水蒸気の吸着量を減少させる。 このため疎水性シリカを混合した素子は発振振幅が増大し,波形が安定したものと思わ われる。

#### 4-3-4 発振現象に及ぼすシリカ含有量と素子温度の影響

発振現象の観測される CO ガス濃度域は,酸素が再吸着し得るサイトの数,および 酸素の表面拡散速度などの増加に伴ない高ガス濃度側に移行することが考えられる。 前者は雰囲気中の水蒸気の吸着によるサイトの占有,後者は素子温度などに依存する ものと思われる。素子に含有する疎水性シリカ濃度の増加は,素子表面の疎水化率を 高める(3章, Fig·3 – 12)。また素子温度の上昇は,酸素の拡散速度を増加させ る<sup>13)</sup>。この結果,発振の観測される CO ガス濃度域が高濃度側に移行する。 このよ うにシリカ含有量の増加,および素子温度の上昇は,素子表面に酸素が再吸着し得る サイトの割合を増加させる。このことは相対的に反応に寄与する CO ガス濃度の減少 を意味している。従って,COガス濃度を一定にしたとき,素子温度およびシリカ含 有量の増加に伴ない,素子の発振振幅が減少し,このため周波数が増大したと考えら れる。

#### 4-3-5 発振波形から求めた活性化エネルギ

固体触媒にガス成分が接触したとき,その反応量の変化の初期速度から活性化エネ ルギを求めることができる<sup>14)</sup>。 この関係は次式のアレニウスの式で表わされる。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

ここで、Aは頻度因子、Eは活性化エネルギ、Rは気体定数、kは反応速度因子である。

本章で述べた発振波形の立上り部分は、 $SnO_2$ 表面の吸着酸素とCOガスとの反応 に起因している。また、 $SnO_2$ 上でのCO酸化速度はCO酸化により生成される $CO_2$ 濃度には依存せず、CO濃度のみに依存することが報告されている<sup>15)</sup>。 そこで初期 ガス濃度を a、反応量を x とすると、dt 時間の反応量 dx は、

 $dx / dt = k (a - x)^n$ 

で表わされる。ここでnは反応の次数を表わしている。反応量は1章で述べたように 素子の伝導度変化に対応する。また、Pd — SnO2系素子に対するCOガスの反応次 数は高ガス濃度域(1.5~6%)では0次と報告されている<sup>11)</sup>。しかし、Fig.4— 12に示した波形の立上り部分の伝導度変化と時間の関係は指数関数で表わせ、0.2~ 0.3%のガス濃度域では1次の反応となることを見出した(Fig.4 – 14)。従って、



Fig. 4-14 Decay rate of the oscillation amplitude refered to the peak conductance  $(\sigma_p)$ .

伝導度の時間変化は,

 $\frac{d\sigma}{dt} = k(\sigma a - \sigma)$ 

となり、初期速度は σa>>σから

 $\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{t\to 0} = k\sigma a$ 

で表わせる。ここで、 $\sigma$ aは初期濃度 aに対する素子の伝導度を表わしている。そこ で、発振波形の立上り速度(初期の)が反応速度因子と対応することから上式を用い て活性化エネルギを求めた。素子温度 200°C 近傍で 28.7 ± 1.2 K cal /mol の値を 得た。このようにして得た活性化エネルギは C O ガスが SnO2表面に吸着 しないこと を考えると SnO2表面の酸素の反応性を示しており<sup>15)</sup>, Sn O2表面の酸素を活性系 にするエネルギと考えられる。さらに、この値は同位元素交換反応から求められてい る気相酸素と格子酸素との交換反応の活性化エネルギ 27 K cal /mol<sup>16)</sup>とほぼ一致し た。従って、これらの値から SnO2表面の酸素の反応性を判断することができる。な お、高温域でこのエネルギ値は 11.4 ± 1.9 K cal /mol となり、何に起因しているか は現在明らかではない。

#### 4-4 結 論

SnO<sub>2</sub>母体試料に疎水化されたシリカを混合することにより,発振振幅は大きくな り波形は安定化する。また,発振が現われるガス濃度域は疎水性シリカの混合量増加に より高ガス濃度側に移行する。なお,素子温度を上昇させたときにも同じ現象が観測 された。このように本章で述べた発振現象が素子表面の疎水化で安定化したことから, 素子表面とCOガスとの反応が水蒸気の吸着に強く依存することが明らかになった。 そこで,特にSnO<sub>2</sub>を母体としたCOガス検出素子は素子表面を疎水化する必要のあ ることが分った。

## 第5章 厚膜CO素子のH₂ガス負特性<sup>®)</sup>

一般に n 形半導体に還元性ガスが接触すると,抵抗値は減少する<sup>1)</sup>。(この特性を 正特性と呼ぶ)。しかしながら、600℃で焼成した ThO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub> 系厚膜素子の抵抗 値は、H<sub>2</sub>ガス雰囲気中で増大することが観測された(この特性を負特性と呼ぶ)。 2、3章で述べたように、400℃で焼成した C O 焼結素子および厚膜 C O 素子は、い ずれも H<sub>2</sub>ガス感度は低いが正の値の感度を現わした。従って、本章で述べる負特性は、 素子の作製条件に依存し、600℃で焼成した素子だけで観測された新しい現象である。 そこで、この特性を持つ素子で、素子温度を変化させたときの H<sub>2</sub>ガス検出特性の振 舞い、および H<sub>2</sub>とC O ガスの共存雰囲気中での各ガスの感度変化を調べた。

酸化物半導体表面への  $H_2$  ガス吸着は,種々の形の吸着状態が存在する<sup>2)</sup>。  $H_2$  ガスとの接触による半導体の抵抗値変化は,主に ZnO 焼結素子を用いて調べられている。<sup>3.4.5)</sup> その多くは  $H_2$  ガスとの接触で素子の抵抗値が減少することを報告している。しかし,素子温度によりガスの吸着状態が変化することから,さらに複雑な抵抗値変化があるものと思われる。

内田ら<sup>5)</sup>は、ZnO表面とH<sub>2</sub>ガスとの接触による素子の抵抗値変化とH<sub>2</sub>ガスの吸 着量を測定した。そして素子温度が40℃~175℃のとき、素子抵抗値はH<sub>2</sub>ガス吸着 により増加し、素子温度が175℃以上のとき、素子抵抗値が減少することを報告して いる。このような事柄から、酸化物半導体に吸着したH<sub>2</sub>ガスは,その素子温度の違い により、素子抵抗値を増加あるいは減少させるいずれの作用も持ち得ることが考えら れる<sup>6)</sup>。例えば、SnO<sub>2</sub>表面とH<sub>2</sub>ガスとの接触により、素子抵抗値は、1)H<sub>2</sub>ガスの 正電荷吸着、2)素子表面に負電荷吸着している酸素とH<sub>2</sub>ガスとの反応,などの機構で 減少する。これらの機構は、各種還元性ガスが n 形半導体と接触したとき、一般的に 生じるものである。一方、還元性ガスにより素子抵抗値が増大する機構は明らかでな いが、1)H<sub>2</sub>ガスの負電荷吸着<sup>7)</sup>、2)H<sub>2</sub>ガスが不純物中心に正電荷吸着する<sup>8)</sup>、な どの機構によることが考えられている。本実験で得られたH<sub>2</sub>ガス雰囲気中のSnO<sub>2</sub> 系素子の負特性は、1)応答速度が非常に遅い、2)素子表面の活性状態(吸着酸素量 の変化)には影響されない、3)素子温度、素子作製条件に依存する、などの特性を

-50 -

持つ。従って,負特性の生じる原因を前記二通りの H₂ガスの吸着機構で説明 するのは難しく,種々の複雑な要因がからみ合ったものと思われる。

5-1 試料作製及び測定方法

測定素子は第3章で述べた厚膜CO素子と同じ成分元素からなる。しかし、本章で は素子焼成温度を600℃,1 hr とし素子形状を3×6 mm,膜厚を200  $\mu$ とした。 ガス検出特性は前章までに述べたものと同じ方法で行い,25℃,60 % R H の空気 中に高純度 H<sub>2</sub> ガスを導入し、種々のH<sub>2</sub>ガス濃度で素子の検出感度を調べた。素子形 状が前章までのものと異なるため、印加電圧による素子の自己加熱の影響を考え、回路への印 加電圧は1.1 Vとした。素子表面温度の測定はステンレス製の測定槽の側面に新たに石英の窓 を設け、この窓を通し赤外表面温度計を用いてガス検出特性と同時測定した。素子形 状を大きくしたのは素子表面温度の測定精度を上げるためである。

#### 5-2 測定結果

**5-2-1**素子表面温度とH<sub>2</sub>ガス検出特性

負特性を持つ素子のH<sub>2</sub> ガス検出特性を 素子温度を変化させて測定した。素子は 7.5 wt %の疎水性シリカを含有するThO<sub>2</sub>  $-SnO_2$ 系ペーストを印刷後 600℃で焼 成した厚膜素子である。この測定結果の 一例を Fig.5 -1 に示す。素子を空気中 に置いたとき,素子に印加される電圧を 1 V とした。 Vo は 0.1 V である。 図中 1,2,3の特性は,それぞれ素子温度 が 280℃,200℃,80℃の時,空気 中の種々の H<sub>2</sub> ガス濃度に対して 得られ た検出特性である。図に示したようにこ の素子の検出特性は,素子温度の違いに より三つの形に分類できる。素子温度が



Fig. 5-1 Detection sensitivities as a function of  $H_2$  -gas concentration at different sample temperatures; curve 1: 280°C, curve 2: 200°C, and curve 3: 80°C. V and V<sub>0</sub> indicate the detection voltage appearing across the pickup resistor with and without  $H_2$  gas, respectively. de voltage (1.1 V) is applied across the circuits, and V<sub>0</sub> is adjusted to 0.1 V before the contact with  $H_2$  gas.

-51 -

高い場合(250℃以上),従来からn形半導体で一般的な正の特性となる(素子抵抗 値がガス濃度の増加に伴ない,指数関数的に減少する)。しかし,素子温度が 80℃ 以下のとき,この素子では負特性(ガス濃度の増加に伴ない抵抗値が増加する)が観 測された。

素子温度が90℃~240℃の温度範囲の場合,ガス検出特性は図中曲線2にみられるように,曲線1と3が重ね合された特性になる。このような検出特性の振舞いは,シリカ含有量が7.5 wt %以下で600℃の焼成温度で作製した素子で観測された。

次に, H 2 ガスと素子とが 接触したときの素子表面温 度の変化を調べた。素子温 度が高い場合の測定結果を 検出特性と合せて Fig. 5-2に示す。ガス接触前の素 子表面温度は 281.4 ℃であ る。この温度はガス検出特 性が正特性となる温度域で ある。素子表面温度は, ガ ス濃度増加に伴ない上昇し, 高濃度のガス域では飽和し ほぼ一定温度になる。この 振舞いは、検出特性と類似



している。しかし,素子温度が低い場合,素子表面温度の変化は,検出特性と異なった振舞いをする。ガス吸着前の素子表面温度が201.8℃のときの測定結果をFig.5-3に示す。H2ガス濃度の増加に伴ない,表面温度は初めわずかに上昇し,ただちにガ ス反応前の表面温度に戻る。その後は,温度変化がなく一定の温度となる。この温度 変化をガス検出特性と比較する。この温度域では,ガス検出特性は,正負両特性が重 畳している。低ガス濃度域では,検出特性は正となり,素子表面温度の変化と一致す る。高ガス濃度域では,検出特性は負になる。このことは,素子抵抗値がガス吸着前 の抵抗値より増大したことになる。しかしながら,素子表面温度はこのガス濃度域で

-52 -

初期温度より低くなる領域は観測され なかった。このように素子表面温度の 変化は,ガス検出特性の正特性の振舞 いとはよく一致する。以上の実験結果 から,1)ガス検出特性の正特性領域で は,素子表面で発熱反応が起こる,2) 負特性領域では,発熱,吸熱いずれの 反応も起きないことが明らかになった。

Fig.5 - 1, 2, 3 に 示した実験結果 は, 一定速度で素子と接触する H₂ガス 濃度を増加させたときの素子特性で,

雰囲気ガス濃度における感度の平衡値



Fig. 5-3 Detection sensitivity and change in the surface temperature as a function of H<sub>2</sub>-gas concentration at about  $200^{\circ}$ C.

を表わしている。このとき,素子表面状態がガス相と平衡状態を保つように,ガス濃 度増加速度を遅くした。しかし,この速度を早くすると素子が負特性になる温度域で は,その特性が著しく変化することを観測した。そこで素子温度を負特性になる温度 域にして瞬時に高濃度ガスを素子表面と接触させ非平衡状態から平衡状態への遷移の 過程を調べた。

5-2-2 H<sub>2</sub>, COガス共存雰囲気中でのガス検出感度

まず,素子表面と瞬時に接触す る空気中に含まれる $H_2$ ガス濃度値 を変化させたときのガス検出感度 の時間変化を測定した。その一例 をFig.5 - 4に示す。素子温度は 150℃とした。この温度では200 ℃の時の素子特性と比較し,より 顕著に正負両特性が観測される。  $H_2$ ガス濃度を1500 ppm とした とき,図に示したように,検出感 度は時間の経過と共に,点A,B,



Fig. 5-4 Change in the sensitivities of  $SnO_2$ based thick-film sensors with time in the presence of  $H_2$  gas.

-53 -

C, D, Eに沿って変化する。このように高ガス濃度(1500 ppm)を瞬時に素子と 接触させると,まず検出感度は正の値となり,その後負となる。この検出感度の振舞 いはFig-5-3に示した平衡状態でのガス濃度変化の特性と類似している。従って, 瞬時に低ガス濃度,例えば,Fig-5-3に示した特性のB点に相当するガス濃度を素 子と接触させても素子のガス検出感度は負の値にならない。このように素子の検出感 度はH2ガス濃度が低いとき正,高濃度のとき負の値になる。そこで,素子表面状態を 変化させたとき正特性,あるいは負特性の振舞いの変化を知るため,COガスを新た に混合し,H2ガスとCOガスの混合雰囲気中で素子の検出感度を調べた。

まず,H<sub>2</sub>ガスを含む空気中に素 子を置き,その後COガスを共存 させたときのガス検出感度を調べ た。測定素子はシリカ含有量が4 wt%の厚膜素子を用いた。Fig. 5-5にその結果の一例を示す。 素子温度は150℃である。図中1 の特性は,H<sub>2</sub>ガス濃度が低く,H<sub>2</sub> ガス検出感度が負にならない場合 である。図にみられるように,CO ガスの検出感度はH<sub>2</sub>ガスの影 響をほとんど受けないことが観測 された。図中2の特性は,H<sub>2</sub>ガス



Fig. 5-5 Sensitivity changes with time in thick-film sensors with 4 wt % silica caused by the addition of CO gas to  $H_2$  gas at  $150^{\circ}C$ .

濃度が高いときの結果を示している。 $H_2$  ガスとの反応で素子の検出感度は負の値にな る。その後,素子表面とCOガスとを反応させた時の結果である。図にみられるよう に、負の感度を示していた素子がCOガスと接触すると素子の抵抗値は急激に減少し、 検出感度は正の値になる。しかし、時間の経過と共に素子抵抗値は増加し、再び負と なる。このことから、COガスとの反応による素子表面状態の変化が $H_2$ ガスの負特 性に影響を与えない事が分った。

次に, H<sub>2</sub> ガスとCOガスの反応順序を逆にする。この場合の検出特性の一例を Fig.5 – 6 に示す。素子表面と1000 ppm のCOガスとを接触させた後,各種濃度の H2ガスを反応させた時の結果である。 H2ガス濃度が低い場合(25 ppm)素 子の検出感度は, COガスと H2 ガス との感度値が加算されたものとなる。 しかし, H2ガス濃度が100 ppm 以上 になると, COガス雰囲気中で検出感 度が正の値を現わしていたにもかかわ らず H2 ガスとの接触で,素子抵抗値が 急激に増加し, ただちに負になる。こ のような測定結果から, 高濃度の H2 ガスを含む空気中に COガスが共存し たとき, 素子は負特性となり, 検出感 度はほとんど COガスの影響を受けな いことが明らかになった。

次に、 $H_2$ ガスとCOガスをそれぞれ 1100 ppmの濃度になるように乾燥空 気で稀薄し、この混合ガスを瞬時に素 子表面と接触させ、検出感度の変化を 調べた。この測定結果をFig.5-7 に 示す。測定素子は、シリカ含有量がそ れぞれ4wt%、7.5wt%と異なるも のを用いた。図にみられるように、検 出特性は素子に含有するシリカ量によ り異なり、ガス接触後ただちに現われ る正特性のピーク値の大きさが素子に より著しく異なることが分る。シリカ を4wt%含有する素子ではこのピー クの大きさは $H_2$ ガス単独の場合(Fig. 5-5, 6)と変らない。このことから



Fig. 5-6 Sensitivity changes with time in thick-film sensors with 4 wt % silica caused by the addition of  $H_2$  gas to CO gas.



Fig. 5-7 Sensitivity changes with time in thick-film sensors of 4 wt % and 7.5 wt % silica contents caused by a mixture of CO and H<sub>2</sub> gases (1100 ppm).

- 55 -

この素子は、H₂ガス感度が負となる条件にある時、COガスの影響をほとんど受けな いものと思われる。一方、シリカを7.5 wt %含有する素子では 上記と異なった特性 となりCOガスの影響が観測される。例えば、接触直後の正特性のビーク値の大きさ は Fig·5 - 4と比較し増大している。また、特性全体のレベルが 正側に移行してい ることが観測される。さらに、この素子はFig·5 - 7に示したように、負特性領域で 急激な抵抗値の増加が観測された。この急激な抵抗値変化の現われる検出電圧、およ び経過時間は定まっていない。しかし、検出感度が負領域で安定する以前に必ず現わ れることが観測された。また、この現象はガス濃度、および H₂とCOガスの 濃度比 などには影響を受けない。しかし、素子温度が170℃以上になると観測されなくなる。

以上の測定結果から、H<sub>2</sub>ガスの検出が負特性となる素子は、H<sub>2</sub>ガスが 高濃度のと き、1)COガスの感度はなくなる(シリカ混合量が4wt%の素子)、2) COガス の影響を受け、検出特性の負領域でスイッチ現象を生じる(シリカ混合量が7.5wt %の素子)などが明らかになった。しかし、H<sub>2</sub>ガスが低濃度の場合、H<sub>2</sub>ガス感度は 正の値となり、この時COガスとの混合雰囲気中での素子の検出感度はH<sub>2</sub>、CO各ガ スの検出感度が重畳したものになる。

#### 5-2-3 H<sub>2</sub>を含む空気中の抵抗 - 温度特性

 $H_2$ の負特性と素子抵抗値変化 との関係 を調べるため,各濃度の $H_2$ ガスを 含む空 気中で,素子の抵抗 — 温度特性の測定を 行った。測定は 300℃に素子を加熱し, $H_2$ ガスと接触させ充分安定した後,素子を室 温に戻した。そして一定昇温速度(0.29 ℃ / sec)で70℃から 240℃にした時の 素子の抵抗値変化を読み取った。この測定 結果の一例をFig.5 - 8に示す。空気中に 含まれる $H_2$ ガス濃度が 0, 30 ppm,およ



び 2000 ppm の場合である。素子温度が 100 ~ 200  $\mathbb{C}$ の領域では 空気中の素子抵抗値は $H_2$ ガスを 2000 ppm 含む空気中での素子抵抗値より小さい。 例えば,素子温度を 150  $\mathbb{C}$ にした時,  $H_2$ ガス濃度が 0 ppm から 30 ppm の増加に対し,素子抵抗値は,

- 56 -

220 KΩから 150 KΩに減少する。H₂ガス濃度をさらに 2000 ppm まで増加すると, 素子抵抗値は 700 KΩに増大する。この結果は Fig.5 - 2 に示した曲線のガス検出特 性と同じ振舞いである。

#### 5-3考察

本章で得られた H₂ガス検出の負特性は 焼成温度が 600℃の素子でのみ 観測 された。 この素子は, 第3, 4章で述べた 400℃で焼成した素子と比較し, 1)H2ガス感度は 高くなる(素子温度 280℃の正特性の場合), 2) 発振の現われるCO ガス濃度域が 低濃度側に移行する<sup>9)</sup>,などの変化が観測される。しかし,電子顕微鏡で見た素子の 表面状態(第3章),および正のCOガス感度などは変化しない。この特性変化の一 因として素子焼成温度の上昇により、素子表面をおおっているトリメチルシリル基が 脱離し、素子表面の疎水化率が減少したことが考えられる<sup>10)</sup>。Fig.5-4に示したよ うに、この素子のH₂ガス感度は最初正の値になりその後時間の経過と共に負になる。 このような特性は Sengupta ら<sup>11)</sup>により,ZnO表面に水蒸気が反応したとき観測 されることが報告されている。この時の素子温度は 75℃である。彼らは初期の 素子 抵抗値の減少は素子表面に弱く吸着したOが $H_2O$ の解離脱着により脱離するためと 考えた。そして,その後 Zn<sup>+</sup> に OH 基が吸着し,抵抗値が増加したものと考えている。 本章では,素子がSnO₂,接触ガスがH₂,素子温度が90~240℃と異なっているが, 特性は極めて類似している。しかし, Fig.5-5,6に示したように,COガスで SnO₂表面を還元した後と,還元前のいずれにおいてもH₂ガス感度の特性には変化 は観測されなかった。従って, Senguptaらの考えのように, 初期抵抗値の 減 少を SnO₂表面に吸着した酸素の脱離では説明できない。

H2ガス感度が負となることは、1)水蒸気の場合も類似した特性が観測されている、 2)素子表面の吸着酸素量に依存しない、3)応答速度が遅い、などから雰囲気湿度の 影響なども複雑にからみ合って現われた特性と思われるが、現在この機構は明らかに はなっていない。

#### 5-4 結 論

ThO₂-SnO₂厚膜素子(シリカ含有量が7.5 wt %以下)を600℃で 焼成した素

子のH<sub>2</sub> ガス検出特性は素子温度により異なる振舞いをすることを見出した。この素子のH<sub>2</sub> ガス感度は、1)素子温度が250℃以上の時正の値である、2)素子温度が240 ℃~90℃の場合、H<sub>2</sub>ガス濃度が低いとき正、ガス濃度が高いとき負の値になる、3) 素子温度が80℃以下のとき、ガス濃度によらず負の値となる。さらにH<sub>2</sub>ガスと CO ガスとが共存する雰囲気中では、H<sub>2</sub>ガス感度が正となる条件のとき、素子のガス検出 感度値はH<sub>2</sub> ガスとCOガスの感度値が重畳したものとなる。しかし、H<sub>2</sub>ガス 感度が 負になる条件のとき、COガスの検出感度は消失し、H<sub>2</sub>ガス単独の場合と同じ負の感 度値を表わすことが分った。

### 第6章 SnO<sub>2</sub>系素子の抵抗 – 温度特性<sup>2)</sup>

前章までに述べたように,各種ガスの検出感度は素子温度に依存し,その変化は, ガスの種類により異なることが観測された。このため,素子温度変化はガス検出の選 択性を変化させる一因となることが分った。

そこで、本章では、各種還元性ガスを含む空気中で素子の抵抗 ─ 温度特性を測定 し、各種ガスに対し選択性の低い母体素子とCOガスに対し著しい選択性を現わす ThO₂を含有した母体素子との特性の変化を調べた。

半導体ガス検出素子はガスとの接触面積を大きくするため、一般に焼結素子が用いられている<sup>1)</sup>。そしてその表面は多くの空孔や接触粒界面を持つ<sup>2)</sup>。このような半導体は各種ガス雰囲気中で単結晶と異なり複雑な抵抗 — 温度特性を持つことが考えられる。そこで、本章では空気中および CO、H<sub>2</sub>あるいは C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスを含む空気中でSnO<sub>2</sub>、Pd - SnO<sub>2</sub>母体素子、および ThO<sub>2</sub>を含有した CO素子を用いて、100℃~320℃の温度域の抵抗 — 温度特性を測定した。そして得られた曲線から、活性化エネルギを計算し、曲線の構造が何に起因しているかを調べ、素子に含有する Pd、および ThO<sub>2</sub>のガス検出特性に及ぼす影響を検討した。

6-1 試料作製及び測定方法

測定試料は,第2章で述べたThO<sub>2</sub>(5wt%) - SnO<sub>2</sub>系焼結素子を用いた。素 子の焼成温度は800℃,1hrである。このCO焼結素子との特性比較のためSnO<sub>2</sub> 系母体素子(SnO<sub>2</sub> + 1wt% PdCl<sub>2</sub> + 1wt% Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)とSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1wt%) - SnO<sub>2</sub>素子の特性も合せて測定した。焼成温度はいずれも800℃,1hrである。 測定装置は第2章で述べたものと同じである。素子温度は素子加熱用ヒータの印加電 圧を変化させ,消費電力から換算した。素子への印加電圧は素子の自己加熱による温 度上昇を防ぐため1~1.5Vで行った。測定に先だち,H<sub>2</sub>,CO,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスを含む 空気中および還元性ガスを含まない空気中でそれぞれ素子を300℃で30分間保持し, 雰囲気ガスと素子表面とを充分定常状態にし,その後素子温度を100℃まで降下した。

-59-

測定は主として約1~5℃/secの昇温速度で,素子温度を100℃から 320℃ に, 320℃に達した後, 100℃まで0.73℃/secの速度で降温し, この昇温, および降温時の電流 — 温度特性をX-Yレコーダで読み取った。

6-2 測定結果

6-2-1 空気中でのThO<sub>2</sub>-(Pd-SnO<sub>2</sub>), Pd-SnO<sub>2</sub> 焼結素子の特性

まず空気中でThO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> 系素子(焼結CO素子)の電流 — 温度特性を測定した。 雰囲気の条件は約25℃,および60~70%RHである。回路に直列に接続した 保護 抵抗は1KQ,回路へ

の印加電圧は1Vとし た。この時の測定結果 を Fig.6 - 1 に示す。 昇温開始温度を 100 ℃とした場合,素子温 度上昇に伴ない,素子 の電気伝導度は増加し, 約230℃で最大となる。 その後温度上昇と共に 一様に減少する。そし て素子温度を450℃か ら降温する。降温時の 伝導度は約210℃で最 大となる。また、昇温 時の伝導度のピーク値 は,昇温開始温度の上 昇に伴ない、高温度側 に移行する。このピー



Fig.6-1 Temperature dependence of the current through the sensor of ThO₂-doped host materials for various initial sensor temperatures. The heating rate is 5°C / sec.

ク値は、400℃から昇温した場合にも410℃で観測される。一方,降温時の伝導度の ビーク値は変動しない。このように、素子伝導度の昇温曲線は昇温開始温度に依存す

-60 -

ることが明らかになっ た。さらに、この特性 は昇温速度にも依存す ることを見出した。 そこで昇温速度を変化 させ、この特性の変化 を調べた。COガス検 出の選択性を持つ ThO2 を混合した素子を用い て測定した結果の一例 を Fig.6 - 2 に示す。 降温速度は,一定にし 0.7℃/sec である。 昇温速度の増加に伴な い,伝導度のピーク値 は大きくなり, 高温度 側に移行する。次に, COガス検出の選択性 を持たない焼結母体素 子を用いて,同様な測 定を行った。その測定 結果を Fig.6-3 に示 す。この素子の場合も 昇温速度の増加に伴な い前記した結果と同じ 振舞いをする。このよ うに昇温速度の増加に 伴ない伝導度のピーク 値が大きくなり、高温



Fig.6-2 Changes in the current which flows through the sensor of ThO<sub>2</sub>-doped host materials with sensor temperature at different heating rates. 1: 4.82, 2: 3.92, 3: 3.05, 4: 1.86, 5: 1.13 (°C∕sec).



Fig.6-3 Changes in the current through the host materials with temperature at different heating rates. 1:4.17, 2:4.00, 3:3.15, 4:2.22, 5:1.54 (°C / sec ).

度側に移行する振舞いは、半導体を低温で励起状態にし、昇温時の伝導度のピーク値 の振舞いからトラップ準位を求める**TSC**(熱励起電流)カーブと類似している。し かし、本章で行った実験結果から得られた曲線は、素子表面が空気中の各ガス成分、 例えば、酸素ガス、湿度成分などと接しているため、雰囲気ガス成分の影響を受けて 変化しているものと思われる。

6-2-2 各種還元ガスを含む空気中の ThO<sub>2</sub> - (Pd - SnO<sub>2</sub>), Pd - SnO<sub>2</sub>.

 $Sb - SnO_2$ 焼結素子の特性

各種還元性ガスを含む空気中で,電 流 ー 温度特性を測定し,素子構成成分 元素の違いによる特性の変化を調べた。 Fig・6-4,5,6はそれぞれ測定素子を CO焼結素子,母体素子,Sb - SnO2 素子としたときの測定結果の一例を示 している。各素子の電流値の違いは, 素子の形状が異なるため比較できない。 しかし,この三図から素子の種類によ り,特性曲線が大きく変化することが わかる。

まず、CO焼結素子を用いたときの 特性について検討する。この素子の場 合雰囲気中の還元ガスの種類により、 特性が著しく変化することが観測され る。例えば H₂ガス雰囲気中のとき、 昇温および降温時の曲線は、 220℃ 近傍で交差しヒステリシスは非常に小 さくなる。さらに、素子温度が 220 ℃以上の温度域で昇温時の素子伝導度 は降温時の伝導度より小さくなる。こ のような現象は、CsH<sub>8</sub>ガス 雰囲気中



Fig.6-4 Change in the current through the sensor of ThO<sub>2</sub>-doped host materials with temperature in various atmospheres. Each gas concentration is 0.32 % in air and the heating rate is 1°C∕ sec.

- 62 -



Fig. 6-5 Changes in the current through the sensor of host materials with temperature in various atmospheres. Each gas concentration is 0.32 % in air and the heating rate is 1°C∕ sec.



Fig.6-6 Changes in the current through the sensor of Sb-doped SnO<sub>2</sub> with temperature in various atmospheres. Each gas concentration is 0.32% in air and the heating rate is 1°C∕sec.

でも現われた。この素子をCOガスを含む空気中で素子温度を1℃/secの一定速度 で昇温すると図にみられるように約170℃で伝導度が最大となる。 さらに素子温度 の上昇に伴ない発振現象が現われ,この現象を伴なって伝導度が減少する。この発振

-63 -

が観測される素子温度域は  $180 \degree - 195 \degree$ である。素子温度が  $200 \degree$ 以上になると, 伝導度の変化はほとんど観測されなくなる。一方,  $300 \degree$ から素子温度の降温に伴ない 約  $220 \degree$ で伝導度の極小値が現われる。その後再び発振現象を伴ない伝導度が増加す る。このとき,発振現象は  $200 \degree - 195 \degree$ の温度域で観測される。  $170 \degree$ 以下の温 度域では,伝導度の変化が観測されなくなる。このように,この素子は, C0 ガス雰 囲気中で Z 形の電流 - 温度特性を現わす。

次に  $C_{3}H_{s}$  雰囲気中の特性を調べた。 $C_{3}H_{s}$  ガス濃度は 0.32 %である。図にみられ るように空気中での測定結果と比較し、曲線全体が低温度側に移行している。また低 温度側(~190℃)の曲線は CO 雰囲気中の結果と類似している。しかし、素子温度 が 230℃以上になるとヒステリシスが観測されなくなり、 $H_{2}$  ガス雰囲気中の 特性と 類似する。このように Th O<sub>2</sub> を混合した C O 焼結素子は雰囲気の還元ガスの 種類で特 性は著しく変化することが分った。

母体素子の各種雰囲気ガスの変化によるこの電流 – 温度曲線の変化は ThO₂を 含む 素子と比べ,小さいことが観測された。例えば Fig.6 – 5 にみられるように、どの雰

囲気ガスの曲線も約210 ℃に伝導度の極大値を持 つことが観測される。さ らにCO,あるいは H₂ ガス雰囲気中で昇温時の 伝導度は二つの極値を持 ち,唯一の極大値が現わ れたCO焼結素子と異な ることが観測された。

また, SnO2 に Sb2O5 を添加した Pd を 含まな い素子は Fig・6 - 6 に示 すように雰囲気ガスの種 類に依存せず, ヒステリ シスの少ない特性となる



Fig.6-7 Characteristics of flow current through the sensor of  $ThO_2$ -doped host materials vs sensor temperature at 0.32% of  $C_3H_8$  gas concentration for different heating rates. 1: 5.26, 2: 3.17, 3: 2.35, 4: 1.61, 5:  $0.82(^{\circ}C \checkmark sec)$ .
ことが観測された。

Fig.6-4, 5 にみられ るように C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガス 雰囲 気中ではCO 焼結素子, および母体素子のいずれ も、その電流一温度特性 は唯一のピーク値からな る。そこでエネルギ的 解析を試みるため種々の 昇温速度でC3H3雰囲気 中の特性変化を調べた。 この測定結果をFig.6-7,8に示す。前述した ように昇温速度の増加に より昇温時の伝導度のピ ーク値は大きくなり高温 度側に移行する。また, ピークの現われる温度よ り低温側の特性は昇温速 度に依存しないことが観 測された。



Fig.6-8 Characteristics of flow current through the sensor of host materials vs sensor temperature at 0.32% of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas concentration for different heating rates. 1: 4.40, 2: 3.67, 3: 2.74, 4: 1.54, 5: 1.19(°C∕sec ).

## 6-2-3昇温速度( $\beta$ )とピーク値の現われる温度(Tm)の関係

解析を容易にするため単一ピークの曲線となる  $C_{s}H_{s}$  ガス雰囲気中, および空気中 の特性について取り扱う。昇温速度を変化させたとき得られた昇温時の電流 – 温度特 性から読み取った Tm および  $\beta$  の値を用いて Tm<sup>2</sup> /  $\beta$  – 1/Tm の関係を Fig.6 – 9, 10 に示す。図にみられるように ln (Tm<sup>2</sup> /  $\beta$ )と 1/Tm は直線的な関係を持つ。 この直線の傾きから Hoogenstratten 法により活性化エネルギが求められる。母 体素子のその値は空気中および CsHs ガスを含む空気中で,いずれも 2.00 eV となっ た。 CO 焼結素子の場合は空気中の測定結果から 1.17 eV, CsHs 雰囲気中では1.46



Fig.6-9 The plot of  $T_m^2/\beta$  vs 1/Tm for the sensor of ThO<sub>2</sub>-doped host materials.

eVと異なる値を取ることが計 算された。

6-2-4 赤外線吸収スペ

## クトル

前述の電流 – 温度曲線に現わ れる構造は素子表面の吸着水の 脱離などが関与していることも 考えられる。そこで素子の吸着 水の脱離温度を赤外線吸収の測 定から調べた。一例として,CO 焼結素子の赤外線吸収スペクト ルを空気中で測定した結果を



Fig.6-10 The plot of  $T_m^2 / \beta$  vs l/Tm for the sensor of host materials.

Fig.6 - 11 に示す。3400cm<sup>-1</sup>付近の吸収は吸着水によるものである。素子温度が 268℃程度になるとこの吸収は消滅することが観測された。 測定器の精度から水酸 基の脱離などの詳細は明らかではないが、伝導度に著しく影響を与えると思われる吸 着水の脱離が約270℃までに起ることが明らかになった。

### 6-3 考 察

6 - 3 - 1ガス検出素子の電気伝導機構 各種還元性ガス雰囲気中でCO焼結素子と母 体素子との電流ー温度特性は極めて異なる振舞 いをした。また特にCO焼結素子はガスの種類 により特性が著しく変化した。このことから, 素子抵抗値変化がガスと接触している表面抵抗 の変化に起因して生じるものと考えられる。半 導体表面にガスが接触すると,弱い中性の吸着 あるいは電荷の移動を伴なう正および負電荷吸着 などがガスのイオン化ポテンシャルおよび半導 体表面のフェルミ準位のエネルギ値の大小に 依存して起ることが理論的に解析されている<sup>3)</sup>。 しかし、2~5章で述べたように、空気中で素 子を加熱して用いるガス検出素子の場合,極め て複雑な振舞いをする。例えば, SnO2上にCO ガスが直接吸着しない<sup>4)</sup>,あるいは,H<sub>2</sub>ガスの 正電荷吸着だけでは素子の抵抗値変化を説明で きない<sup>5)</sup>, などの現象を現わした。一方,100 ~ 300℃に加熱された SnO₂表面への酸素の吸 着状態は,常に負電荷吸着であることが調べら れている<sup>6)</sup>。そこで,空気中に存在する酸素ガ スを主体にして伝導度機構を考察する。



1g. 6-11 Transmission spectra of ThO<sub>2</sub> - doped host materials for various sensor temperatures.

Fig.6-12にみられるようにSnO<sub>2</sub>表面に中性の酸素分子O<sub>2</sub>が吸着するとSnO<sub>2</sub> の伝導電子は、O<sub>2</sub>へ移行し負イオンO<sup>2-</sup>となる。このため、このフェルミ準位は下方 にわん曲する。そして表面フェルミ準位が半導体内部のフェルミ準位と同一エネルギ 値になるため、表面のバンドエッジは上方に曲げられた形になる。このように半導 体の伝導電子が酸素の吸着により酸素イオンに捕獲されるため、半導体の抵抗値は増大す $\frac{2}{3}$ 。 この状態でSnO<sub>2</sub>系素子と被検ガス、例えばCOガスとが反応したとき、素子表面に

-67 -



Fig.6-12 Formation of the potential barrier at the surface by the adsorption of  $O_2$ .

CO₃基が生成され,熱的にCO₂として脱離す
ることが認められている<sup>4,8)</sup>。このため,素
子表面の吸着酸素が一部脱離され,伝導電子
数は増加し,素子抵抗値は減少する。

一方,ガス検出素子は多くの接触粒界面を もつことから,接触粒界面では,Fig.6-12 に示した機構により伝導電子に対する障壁が 現われる。この模様をFig.6-13に示す。 この障壁の高さは酸素ガスが吸着すると高く なり,脱離すると低下する。従って,素子の ガス接触による抵抗値変化は,伝導電子の増 減と共に接触粒界面での障壁の高低に依存し ており,素子表面全域で生じた雰囲気ガス相



Fig.6-13 A model of the potential barrier at the intergrain boundary.

との反応の中,特に接触粒界面での反応が素子抵抗値変化に著しく影響を与えるもの と考えられる。

6-3-2 素子表面の吸着酸素及び吸着水の影響

前述したように,ガス検出素子は空気中で使用される。このため空気中に存在する酸素,湿度成分の素子表面への吸着状態が抵抗-温度特性に大きな影響を与えるものと

- 68 -

思われる。素子表面の吸着水は,赤外吸収スペクトルの測定からほぼ270℃までの温 度で脱離してしまうことが観測された( $SnO_2$ 単体の水酸基の吸着は500℃以上でも 残留していることが観測されている<sup>9)</sup>)。空気中で100℃から昇温したときのCO焼 結素子の抵抗ー温度特性では約200℃の温度域に伝導度のビーク値が現われることが 観測された。しかし,このビークと同じ機構によると思われる構造が400℃から昇温 した場合に、410℃に現われた。またCOガス雰囲気中170℃から200℃への温度 上昇に伴ないCO焼結素子は抵抗値の増加があり、そのとき発振現象が観測された。 発振現象は第4章で述べたように、COガスと素子表面の吸着酸素との反応、および 雰囲気酸素の素子表面への吸着現象に関係している。これらの実験結果から、170℃ 以上の温度領域で観測されたCO焼結素子の伝導度のビーク値は、個々の粒子の温度 上昇に伴なう伝導電子の増加とSnO2表面の酸素の吸着による伝導電子の減少が合成 された結果と考えられる。しかし、Pdを含まないSnO2素子では、このような抵抗 値変化の構造が観測されなかった。

一方,昇温脱離の測定から, $SnO_2$ 単体の場合,吸着酸素(室温吸着で生成される $O_2$ ,および $O_2$  などの吸着種)は150℃付近で脱離極大となることが報告されている $^{10}$ 。また, $SnO_2$ にPdを添加し,その添加量が1wt%以上になると,上記した吸着酸素の脱離ピークが観測されなくなることが調べられている $^{11}$ 。

このような結果から、 Pd を含む C O 焼結素子で観測された SnO<sub>2</sub> 表面の 活性状態 の変化(活性な酸素の吸着量の変化)による伝導度変化は、素子に含有する Pd の作 用を強く受けていることが分る。また Sn O<sub>2</sub> に混合された Pd は、 Pd に吸着した 酸 素を SnO<sub>2</sub> 表面に供給する、いわゆるスピルオーバ反応をすることが報告されてい<sup>10</sup> そこで、 200℃付近で観測された C O 焼結素子の伝導度の減少は Pd に吸着した酸素 が SnO<sub>2</sub> 表面に供給され SnO<sub>2</sub> 表面の吸着酸素量が増加するために生じた ものと思わ れる。

Pd を含む母体素子の場合も、約170℃の温度域から SnO₂表面への酸素の供給が 開始されるものと思われる。Fig.6 – 5 にみられるように、COガス雰囲気中の母体 素子の特性には二つの伝導度のピーク値が180℃と210℃とで観測される。 低温側 のピーク値は前記したCO素子の場合の類推から、SnO₂表面に酸素がPd から供 給 されるために現われたものと思われる。一方、高温側のピーク値(210℃)はCO素

- 69 -

子の特性との比較,および第2章での結果を考え合せ,SnO<sub>2</sub>表面の吸着水の影響に よるものと思われる。母体素子の場合,いずれのガス雰囲気中でもこの後者の吸着水 の脱離によると思われるピーク値が210℃の温度域で観測される。しかしながら,前 者のピーク値は,H<sub>2</sub>およびCOガス雰囲気中だけで観測され、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>雰囲気中では, 観測されなかった。これはC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>がH<sub>2</sub>,COと比較し,この温度域ではSnO<sub>2</sub>との反 応性が低い(第2章,Fig.2-4)こと,さらに第4章で記述したようにSnO<sub>2</sub>表面 の吸着水の脱離により,SnO<sub>2</sub>表面に酸素の吸着が可能となることなどが起因してい るものと思われる。従って,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>雰囲気中での母体素子の電流一温度曲線でピーク 値より高温側の伝導度が減少する領域では,SnO<sub>2</sub>表面から吸着水の脱離と表面への 酸素の吸着が同時に起っていると考えられる。以上のことからThO<sub>2</sub>を含有する素子 はSnO<sub>2</sub>表面の吸着水が少なく,低温域でSnO<sub>2</sub>表面への酸素の吸着が可能となる。一 方,ThO<sub>2</sub>を含まない素子では,SnO<sub>2</sub>表面への酸素の吸着は,吸着水の脱離にも関係 しており,ピーク値が高温度側に移行して観測されるなどが明らかになった。

6-3-3 抵抗 - 温度曲線から得られる活性化エネルギ

本章で得られた電流 — 温度特性は SnO<sub>2</sub> 表面の酸化状態の変化および吸着水の 脱離 などに関係していることが明らかになった。また,昇温速度変化による特性の変化の 振舞いが,TSC<sup>13)</sup>,TSD<sup>14,15)</sup>,TPD<sup>16)</sup>曲線の特性変化に極めて類似してい る。そこで,電流 — 温度曲線で,最高電流値の現われる温度 Tm (K)と昇温速度 $\beta$ との 関係を調べると次式の関係<sup>17)</sup>

 $ln(Tm^2 / \beta) = E / kTm - lnC$ で表わされることが明らかとなった。ここで、 kはボルツマン定数である。また、 lnCは素子温度、昇温速度などに強く依存しない定数である。この関係は、 次のようにして導くことができる。 4 - 3 - 5 節で述べた関係を用いると、

 $dn / dt = -(n - n_a)v$  と表わせる。 ここで、nは雰囲気のガス相と反応し、ある反応量のとき変化した電子数を、 $n_a$ は 雰囲気ガス濃度の全てが反応したときの電子数の変化を表わしている。vは反応速度 因子である。伝導帯に存在する電子数を $n_c$ 、寿命を $\tau$ 、Aを頻度因子として表わすと

 $n_c = -dn / dt \tau = (n - n_a) A \cdot \tau \exp(-E / kT)$ となる。 $n_c$ が最大となる条件を求めると、

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathbf{c}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \mathbf{A} \tau \exp \frac{-\mathbf{E}}{\mathbf{k}T} + (\mathbf{n} - \mathbf{n}_{\mathbf{a}}) \mathbf{A} \tau \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{k}T^{2}} \exp \left(\frac{-\mathbf{E}}{\mathbf{k}T}\right) \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$$
$$= \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} (\mathbf{A} \tau \exp \frac{-\mathbf{E}}{\mathbf{k}T} - \tau \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{k}T^{2}} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}) = 0$$

 $d\mathbf{T} \neq d\mathbf{t} = \beta \ \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\varepsilon},$ 

A exp 
$$\frac{-E}{kTm} = \frac{E}{kTm^2} \cdot \beta$$

よって、  $E / kTm = ln (Tm^2 / \beta) + ln (Ak / E)$ ここで、  $ln (\frac{Ak}{E})$ のTおよび $\beta$ の依存性は E / kTm などと比較して小さい。 そこで、この項を lnC とおくと、

 $ln(Tm^2 / \beta) = E / kTm - ln C$ が得られる。 そこで、Fig.6 - 9、10で示した直線の傾きから活性化エネルギ E の値を求める ことができる。得られた値を Table 6 - 1 に示す。本章で得られた活性化エネルギ

	in air (eV)	in C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (0.32%) (eV)
Host materials (SnO <sub>2</sub> + Pd + MgO)	2.00	2.00
ThO <sub>2</sub> — doped host materials	1.17	1.46

Table 6-1 Values of activation energy calculated from the curves shown in Figs. 6-2, 3, 7 and 8.

Ref.

Isotopic exchange methods ..... 1.17 eV Oscillation waveforms ..... 1.26 eV

値  $(\mathbf{E})$ は,  $SnO_2$ 表面に  $O^{2-}$ の吸着状態を作り出す,あるいは吸着水を脱離するのに 要したエネルギ値と考えることができる。例えば,空気中における CO 焼結素子の 電流 一温度曲線から計算した値は 1.17 eV であった。 この値はすでに気相酸素と格 子酸素との同位元素交換反応で求められている活性化エネルギ 値 1.17 eV と一致し た。<sup>18)</sup>。またこの値は,第4章で発振波形の解析から得られた SnO<sub>2</sub>表面の酸素を活性 系にするエネルギ 1.26 eV とほぼ一致している。一方,前記したように母体素子を 用いた測定結果から得られたエネルギ値は吸着水脱離に要した活性化エネルギも 含まれていることが考えられる。そこで2.00 – 1.17 eV = 0.83 eV のエネルギが 吸着水の脱離に使われたものと思われる。現在 SnO2からの吸着水の脱離に要する活 性化エネルギ値を測定した報告はない。しかし,同じ結晶構造(ルチル形)のTiO2 の場合,このエネルギ値が約0.81 eV となることが報告されている<sup>19)</sup>。SnO2の 場合もほぼ同じ値を取るものと思われるが,明らかではない。次に,C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> 雰囲気中 の場合,母体素子で得られた結果は,空気中での測定結果と同じ値となった。しかし, CO焼結素子の場合0.29 eV だけ高エネルギ側に移行した。この原因として,ブロ パンガスの水和エネルギが0.27 eV に相当することから<sup>20)</sup>,素子の吸着水(母体 素子と比較し,量は少ないがCO焼結素子にも吸着水は存在し,この温度域(~150 C)では吸着水の脱離は起らない)との反応によるものと思われる。

#### 6-4 結 論

本章で得られた結果は以下の事柄である。

- (1) Pdを含有する素子は200℃の温度域でSnO₂表面を活性状態(活性な酸素の吸着状態)にする。
- (2) さらに、ThO₂を混合することにより、より低い温度で SnO₂表面を活性状態に する。
- (3) PdとThO₂を含有した素子の電流 温度特性はPdのみを含有した素子と比較し 各種還元性ガス雰囲気中で著しく変化する。

このような結果から、各種還元性ガス雰囲気中の抵抗一温度特性の変化は、SnO2 表面の活性状態の変化(吸着水の脱離、および活性な酸素の吸着)を考えると、よく 説明できることが分った。

# 第7章 総合結果

本研究は, SnO2を母体としたガス検出素子のCOガス検出の特性について調べ, 素子とCOガスとの反応機構を検討し, COガス検出の選択性,素子感度の雰囲気湿 度依存性,さらに素子作製の生産性等の向上を目的として実施したものである。

本研究では、 $SnO_2$  に Pd を混合したものを母体試料とした。 この母体試料に、さらに ThO<sub>2</sub>(5 wt %)を混合した素子は、素子温度を 200℃としたとき母体素子と比較し、COガス感度が増加し、H<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、 iso - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ガスなどの検出感度が減少することを見出した。この素子に親水性シリカを混合すると、ThO<sub>2</sub>を 混合した効果は消失し、母体素子と類似したガス検出特性となった。一方、疎水性シリカを混合した素子は、ThO<sub>2</sub>の添加効果が消失せず、COガスに対し優れた選択性をもつことが観測された。このような結果と、ThO<sub>2</sub>の水和脱水反応性から SnO<sub>2</sub>表面に 含有する吸着水がCOガスの選択性に大きな影響を与えることが分った(第2章)。

疎水性シリカを15 wt %混合した素子は,優れたCOガスの選択性を持つことを見 出した。素子温度が200℃のときガス濃度 50 ppmのCOガスとH<sub>2</sub>ガスとの 感度比 CO/H<sub>2</sub>は42となった。このとき,固結剤に用いた疎水性シリカゾルは有機溶剤と 混合でき,このため粘性をもった感ガスペーストを作製し得ることを見出した。そこ で現在,混成IC集積回路などで用いられている厚膜スクリーンプロセスを利用して 素子を作製することが可能となった。この方法で得られた厚膜CO素子は,素子表面 が疎水化されているため,COガスの選択性,感度の湿度依存性など,さらに素子の 機械的強度,一定規格の素子作製,生産性など優れた特徴を持つことが分った(第3 章)。

さらに、この厚膜CO素子がCOガス検出濃度値(50~200 ppm)より高濃度域 で抵抗値変化を伴なう安定な発振現象を現わすことを見出した。この現象は、素子温 度、COガス濃度、素子のシリカ含有量などに依存することが観測された。この発振 現象から SnO2とCOガスとの反応機構を検討した。また、この発振現象は素子表面 が疎水化されている素子で始めて安定な現象となることを見出した。このため特に、 SnO2を母体としたCOガス検出素子は、素子表面を疎水化する必要があることが分

- 73 -

った(第4章)。

次に、COガス検出に最も大きな妨害ガスとなるH₂ガスの検出特性を厚膜CO素子を 用いて調べた。シリカ混合量が7.5 wt %以下,素子焼成温度が通常より高く600℃ とした素子は,素子温度の違いにより,三つの型のH₂ガス検出特性を現わすことを見 出した。素子温度が250℃以下のとき,素子抵抗値は,H₂ガス吸着により増加し, H₂ガス感度は COガスと異なり負の値となった。この負特性を持つ素子はCOガスと H₂ガスとが共存する雰囲気中ではH₂ガスの影響が著しくCOガスの検出が困難とな ることが分った。このことからCO用素子の焼成温度は600℃以下にし,さらに素子 作製時に混合する有機溶剤の影響を消失させるため300℃以上の範囲にする必要があ ることが分った(第5章)。

最後に,各種ガスの検出感度が,素子温度に依存することから,種々の還元性ガス を含む空気中で各種素子の抵抗-温度特性を調べた。その結果,この特性は SnO2素 子に含有する Pd,および ThO2の影響を強く受け,著しく変化することが観測された。 この変化は SnO2表面の活性状態の変化(吸着水の脱離,および活性な酸素の吸着) を考えると,よく説明できることが分った(第6章)。

以上の実験結果は, SnO2表面の活性な吸着酸素,および吸着水量などの制御がガ ス検出素子の特性改善に強く結びつくことを示しており,新しい検出素子の開発の参 考資料の一部となるものと思われる。しかし,本論文で言及しなかった素子の経時特 性,再現性等の面で解決をせまられている問題が山積している。素子特性の劣下機構 は,種々の要因が重畳し,複雑なものと思われるが,熱的な要因が関与した部分は, 本論文で述べた活性化エネルギを用い,一次反応の場合,経時特性の加速試験から, 素子の寿命を見積もることが可能と思われる。なお,本論文で求めた活性化エネルギ 値は,測定試料の数が限られているため,素子特性の再現性が十分でないことを考 えると,断定できる値でない。したがって,この値は個々の素子で求める必要がある ものと思われる。

# 付録 プロパンガス検出素子 100

現在, プロパンガス検出素子は, 一般家庭用のガス漏れ警報器としてすでに一部市 販されている<sup>1)</sup>。プロパンガスは一般家庭だけでなく, 石油工業などの広い分野で環 境保全のためその検出が強く望まれている。しかし,現在市販されている素子は, 1) 被検ガスの選択性<sup>2)</sup>, 2)ガス検出感度が雰囲気湿度の影響を受ける, などの欠点を 持ち,しばしば誤警報する一因となることが指摘されている<sup>3)</sup>。 さらにプロパンガ スなど, 石油系ガスの検出濃度値は, COガスなど有毒ガスと異なり高ガス濃度域 (2,000 ppm ~ 4,000 ppm)に設定する必要がある<sup>4)</sup>。このため, 素子の検出感度 を大きく取り出すことが可能となる。しかし,上記 1), 2)で述べた欠点の影響を COガス検出素子より受け易いことが考えられる。そこで雰囲気温度や湿度の変化で 検出感度が変動した場合にも, プロパンガスの検出濃度値を正確に検出し警報するガ ス漏れ警報器用素子の試作を試みた。

現在市販されている検出素子は Pd – SnO2系素子である<sup>1)</sup>。 SnO2を母体 とした 素子では,プロパンガスの検出特性はフロイドリッヒ曲線に従い,高濃度ガス雰囲気 で検出感度が飽和する傾向がある<sup>5)</sup>。この飽和現象はプロパンガス濃度が 0.2%~ 0.5%の領域で現われてくる。この領域は,プロパンガス検出濃度 0.2~0.4%に相 当し,このため少しの検出特性の変動で,ガス警報濃度が大きく変化し,誤警報する 大きな一因となっているものと思われる。本章では SnO2を母体とし,これに種々の 不純物原素を添加し,特に 0.2~0.5%のガス濃度域で飽和現象が現われない素子を 得ることを目的とした。この結果,SnO2にV,Nb,Ti,Moなどの遷移金属を添 加した素子の検出特性はフロイドリッヒ曲線に従わずプロパンガス検出濃度領域で飽 和しないことが観測された。このためガス漏れ警報器の精度を大幅に改善し得ること が明らかになった。

#### 1 試料作製及び測定方法

SnO2にそれぞれ1wt%PdCl2, Mg(NO3)2を混合し700℃で1時間焼成した ものを母体試料とした。この母体試料にNb(5~20wt%)を混合し,800℃で1 時間仮焼した。この粉末をアルコールに均一分散させ,基板上の電極間に塗布した。 そして再び800℃で1時間焼結して測定用素子とした。添加物V,Ti,Moの場合 も全く同じようにして素子を作製した。基板は96%アルミナ基板を用いた。電極は 厚膜電極 Pt-Auを用い,

電極間隔は 0.5 mm とした。 測定装置を Fig・1 に示す。 被検ガスを流量計を通し, 毎時一定量だけ測定槽に入 流した。そして測定中の槽 内のガス濃度は,ファンで 充分攪拌し,常に一定に保 った。測定素子は 280℃に 加熱してある厚膜ヒーター の上に置き,素子を加熱状 態にした。素子の抵抗一温 度特性の測定には,このヒ



Fig.1 A schematic diagram of the experimental system.

ータ温度を変化させた。槽内の雰囲気温度,および湿度はそれぞれ25℃,50~60 %RHであった。

測定は図に示したように素子と直列に検出抵抗(Rp)を接続し, この抵抗に現われる電圧変化を読み取っ

た。回路には 11~66V

の交流電圧を印加した。

Rp の値は, 前もって空

気中での素子抵抗値の

1/10 に設定した。被検 ガスは一般家庭で用いら

れているプロパンガスを

用いた。このガス成分を

Table 1 に示す。

Table 1 The composition of the test gas (commercial propane gas)

COMPOSITION	(%)			
ethane	0.4			
propane	67.6			
propylene	28.8			
i-butane	2. 6			
n-butane	0.3			
butylene	0.3			

- 76 -

2 測定結果及び考察

**2-1** Nb - SnO<sub>2</sub>のガス検出特性 母体試料に種々の濃度の Nb を添加した 素子のガス検出特性を調べた。この測定結 果の一例をFig.2に示す。図にみられるよ うに Nb を 15 wt % 添加した素子では, ガ ス濃度 0.3%~0.5%の領域で検出電圧が フロイドリッヒ曲線に従わない場合が存在 することが観測された。図に示した各曲線 は、素子への印加電圧が異なる場合の検出 特性を現わしている。 図中1の特性は回路へ の印加電圧が 66 V のときの測定結果であ る。この曲線のガス濃度と検出電圧との関 係はベキ関数で表わすことができ、この特 性は、いわゆるフロイドリッヒ形であるこ とが分る(母体素子はこの形の検出特性を 示す)。しかし、印加電圧を33Vより低



Fig.2 Detection voltage as a function of gas concentration at various applied voltages for 15 wt % Nbdoped sample. Applied voltages are 1:60V, 2:50V, 3:40V, 4:30V, 5:20V, and 6:10V.

くした時,素子の検出特性は検出電圧の飽和領域で極めて異なる振舞いをし,この特 性が印加電圧に依存することを観測した。

以後,従来から SnO2系素子で知られているフロイドリッヒ形の検出特性と異なる 振舞いをする素子を非ーフロイドリッヒ形,また飽和現象が変化する点を変曲点と呼 ぶ。図にみられるように,非ーフロイドリッヒ形の特性を現わす素子では,印加電圧 の増加に伴ないその変曲点は,低ガス濃度側に移行する。そして印加電圧が44Vに なると,この変曲点は観測されなくなる。次に,印加電圧を33Vに固定し,Nbの添 加量の異なる素子を用いて,ガス検出特性を調べた。そして,ガス濃度と素子抵抗値 の関係を対数で目盛り Fig.3 に示す。図中この関係が値線で現われている素子は,フ ロイドリッヒ形である。いずれの素子もガス濃度の増加に伴ない抵抗値は減少してい る。図にみられるように,20wt %以上,および7wt %以下のNb を添加した素子 は、フロイドリッヒ形になることが分る。しかし、9wt %~17wt %のNb を添加

-77 -

した素子では、変曲点が現われ、非-フロイドリッヒ形になることが観測さ れた。特に図中4の曲線で示した9wt %のNbを添加した素子では、あるガ ス濃度で抵抗値の急激な変化が観測さ れた。この素子のガス検出電圧特性を Fig.4に示す。

検出電圧はガス濃度の増加に伴ない一 様に増加し、ガス濃度が約0.6%に達 したとき、13 Vから25 Vへ急激に変 化する。この特性はFig.2に示した結 果と比較し、変曲点での素子抵抗値の 変化が瞬時に起ることを表わしている。 しかし、この急激な抵抗値変化の現わ れるガス濃度値は,測定ごとにわずか に変動し,安定な特性でないことが分 った。このように検出特性の変曲点は Nbの添加濃度と素子への印加電圧に 依存することが観測された。この関係 をTable2にまとめて示す。例えば5 wt %Nbを添加した素子では印加電 圧を10V以下にした時,変曲点が現 われる。また20 wt %以上高濃度の Nb を添加した素子では, 変曲点は観 測されない。 Table 2 で 示した×印は 検出特性がフロイドリッヒ形になる領 域である。しかし、この領域でも5wt %~13 wt%のNbを添加した素子で, 印加電圧の高い時 Fig.4 に示したよう



Fig.3 Resistivity dependence on the gas concentration at applied voltage of 30V for different doping levels of Nb; 1:20, 2:17, 3:15, 4:9, 5:7, and 6:5 (wt%).



Fig.4 Detection voltage as a function of propane concentration by a sample doped with 9 wt % Nb.

- 78 -

Nb concen-	Applied voltage (V)							
tration (wt%)	5	10	20	30	40	50	60	
5	о	0	х	Х	x	x	X	
7	0	0	X	х	Х	X	x	
10	0	0	0	х	Х	X	X	
13	0	0	0	X	Х	х	х	
14	х	0	0	х	х	х	х	
15	х	0	0	0	X	х	х	
17	х	Х	х	0	0	0	х	
2 0	х	Х	х	х	х	X	х	

Table 2 The conditions of applied voltages and Nb concentrations for the inflection anomaly to be observed. Symbols O and X indicate "yes" or "no" for the presence of the anomaly, respectively.

な特性が観測される場合もある。

上記したように素子の検出特性は印加電圧の変化で著しく異なることが観測された。 そこで素子のV-I特性を調べてみた。

## **2-2** 15%Nb-SnO<sub>2</sub>のV-I特性

15 wt %のNb を添加した素子を用いたとき の測定結果をFig.5 に示す。雰囲気ガス濃度の 増加により抵抗値は減少する。印加電圧が 20 V以下の領域では V-I 特性は直線となりオー ミックである。 20 V以上では非-オーミック となり測定電圧による素子の自己加熱がわずか に生じていることが観測される。Fig.2 で示し た検出特性で印加電圧が 10 V のときにも変曲 点が観測された。このことから検出特性が非-フロイドリッヒ形になるのは,素子の自己加熱 によるものでないことが分る。



Fig.5 V-1 characteristics for the sample doped with 15 wt % Nb for different gas concentrations; 1:0%, 2:0.1%, 3:0.4%, and 4:0.6%.

## **2-3** SnO<sub>2</sub>にV, Ti, Mo を添加した素子の検出特性

Fig-2 に示した変曲点を持つ検出特性はNb に代え V, Ti, Mo などを SnO2 に添加した素子でも観測される。しかし、V-SnO2素子では、この特性の現われる条件が狭い範囲に限られることが観測された。例えばVの添加濃度が 15 wt %の素子だけで

この変曲点を持つ特性が観測され,しかも印 加電圧が20V~30Vの範囲のときに限られ る。TiあるいはMoを添加した素子ではNb 添加の場合とほぼ同じ条件で非-フロイドリ ッヒ形の検出特性が観測された。Fig.6にMo を添加した素子を用いて調べた変曲点の現わ れるガス濃度値と,印加電圧の関係を示す。 図中斜線で示した領域は,変曲点が現われず フロイドリッヒ形の検出特性が観測される領 域である。図にみられるように,Moの添加 量の増加に伴ない,変曲点の現われるガス濃 度は低濃度側に移行する。さらに変曲点の現 われる条件,例えば素子への印加電圧は高電 圧側に移行することが観測される。Fig.2で



Fig.6 The relations between the applied voltage and the gas concentrations which give the inflection at different doping levels of Mo; 1:1, 2:5, and 3:10(wt%).

見たように、素子の印加電圧の増加により変曲点の現われるガス濃度値は、低温度側 に移行することも観測された。このように、非ーフロイドリッヒ形の検出素子に現わ れる変曲点のガス濃度値は添加物の種類、添加濃度、素子への印加電圧などに依存す ることが明らかになった。次に、プロペンガスが 0.25 %の濃度 に達した時、ガス漏 れを検出する警報器に、本章で得られた素子を使用し、その検出精度を調べた。Fig-7 で母体素子と5 wt %の Ti を添加した素子を用いて検出精度を比較する。素子温 度は 280℃、回路への印加電圧は 33 Vである。Vo は警報電圧を表わしている。 図 中(A)はフロイドリッヒ形の特性を持つ母体素子の場合である。ガス検出感度は雰囲気 の温度および湿度などの変化で± 10 %の変動があるものとした。 ガス濃度の増加に より素子抵抗値が減少する。そして素子と直列に挿入した検出抵抗間の電圧が Vo に 達したとき、ガス漏れを警報する。フロイドリッヒ形の素子(A)では、ガス濃度が、約

-80 -

0.25±0.1%の範囲で 警報するのに対し 非-フロイドリッヒ形の素子(B)では,ガス 濃度範囲は 0.25±0.03%となる。 この ように SnO2にNb, Ti, Mo, Vなどを 添加し,非-フロイドリッヒ形の特性を利 用することによりガス漏れ警報精度が大幅 に改善されることが明らかになった。

**2-4** Nb - SnO<sub>2</sub> 素子の抵抗 - 温度特性

まず,各種濃度のプロパンガスを含む空 気中で母体素子の抵抗-温度特性を調べた。 測定は 0.14℃/ sec の一定 昇温速度で 100℃から 320℃に 素子温度を変化させ て行った。この測定結果の一例を Fig.8 に 示す。回路への印加電圧は1Vである。こ の特性曲線には唯一つの抵抗値の極小値が 観測された。この極小値は雰囲気ガス濃度 の増加に伴ない高温度側に移行する。次に Nb を添加した素子の特性を調べた。 Fig. 9, 10 に Nb 添加量がそれぞれ2 wt %,



Fig.7 The comparison of detection accuracy. (A) shows the results of a usual gas detector and (B) shows the one of our detectors. V<sub>0</sub> indicates the point to give an alarm for the leakage of propane gas.

15 wt %の素子を用いて行った測定結果を示す。いずれの測定でも、プロペンガスが 高濃度のとき、この曲線は二つの極値を持つことが観測された。この結果と母体素子 の測定結果とを比較すると、低温度側の極値がNb 添加により新たに観測されることが わかる。この低温側の抵抗値の極値は雰囲気ガス濃度の増加に伴ない大きくなる。例 えばプロペンガス濃度が約0.8%のとき、15%Nb - SnO2素子の特性では、二つの 極値の大きさがほぼ等しくなり、低温度側の極値が雰囲気ガス濃度に依存することが 観測された。また、ガス検出特性が印加電圧に依存したことから回路への印加電圧を 変化させて、この素子の抵抗-温度特性を調べた。印加電圧を20Vにしたときの測 定結果をFig.11に示す。印加電圧の増大により抵抗-温度曲線に現われる低温側の

- 81 --



Fig.8 Log electrical resistance of SnO<sub>2</sub> as a function of reciprocal temperature at three different gas concentrations, 1:0%, 2:0.4% and 3:0.81%.



Fig. 10 Log electrical resistance of SnO<sub>2</sub>:Nb(15 wt%) as a function of reciprocal temperature at four different gas concentrations; 1:0%, 2:0.08%, 3:0.20% and 4:0.81% (Applied voltage: 1V)



Fig.9 Log electrical resistance of SnO<sub>2</sub>:Nb(2wt%) as a function or reciprocal temperature. Gas concentrations are 1:0%, 2:0.20%, 3: 0.49%, and 4:0.81%.



Fig.11 Log electrical resistance of SnO<sub>2</sub>:Nb(15 wt%) as a function of reciprocal temperature. Gas concentrations are 1:0%, 2:0.24 %, 3:0.49% and 4:0.81%. (Applied voltage:20V) 極値が大きくなることが観測された。このようにこの低温側の極値はNb 添加量,印 加電圧,雰囲気ガス濃度などに依存することが明らかになった。このことから,この 極値の変化が検出特性に現われた変曲点の要因になっているものと思われる。例えば 素子温度をFig-11の斜線で示した温度域にした時,ガス濃度の増加に伴ない素子抵 抗値は曲線1,2,3,4上の値を取る。この時,高ガス濃度になるほど低温側の極値 が素子抵抗値変化に影響を与えることが分る。このため Nb 添加した素子のガス検出 特性がフロイドリッヒ形からずれてくるものと考えられる。

#### 3 結 論

SnO2にNbを添加した素子のプロペンガス検出特性は、フロイドリッヒ形と異な り、ガス濃度が0.3%~0.5%の領域で素子抵抗値変化の曲線に変曲点を生じること が観測された。このような変曲点を持つ非-フロイドリッヒ形のガス検出特性は、他 にV、Ti、Moを添加した場合にも観測される。この変曲点の現われるガス濃度値は、 添加物の種類、その添加量および素子への印加電圧、などに依存することが分った。 このような非-フロイドリッヒ形の検出特性を持つ素子を用いるとガス漏れ警報器の 警報精度を改善しうることが分った。

# 引用文献一覧

#### 第1章

- 1) 多羅間, 有機合成化学協会誌, 16(1958) 433。
- 2) 田口, 特許公報, 昭45-38200。
- 3) P.J.Shaver, Applied Physics etters, 11 (1967) 15.
- 4) M.Nitta and M.Haradome, IEEE Trans., ED-26(1979)247.
- 5) M.Nitta, S.Kanefusa, ana M.Haradome, J.Electrochem. Soc., 125 (1978)1676.
- 6) 生野昇, "警報器の検定規程と半導体素子の品質", 電気装置研究会(1975)。
- 7) T.Seiyama, A.Kato, and M.Nagatani, Anal. Chem., 34 (1962) 1502.
- 8) 清山,江良,材料科学,8(1971)232。
- 9) E.W. Thornton and P.G. Harrison, J. Chem. Soc., 71 (1975) 461.
- H.Windischmann and P.Park, J.Electrochem. Soc., 126 (1979) 627.
- 11) M.Nitta and M.Haradome, IEEE Trans., ED-26 (1979) 219.
- 12) 清山,山添,二田,電子科学, 21(1971)53。
- 13) K.Ihokura, The ACS/CST Chemical Congress at Hawaii (1979, Apr.).
- 14) 一ノ瀬, 横溝, 柱, 電気学会電子装置研究会資料 EDD-75-53 (1975)。
- 15) 酒井, 土井, 光藤, 計装, 18(1975) 31。
- 16) H.Obayashi, Y.Sakurai, and Gejo, J.Solid State Chem., 17 (1976) 299°
- 17) 新田, 原留, 応用物理, 48 (1979) 977。
- 18) JF, Boyle and K.A. Jones, J. Electron. Mater., 6(1977)717.

#### 第2章

1) 酒井, 土井, 光藤, 計装, 18(1975)31。

2) 田口, 特許公報 昭45-38200。

- M.Nitta, S. Kanefusa, and M. Haradome, J. Electrochem. Soc., 125(1978)1676.
- 4) 川上, 特許公報, 昭52-43717。
- 5) 設楽, "大気概論",オーム社(1973)193。 大気汚染研究全国協議会編, "大気汚染ハンドブック(2)",コロナ社(1970)28。 宮島, "大気汚染(II)", 白亜書房(1967)196。
- 6) M.J.Fuller and M.E. Warwick, J. Catalysis, 29 (1973) 441.
- 7) G.C. Bond, L.R. Molloy, and M.J. Fuller, J.C.S. Chem. Comm., (1975) 796.
- 8) K.Ihokura, The ACS/CST Chemical Congress at Hawaii (1979, Apr.).
- 9) J.F. Boyle and K.A. Jones, J. Electron. Mater., 6 (1977) 717.
- 10) 田部浩三,清山哲郎,笛木和雄, "金属酸化物と複合酸化物" 講談社サイエンティフィク,(1978)126。
- 11) F. F. Lange, J. Amer. Cera. Soc., **61**(1978) 53.
- 12) W.G.Garner and F.J.Veal, J.Chem. Soc.,  $(1935)1487_{\circ}$
- G. Carnisio, F. Garbassi, G. Petrini and G. Parravano, J. Catalysis 54 (1978) 66.
- 14) W.E. Garner, T.J. Gray and F. S. Stone, Proc. Roy. Soc., A197 (1949) 294.
- 15) D.O. Hayward and B.M.W. Trapnell, "Chemisorption" Butterworths London (1964) p 269°
- 16) E.W. Thornton and P.G. Harrison, J. Chem. Soc., 71 (1975) 461.
- 17) H.Winds Chann and P.Mark, J.Electrochem. Soc., **126** (1979) 627.
- 18) 溝川悠介,中村勝吾,応用物理, 46(1977)580。
- 19) 尾崎萃他;"元素別触媒便覧" 地人書館(1974)281。
- 20) サムソノフ, "酸化物便覧" 日--ノ通信社翻訳発行(1975)。
- 21) L.H.Little, "吸着と赤外線吸収スペクトル", 化学同人(1971)239。

#### 第3章

 K. Ihokura, The ACS/CST Chemical Congress at Hawaii (1979. Apr.)₀

- 2) M.Nitta and M.Haradome IEEE Trans., ED-26(1979)247.
- 3) 酒井, 土井, 光藤, 計装, 18(1975) 31。
- 4) M.Nitta, S.Kanefusa and M.Haradome, J.Electrochem.Soc., 125 (1978)1676。
- 5) 田口, 特許公報 昭47-38840。
- 6) 川上,特許公開 昭50-68191。
- 7) J.F.Boyle and K.A.Jones, J.Electron. Mater. 6 (1977) 717.
- 8) ーノ瀬,大熊,応用物理,45(1976)1183。
- 9) M.J.Fuller and M.E.Warwick, J. Catalysis, 29 (1973) 441.
- 10) 田口, 特許公報 昭50-23317。
- M.L.Topfer, "Thick-film microelectronics" Van Nostrand Reinhold Co. (1971).
- 12) L.H.Little, "吸着と赤外線吸収スペクトル", 化学同人(1971) 239。
- 13) 同 上 p 292。
- 14) 菅田,原留,"混成集積回路" 工業調査会 (1968) 68。
- 15) A S T MD 3002 71 °
- 16) JEMIS 013 NOV. 1977.
- 17) 白崎,藤堂,"触媒調整",講談社サイエンティフィク (1974)45。
- 18) 永井章一郎, "新しい工業材料の科学", 金原出版(1967)。
- 19) S.Leppävuori, European Hybrid Microelectonics Conference (1979) 279.
- 20) E.W. Thornton and P.G. Harrison, J. Chem. Soc., 71 (1975) 461.
- 21) 多羅間,有機合成化学, 16(1958)433。

#### 第4章

- E. McCarthy, J.Zahradnik, G.C.Kuczynshi, and J.J.Carberry, J.Catalysis, 39 (1975) 29.
- 2) A.P.Constantine and L.Dan, Chemical Engineering Science, **32**(1977)191.
- H.Beasch, P.Fiegnth, and E.Wicke, Adv. Chem. Ser., 109(1972) 615.

- 4) M.Sheintuch and R.A.Schmitz, ACS Symposium Series, 65 Chemical Reaction Engineering — Houston 447。
- 5) M.Sheintuch and R.A.Schmitz, Catal. Rev., 15 (1977) 107.
- 6) E.Wicke, Chemi. Ing. Tech., **46** (1974) 365°
- 7) 川上, 特許公報 昭52-43717。
- 8) E.W.Thornton and P.G.Harrison, J. Chem. Soc., 71 (1975) 461.
- 9) D.O. Hayward and B.H.W.Trapnell, "Chemisorption" Butterworths (1964) 271.
- 10) 溝川悠介, 中村勝吾, 応用物理, 46(1977) 580。
- 11) G.C. Bond, L.R.Molloy and M.J.Fuller, J.C.S.Chem. Comm., (1975) 796.
- 12) K.Ihokura, The ACS/CST Chemical Congress at Hawaii (1979, Apr.).
- 13) 清山哲郎"金属酸化物とその触媒作用", 講談社サイエンティフィク(1978)113。
- 14) 慶伊·富長編,"触媒反応速度論",地人書院(1964)110。
- 15) S.Brunauer, K.S.Love and R.G.Keenan, J.Amer. Chem. Soc., 64 (1942) 751.
- 16) J.A.Arias, and P.W.Selwood, J.Catal., 30 (1973) 255.

#### 第5章

 例えば、多羅間,有機合成化学協会誌、16(1958)433。
清山,江良,材料科学,8(1971)232。
M.Nitta,S.Kanefusa, and M.Haradome, J.Electrochem. Soc., 125(1978)1676。
一ノ瀬,横溝,桂,電気学会電子装置研究会資料 EDD-75-53 (1975)。

- 2) A.Baranski and J.Galuszka, J.Catalysis, 44 (1976) 259.
- F.Boccuzzi, E.Borello, A.Zecckina, A.Bossi and M.Camia, J.Catalysis 51 (1978) 150.
- 4) D.G.Thomas and J.J.Lander, J.Chem. Phys., 25 (1956) 1136.
- 5) H.Uchida, and Y.Ogino, Bull Chem. Jpn., 29 (1956) 174.

- 6) S.Kanefusa, M.Nitta and M.Haradome, J.Appl. Phys., 50 (1979)1145.
- 7) TH Volkenstein, Advance in Catalysis, 12 (1960) 189.
- 8) V.Kesavulu, and H.A. Taylor, J.Phys. Chem., 64 (1960) 1124.
- 9) 新田,投稿中
- 10) L.H.Little "吸着と赤外線吸収スペクトル", 化学同人(1971) 259。
- G.Sengupta, H.S.Ahlurwalia and S.P.Sen, J. Catalysis, 36(1975) 111.

第6章

- 1) 田口,特許公報, 昭45-38200。
- 2) M.Takata, D.Tsubone and H.Yanagida, J.Amer. Cer. Soc., 59 (1976) 4.
- 3) TH Volkenstein, Advance in Catalysis, 12(1960) 189.
- 4) E.W. Thornton and P.G. Harrison, J. Chem. Soc., 71(1975)461.
- 5) S.Kanefusa, M.Nitta and M.Haradome, J.Appl. Phys, 50 (1979) 1145.
- 6) 溝川悠介,中村勝吾,応用物理, **46**(1977)580。
- 7) 多羅間, 有機合成化学協会誌, **16**(1958) 433。
- H.Windschmann and P.Mark, J.Electrochem, Soc., 126(1979) 627.
- 9) M.J.Fuller and M.E.Warwick, J. Catalysis, 29 (1973) 441.
- 山添,電気化学協会センサ研究懇談会資料 2(1978)。
- 11) 清山哲郎 私信
- 12) G.C.Bond, L.R.Molloy and M.J.Fuller, J.C.S.Chem. Comm., (1975) 796.
- 13) R.H.Bube, "Physics and Chemistry of I VI Compounds", Charpter 13.
- 14) C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi, Plys. Rev., 148 (1966) 816.
- 15) F.Ehrburger and J.B.Donnet, J.Appl. Phys., 50 (1979) 1478.
- 16) G.Munnera and F.S.Stone, Faraday Society (1971) 205.
- 17) K.H. Nicholas and J. Woods, Brit. J. Appl. Phys., 15(1964)783.
- 18) J.A.Arios, and P.W.Selwood, J.Catal., **30**(1973)255.

19) 森本哲雄, 触媒, 18(1976) 107。

化学,31(1976)61。

20) 日本化学会編,化学便覧 — 基礎編 Ⅱ (1966)808。

#### 付 録

- 1) 田口, 特許公報, 昭47-38840。
- 2) K. Ihokura, The ACS/CST Chemical Congress at Hawaii (1979 Apr.).
- 3) 岡部, 日経エレクトロニクス (1978・6月) 60。
- 生野"警報器の検定規格と半導体素子の品質", 電気学会電気装置研究会 (1975)。
- 5) N.H.Turner, J. Catalysis, **36**(1975)262。 関連発表論文
- 1) 新田, 原留, 応用物理, 48(1979)977。
- 2) M.Nitta and M.Haradome, J.Electron. Mater., 8(1979)571.
- 3) M.Nitta and M.Haradome, IEEE Trans. Electron Devices, ED-26 (1979) 247 $_{\circ}$
- M.Nitta and M.Haradome, Report of the Research Institute of Industrial Technology Nihon University, №7 (1979)₀
- M.Nitta, S.Kanefusa, Y.Taketa and M.Haradome, Appl. Phys. Letters, 32(1978) 590.
- 6) M.Nitta and M.Haradome, IEEE Trans. Electron Devices, ED-26 (1979)219°
- 7) 新田, 原留, 応用物理, 49(1980)132。
- 8) S.Kanefusa, M.Nitta and M.Haradome, J.Appl. Phys., 50 (1979) 1145°
- 9) M.Nitta, S.Ohtani and M.Haradome, J.Electron. Mater., 9(1980) 掲載予定。
- M.Nitta, S.Kanefusa and M.Haradome, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1676.

- 89 -

# 謝 辞

本研究に着手して以来,今日まで終始懇切なご指導,ご鞭撻下さいました日本大学 生産工学部教授 原留美吉博士に深く感謝致します。また先生には著者が半導体ガス検 出素子の研究を始める以前にも,光物性の研究実験に関する手解きを受けました。

大阪大学工学部教授 塙輝雄博士には,本論文の作成にあたり,ご教示とご高配を賜わり,また大阪大学工学部教授 中村勝吾博士,河合七雄博士のご懇篤なご指導により 本論文を纒めることが出来,ここに深く感謝致します。

さらに,各項の論文に関して,種々の有益な討論をしていただきました東京工業大学情報工学科助教授 柊元宏博士に,また特に発振現象に関し,有益な討論と助言をい ただきました東京理科大学理工学部教授 川崎弘司博士,同工学部教授 杉田利男博士に 感謝致します。

最後に,本論文作成にあたり種々の協力をしていただいた原留研究室の方々に謝意 を表します。