



Title	SnO ₂ 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_2 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 SnO₂ 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) H₂, 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, SnO₂ 系素子の CO ガス検出特性を調べ, SnO₂ 表面と CO ガスとの反応機構を明らかにし, さらに SnO₂ 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, SnO₂ に PdCl₂ を混合した Pd-SnO₂ を母体試料とし, 母体試料に水和脱水反応に活性な ThO₂ を新たに混合して得た素子(ThO₂-SnO₂ 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, ThO₂-SnO₂ 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 ThO₂ が SnO₂ 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 ガスを含む空气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、ThO₂ - (Pd-SnO₂), Pd-SnO₂ , Sb-SnO₂ 試料の焼結素子を用いて、CO、H₂、C₃H₈などを含む空气中で抵抗 - 温度特性を調べた。その特性の違いは、SnO₂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、SnO₂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-SnO₂ 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 C₃H₈ 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。

目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 焼結 CO ガス検出素子	6
2-1 試料作製	7
2-2 測定装置と方法	9
2-3 測定結果	9
2-3-1 SnO_2 母体素子 ($\text{SnO}_2 + \text{PdCl}_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) のガス検出特性	9
2-3-2 $\text{ThO}_2 - \text{SnO}_2$ 母体素子 (焼結素子) のガス検出特性	10
2-3-3 ガス特性に及ぼす素子含有シリカの影響	12
2-4 考 察	14
2-4-1 SnO_2 表面と CO ガスとの反応機構	14
2-4-2 SnO_2 に含有する Pd, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の効果	16
2-4-3 ThO_2 の混合効果	16
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	17
2-5 結 論	17
第 3 章 $\text{ThO}_2 - \text{SnO}_2$ 母体素子の厚膜化	18
3-1 試料作製	19
3-2 測定方法	21
3-3 測定結果	22
3-3-1 シート抵抗と機械的強度	22
3-3-2 ガス検出特性	24
3-3-3 素子特性の湿度依存性	25
3-3-4 素子表面状態の観察	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	素子表面のシリカ粒子分布	32
3-4-3	素子表面の疎水化によるCOガス感度の変化	33
3-5	結 論	33
第4章	COガスを含む空気中での $\text{ThO}_2\text{-SnO}_2$ の発振現象	35
4-1	試料および測定方法	35
4-2	測定結果	35
4-2-1	COガス検出感度の発振状態と非発振状態	35
4-2-2	焼結CO素子, 厚膜CO素子の発振波形	36
4-2-3	厚膜CO素子の発振現象	38
4-2-3-1	シリカ含有量依存性	38
4-2-3-2	COガス濃度, 素子温度依存性	41
4-2-3-3	振幅と周期の関係	42
4-2-3-4	発振波形と活性化エネルギー	44
4-3	考 察	45
4-3-1	発振機構	45
4-3-2	発振状態と非発振状態	46
4-3-3	素子表面の疎水化による発振波形の安定	47
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	47
4-3-5	発振波形から求めた活性化エネルギー	48
4-4	結 論	49
第5章	厚膜CO素子の H_2 ガス負特性	50
5-1	試料作製および測定方法	51
5-2	測定結果	51
5-2-1	素子表面温度と H_2 ガス検出特性	51
5-2-2	H_2 , COガス共存雰囲気中でのガス検出感度	53
5-2-3	H_2 を含む空気中の抵抗-温度特性	56
5-3	考 察	57

5 - 4 結 論	57
第 6 章 SnO ₂ 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 ₂ - (Pd - SnO ₂), Pd - SnO ₂ 焼結素子の特性	60
6 - 2 - 2 各種還元ガスを含む空気中の ThO ₂ - (Pd - SnO ₂), Pd - SnO ₂ , Sb - SnO ₂ 焼結素子の特性	62
6 - 2 - 3 昇温速度(θ)とピーク値の現われる温度 (T _m) 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ー	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
2 - 1 Nb - SnO ₂ のガス検出特性	77
2 - 2 15% Nb - SnO ₂ の V - I 特性	79
2 - 3 SnO ₂ に V, Ti, Mo を添加した素子の検出特性	80
2 - 4 Nb - SnO ₂ 素子の抵抗 - 温度特性	81
3. 結 論	83

第 1 章 序 論¹⁾

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¹⁾。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^{2~5)}。

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²⁾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（NO_x）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⁶⁾。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

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

Gases	Explosion limits lower upper (vol%)	Permissible limit (ppm)	Specific gravity (g/l)
H ₂	4.0 74.2	—	0.069
NH ₃	15.5 27.0	25	0.58
CO	12.5 74.2	50	0.976
CH ₄	5.0 15.0	—	0.554
C ₃ H ₈	2.4 9.5	—	1.56
iso - C ₄ H ₁₀	1.8 8.4	—	2.01
C ₆ H ₆	1.4 6.8	25	0.879
Cl ₂	— —	1	3.21
HCl	— —	5	1.64
NO ₂	— —	5	—
H ₂ S	4.3 45.5	10	1.54

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⁷⁾。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

$$\Delta \sigma = \int_0^{\ell} (\sigma(x) - \sigma_b) dx \quad \text{となる。}$$

ℓ は空間電荷層の深さ、 b はバルクを示す。

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

$$\delta p = \int_0^{\ell} (P(x) - P_b) dx$$

$$\delta n = \int_0^{\ell} (n(x) - n_b) dx \quad \text{となる。}$$

ここで、 μ_p 、 μ_n は正孔、および電子の平均移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、

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

ここで、 N_s は吸着サイトの数、 θ^- 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^{9,10,11)}。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¹²⁾。そこで素子は、ガス感応部を $150 \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱して用いられる¹³⁾。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指したものが多く、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 $\text{Pd} - \text{SnO}_2$ 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¹⁶⁾。このため、しばしば誤警報を発すること

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 SnO_2 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、 SnO_2 系検出素子で一酸化炭素ガスの検出特性を調べ、1) SnO_2 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、 SnO_2 を母体とした焼結形素子を用いて CO ガス、 H_2 ガス、石油系ガスなどの検出感度を調べた。その結果、 SnO_2 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 H_2 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、 $\text{Pd}-\text{SnO}_2$ 素子に第三成分、例えば、水和脱水反応に活性な ThO_2 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、 $\text{ThO}_2-\text{SnO}_2$ 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 ($500 \sim 4000 \text{ ppm}$) 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 SnO_2 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 H_2 ガスの検出

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、ThO₂-(Pd-SnO₂)、Pd-SnO₂、Sb-SnO₂、焼結素子の抵抗-温度特性をCO、H₂、C₃H₈などを含む空気中で測定し、素子に含有するPd、ThO₂のガス検出特性に及ぼす影響を調べた。その結果、SnO₂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²⁾

酸化物半導体を用いて NO_x，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^{1~4)}。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

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

	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	C _n H _n	CO ₂	O ₂	N ₂	the rest
発生炉ガス (石炭使用)	26.7	10.2	3.8	--	3.5	--	55.8	--
水性ガス	35.0	49.0	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	84	6.5	80.5	0.02
石油分解廃棄ガス	6.5	7.7	--	1.0	2.9	--	40.9	41.0
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	--	45.4	4.6

H₂および石油系ガスの共存する場合が多い⁵⁾。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。

SnO₂の CO ガスの酸化反応に対する触媒活性は、比較的低温 (150℃) でも高いことが知られている⁶⁾。さらに SnO₂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⁷⁾。この性質を利用すれば Pd-SnO₂は CO ガス検出素子に应用可能と思われる。しかし、Pd-SnO₂系素子は石油系ガスに検出感度を持ち、特に H₂ガスに対して高い検出感度を持つことが知られている^{2,8)}。そこで本章では、Pd-SnO₂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-SnO₂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⁹⁾。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 SnO₂表面に吸着した水酸基が SnO₂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_2 に含有する吸着水の減少が SnO_2 の CO ガスに対する活性を増加させると報告している⁶⁾。これら二つの相反する報告があるため、本章では $\text{Pd}-\text{SnO}_2$ 素子に脱水反応の活性が高い ThO_2 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 $\text{ThO}_2-(\text{Pd}-\text{SnO}_2)$ 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、 SnO_2 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 H_2 ガス感度が低下することを見出した。

2-1 試料作製

SnO_2 粉末は SnSO_4 を空气中 600°C で1時間焼成して得た。これをX線回折で調べると、 SnO_2 以外のラインは現われない。この SnO_2 粉末に、 PdCl_2 と $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ をそれぞれ 1 wt % 混合し、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 空气中で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_2 は 680°C で金属 Pd になることが知られている¹⁰⁾。また、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ は 120°C で MgO となり、 SiO_2 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¹¹⁾。このようにして得られた母体試料に、さらに ThO_2 を 1～10 wt % の濃度範囲で混合し、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で1時間空气中で焼成した。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°C で焼成して測定用素子とした。電極には、厚膜ペースト ($\text{Pt}-\text{Au}$) 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 SnO_2 の粒径が $50\text{ }\mu$ 以下のものを用いた。またシリカの粒径は $20\text{ m}\mu$ 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_2 と ThO_2 の回折線が観測され、素子は SnO_2 と ThO_2 の混合状態であることが分った。

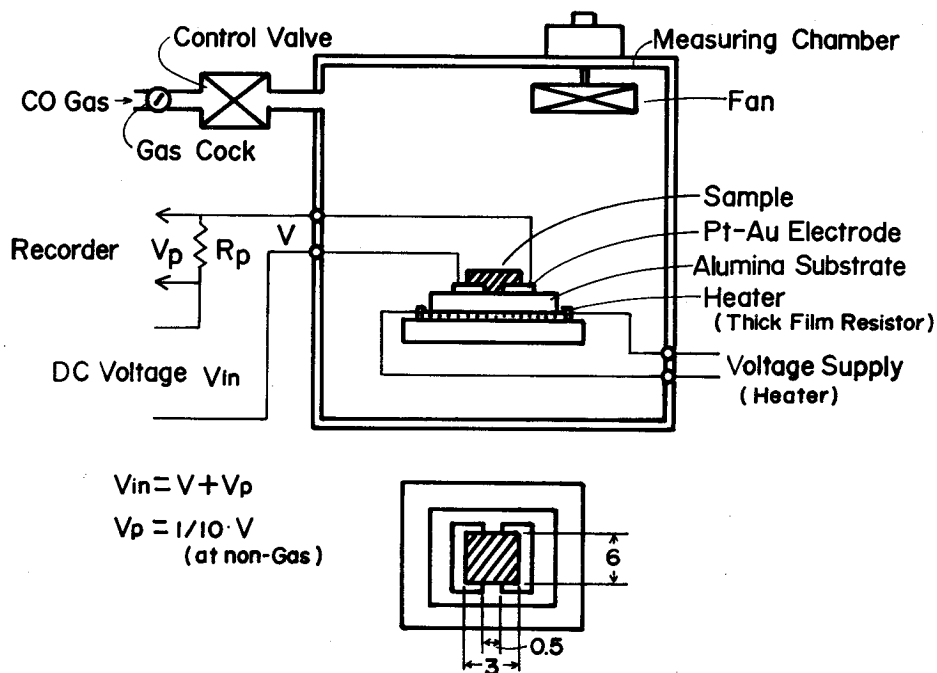


Fig. 2-1 A schematic diagram of the experimental system.

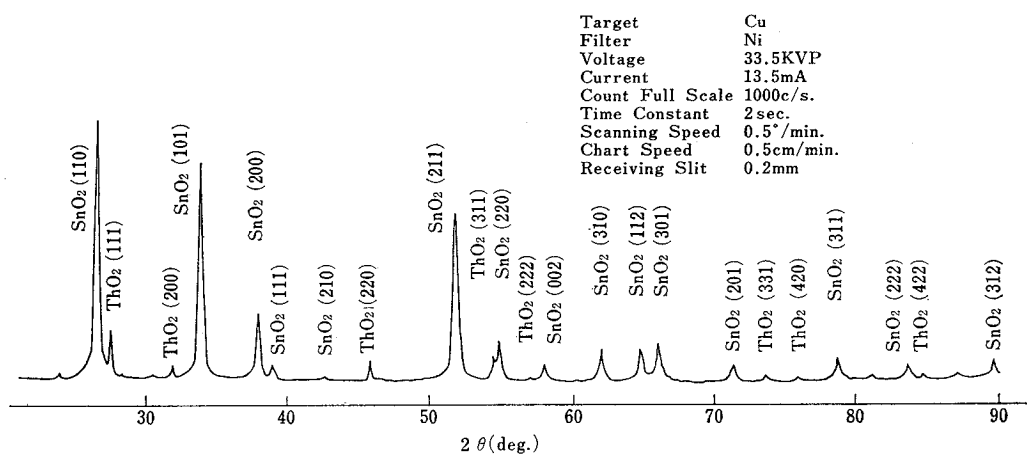


Fig. 2-2 X-ray diffractometer chart of ThO₂-doped SnO₂ powder.

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 $14 \times 10^3 \text{ cm}^3$ 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_2) 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°C 、相対湿度は 60 ~ 70 % RH 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_p) 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_2 , C_3H_8 , iso- C_4H_{10} の純度は 99.9 % 以上である。

2-3 測定結果

2-3-1 SnO_2 母体素子 ($\text{SnO}_2 + \text{PdCl}_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) のガス検出特性

SnO_2 に各 1 wt % の PdCl_2 と $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を含む母体素子のガス検出特性を調べた。被検ガスは、 H_2 , iso- C_4H_{10} , 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°C 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 V_0 は素子を空気中に置いたときの検出抵抗間の電圧 (2 V) 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。 SnO_2 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に変化し、相互のガス感度の大小が異なってくる。例えば、iso- C_4H_{10} と CO ガス感度を比較すると素子温度が低い (200°C) ととき、CO ガス感度が大きく、一方素子温度が高い場合、iso- C_4H_{10} 感度が大きくなる。他の石油系ガス、例えば、 C_3H_8 , CH_4 など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°C に、iso- C_4H_{10} ガス検出素子は、素子温度を 300°C に保つと比較的良好な結果が得られた。しかしながら、 H_2 ガスは非常に接触反応の活

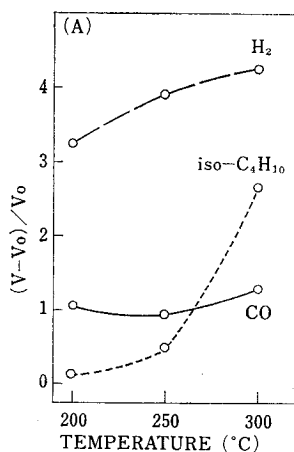


Fig. 2-3(A) Temperature dependence of the detection sensitivities of host materials.

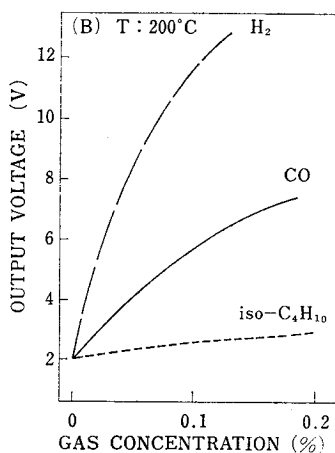


Fig. 2-3(B) Detection-voltage characteristics as a function of gas concentration.

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°C 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 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ (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 $\text{ThO}_2 - \text{SnO}_2$ 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_2 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_2 濃度と CO 、 H_2 、 C_3H_8 ガスの検出感度との関係を示す。素子温度が 250°C のとき、 CO ガス感度は ThO_2 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_2 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_2 混合量が 3 ~ 5 wt % のとき、 H_2 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°C のとき、 C_3H_8 ガス感度は低く、 ThO_2 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°C にしたとき、前記の傾向はさらにきわだったものになる。

500 ppm のガス濃度に対して、
 ThO_2 を 3 ～ 5 wt % 含有する素子は
 CO ガス感度が H_2 ガス感度より 2 倍
 大きな値を取ることが分る。

また、 C_3H_8 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 ThO_2 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。 ThO_2 を混合した素子と、混合
 しない素子の H_2 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
 を持つことが分る。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、
 ThO_2 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、 ThO_2 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 °C 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 H_2 ガ
 スの感度が ThO_2 を混合 することによ
 り完全に逆転することが分る。また

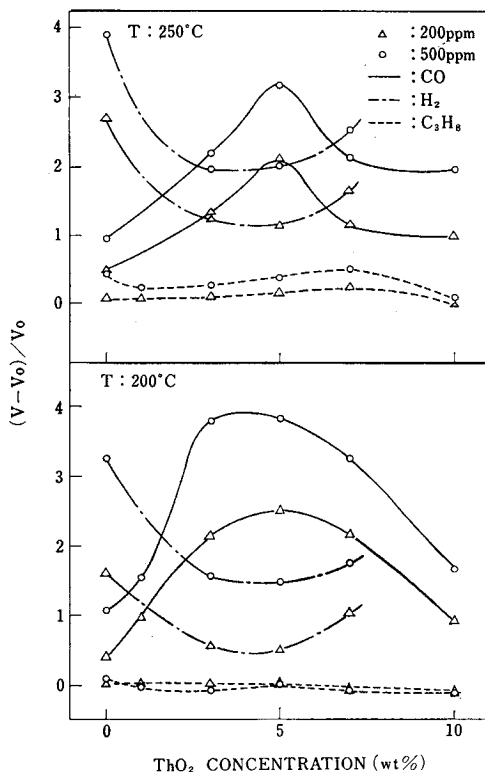


Fig. 2-4 Sensitivities of detection voltage as a function of ThO_2 concentration involved in the samples.

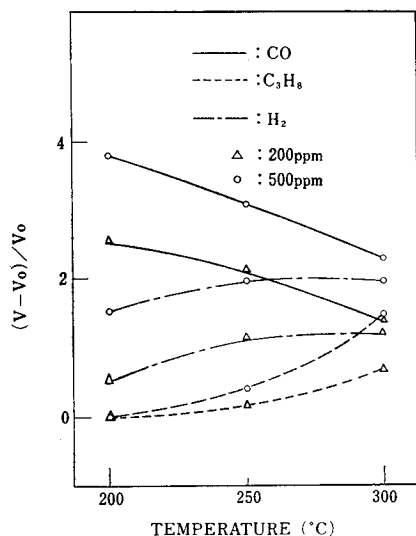


Fig. 2-5 Sensitivities of detection voltage of ThO_2 (5 wt%) - doped sample for CO , H_2 and C_3H_8 as a function of temperature.

石油系ガス (C_3H_8 , $iso-C_4H_{10}$) 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_2 を混合した素子は素子温度を $200^\circ C$ 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_2 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_2 の水和脱水反応性の効果を調べるため、 ThO_2 (5 wt %) - SnO_2 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 ThO_2 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 H_2 ガスについて行った。まず、 ThO_2 - SnO_2 母体粉末に親水性シリカを 0 ~ 35 wt % 混合し、 $400^\circ C$ で焼成した素子の CO ガス、および H_2 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

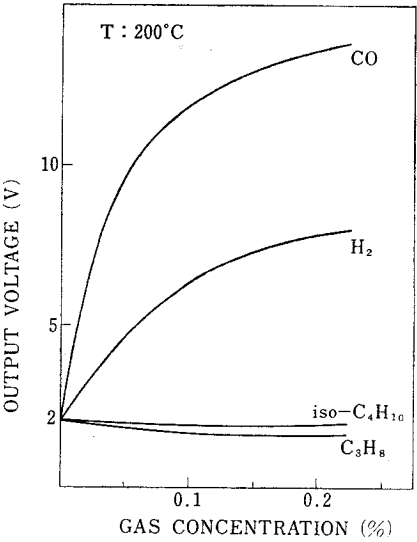


Fig. 2-6 Detection-voltage characteristics as a function of gas concentration for a 5 wt% ThO_2 -doped sample.

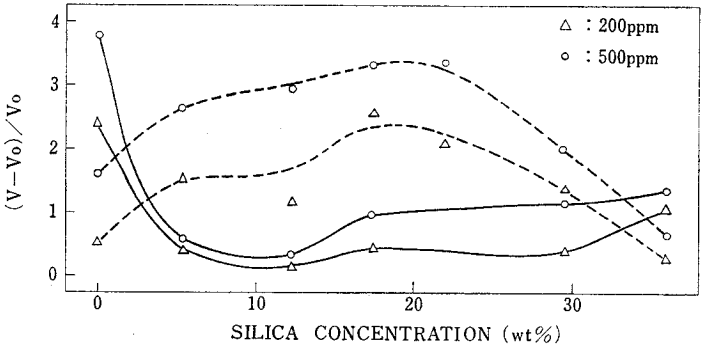


Fig. 2-7 Sensitivities of detection voltage for CO gas (solid line) and H_2 gas (dotted line) at $200^\circ C$ of sample temperature.

一定の値となることが観測された。一方， H_2 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， H_2 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 ThO_2 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_2 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

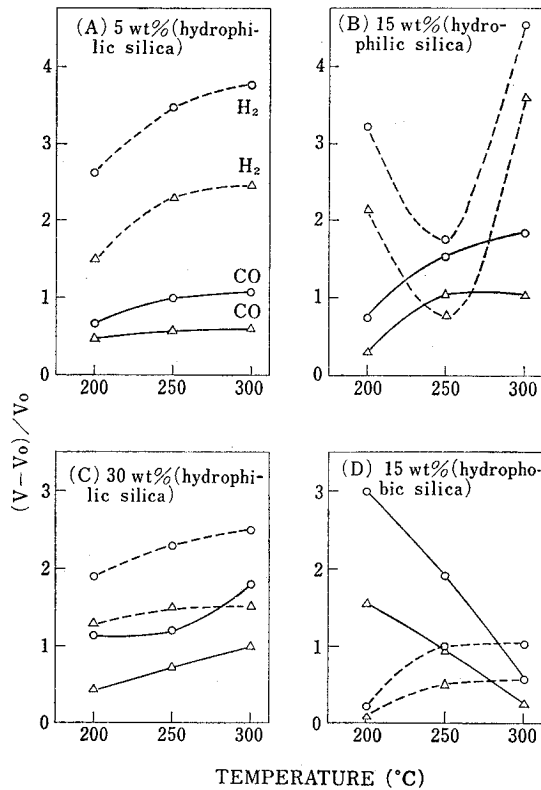


Fig. 2-8 Temperature dependence of the sensitivities of the samples having different silica concentrations. The symbols of Δ and $\circ$ indicate the gas concentrations of 200 and 500 ppm, respectively.

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

いをすることが分った。このことは、Fig. 2-3 (A) に示した ThO_2 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 H_2 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_2 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 CO_2 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 ^{12,13)}、 Cu_2O ¹⁴⁾ などと観測されている。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 ¹⁵⁾。

SnO_2 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 ¹⁶⁾。彼らは、1) $\text{Sn}-\text{CO}$ による赤外吸収帯が認められない、2) CO_2 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_2 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_2 表面に接した CO ガスは直接 Sn に吸着せず、 SnO_2 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_2 となり、近傍の酸素に吸着し、 CO_3 基を生成する。そして熱的に CO_2 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_2 表面の一部は還元される。また Fuller らは、 200°C に加熱した SnO_2 表面に CO ガスが接触すると CO_2 が生成されることを観測した ⁶⁾。

そこで SnO_2 を母体としたガス検出素子は素子温度が高いとき ($\sim 200^\circ\text{C}$)、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

るとき、酸化物半導体の表面に複合体 CO_3 基を生成することが古くから考えられていた¹⁵⁾。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 CO_3 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¹⁷⁾。しかし、 SnO_2 への CO ガスの吸着は未だ確かめられていない。そこで SnO_2 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、 SnO_2 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。 SnO_2 表面の吸着酸素は ESR を用いて調べられている。¹⁸⁾ この報告によ

ると、素子温度が高い場合 ($200 \sim 300^\circ\text{C}$) 吸着酸素は O^{2-} の吸着種が優性となる。そこで、 $\text{CO} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{e}^-$ 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 SnO_2 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。

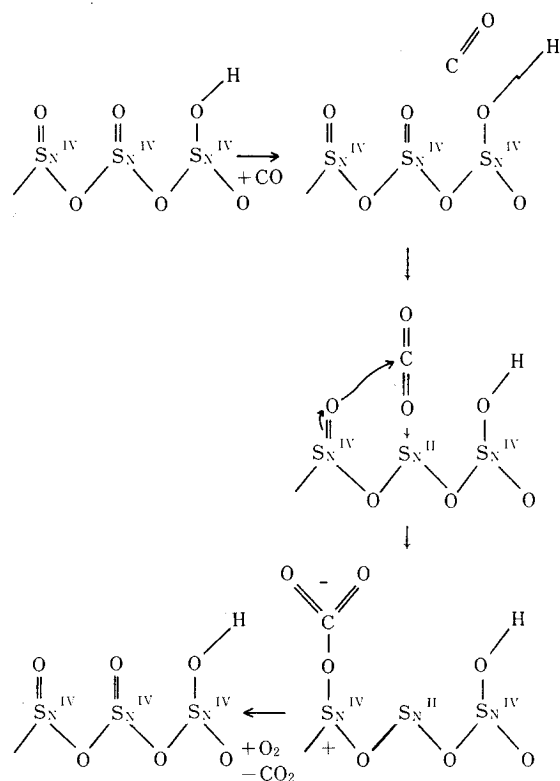


Fig. 2-9 A possible mechanism of the oxidation of CO to CO_2 on the surface of SnO_2 .

2-4-2 SnO_2 に含有する Pd , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 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_2 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_2 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⁷⁾。このことは前記反応過程と一致し、本実験でも SnO_2 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_2 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 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ に依存しないことも観測された。上記結果から、 SnO_2 に混合した添加物の中、特に ThO_2 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_2 の混合効果

ThO_2 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¹⁹⁾。例えば、 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ に加熱した ThO_2 上にアルコール等が接触すると ThO_2 により脱水されることが報告されている²⁰⁾。

そこで 2-3-3 で述べた測定結果を考え合せると、母体 SnO_2 に ThO_2 を混合した素子は、素子温度が 200°C 以上のとき、Fig. 2-10 に示したように ThO_2 上に水酸基が局在し、 SnO_2 表面は脱水されているものと思われる。

ThO_2 を 5 wt % 混合した素子はこのような表面状態となり、 SnO_2 表面の酸素の吸着サイトが増加し、高い CO ガ

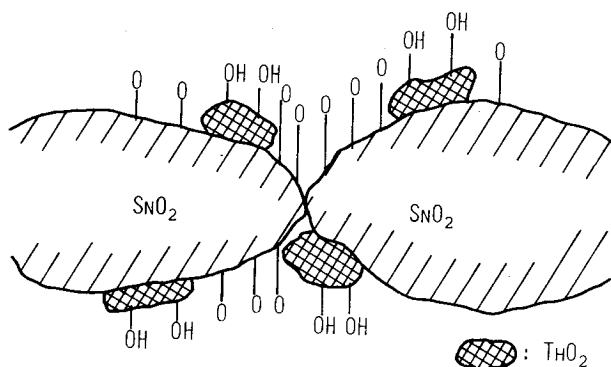


Fig. 2-10 A schematic model for the adsorption of oxygen and hydroxyl group on ThO_2 -doped SnO_2 surface.

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_2 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_2 混合量を増加すると、 CO ガスと反応する母体 SnO_2 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_2 ガス感度が低くなり、 ThO_2 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。

H_2 ガス感度の減少は H_2 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

ThO_2 - SnO_2 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_2 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のが明らかになった。

本章で用いた素子の焼成温度は 400°C 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²¹⁾。このため素子を 200°C に加熱したとき、残留水酸基が ThO_2 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_2 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_2 の脱水効果を飽和させることはない。このため ThO_2 - SnO_2 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_2 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

$\text{SnO}_2 + \text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 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_2 、 C_3H_8 、 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ 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_2 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_2 - 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_2 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。

第 3 章 $\text{ThO}_2 - \text{SnO}_2$ 母体素子の厚膜化^{3, 4)}

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^{1~5)}。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⁶⁾、2) 検出感度が雰囲気湿度に依存する⁷⁾。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⁸⁾。1) については第2章でその改善方法の一例を述べ SnO_2 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⁹⁾。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 SnO_2 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¹⁰⁾。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¹¹⁾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¹¹⁾、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¹²⁾。このシリカゾルに約 14 wt % のトリメ

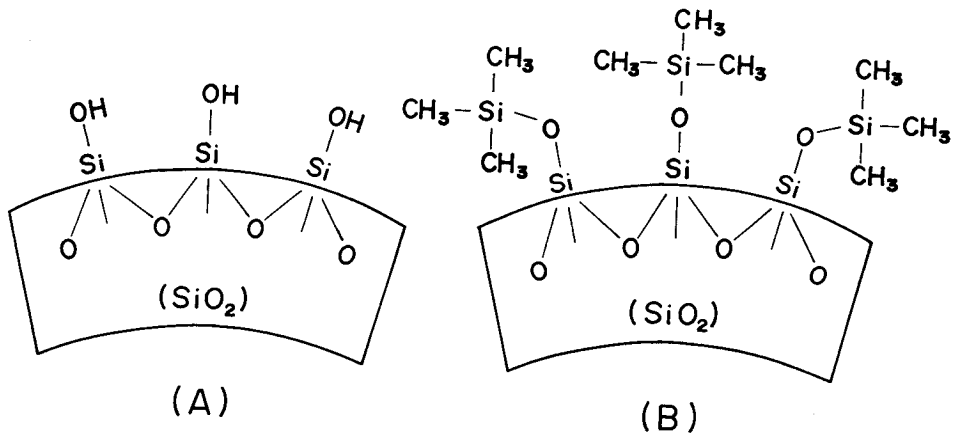


Fig. 3-1 Chemical structures of hydrophilic(A) and hydrophobic(B) silica.

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¹³⁾。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 ($\text{SnO}_2 + \text{PdCl}_2$ (1 wt %) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1 wt %)) に 5 wt % の ThO_2 を混合し、空气中 800℃ で焼成したものを用了。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-タービネオール、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。印刷後充分レペリングの後，80 °C で一昼夜乾燥した。そして 400 °C 1 時間 空气中で焼成し，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 $0.5 \times 1.5 \text{ mm}$ ，膜厚は 200μ である。素子作製に用いた SnO_2 の粒径は 50μ 以下のものを，またシリカの粒径は $20 \text{ m}\mu$ 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_2 系試料粉末を分散させた有機溶剤は β -ターピ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¹⁴⁾。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 以下の温度で有機溶剤が気化し，放出され

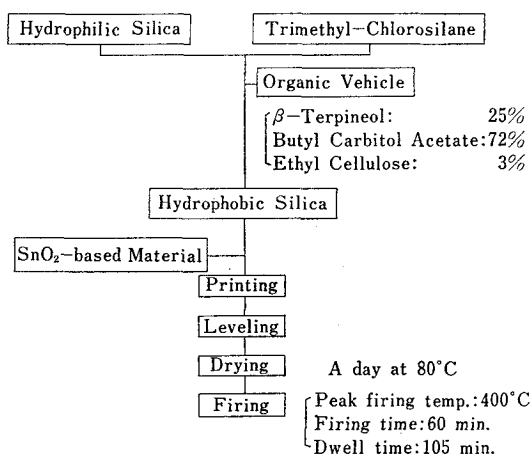


Fig. 3-2 Flow chart for the preparation of thick-film gas sensors.

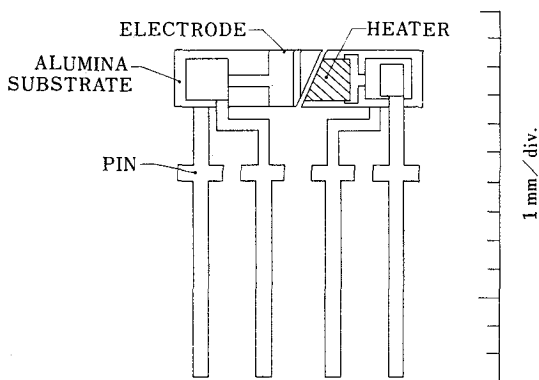


Fig. 3-3 The structure of sensors.

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°C とした¹³⁾。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^{-1} 付近の H_2O 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 $15 \times 10^5\text{ cm}^3$ 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 $7 \times 10^3\text{ cm}^3$ である。恒湿温槽の雰囲気は、それぞれ独立に $40 \sim 95\%$ RH、および $-10 \sim +40$

$^{\circ}\text{C}$ 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

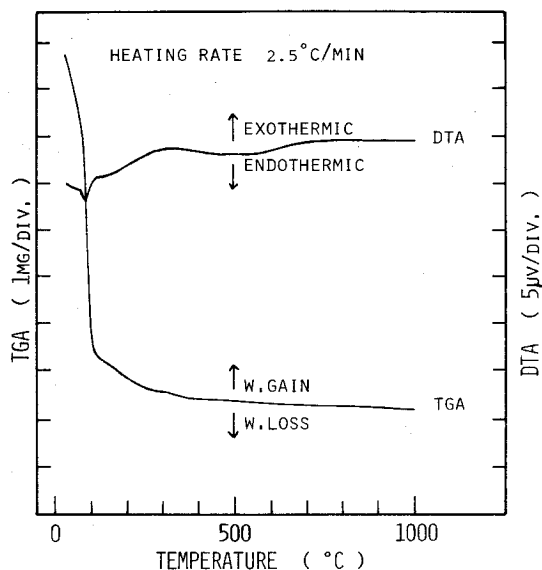


Fig. 3-4 Thermal analysis of the gas sensitive pastes.

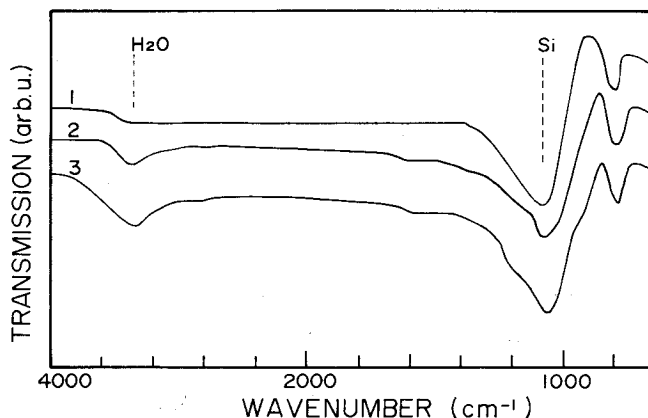


Fig. 3-5 Transmission spectra of SnO_2 based samples with hydrophobic silica(1) and hydrophilic silica (2,3). Curve 3 shows the non-calcined sample.

ルバルブ (V_c) 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、 $100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 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°C 、相対湿度が 60% RH のとき、ヒータ

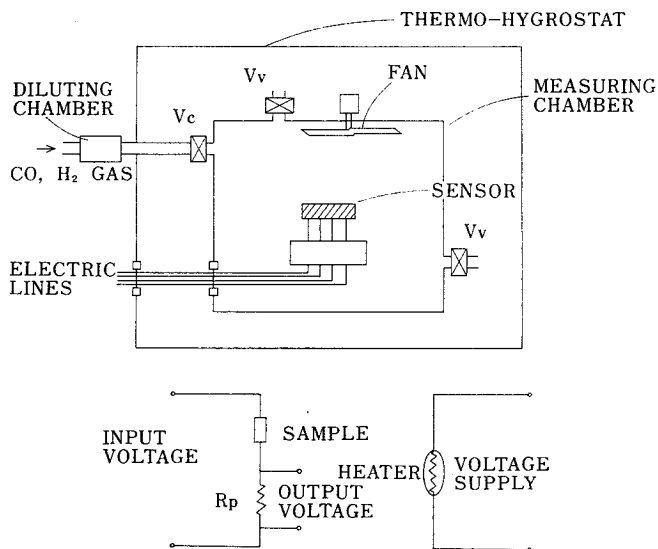


Fig. 3-6 Schematic diagram of the experimental system.

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 (R_p) 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 ThO_2 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 200μ 、素子温度は 200°C 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 ThO_2 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 ThO_2 自身の抵抗

値が非常に大きいため、あるいは SnO_2 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 D 3002-71 に基づいて行った¹⁵⁾。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° 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

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 No. 250 を用いた。このテープの接着強度は $1984 \text{ g} / 25 \text{ mm}$ 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 5 wt % 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、10 wt % 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、

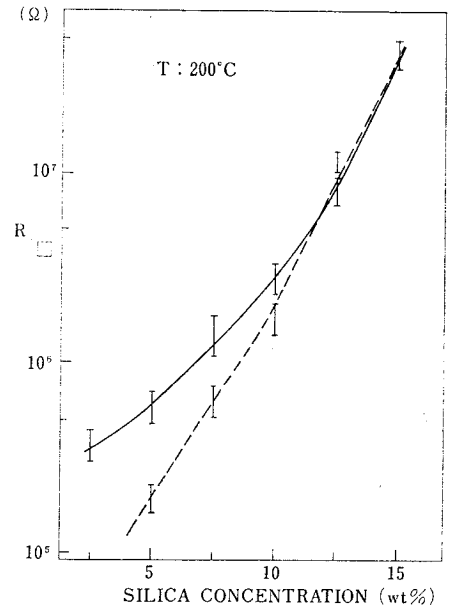


Fig. 3-7 Sheet resistivity of screen-printed samples with (solid line) and without (dotted line) ThO_2 as a function of silica concentration.

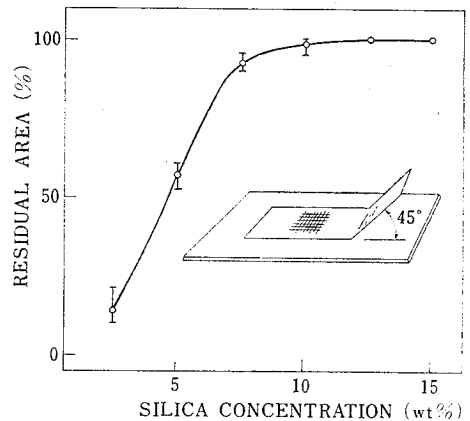


Fig. 3-8 Dependence of silica concentration on the mechanical strength.

シリカを 5 wt % 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¹⁶⁾。

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V₀(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2 wt %から増加するに伴ないCOガス感度は徐

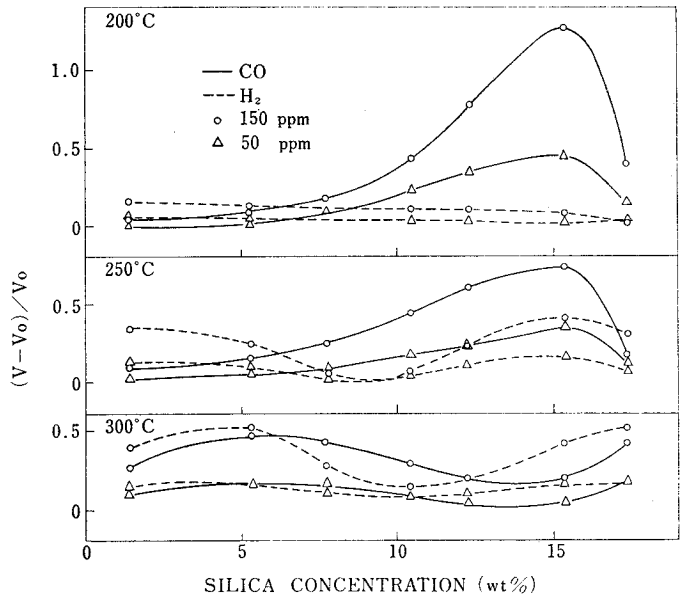


Fig. 3-9 Sensitivities of screen-printed samples with ThO₂ to CO gas and H₂ gas as a function of silica concentration at three different temperatures.

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、H₂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。

ThO₂ (5 wt%)—SnO₂ 母体試料に疎水化されたシリカ (15.4 wt%) を混合した厚膜 CO 素子は, H₂ 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

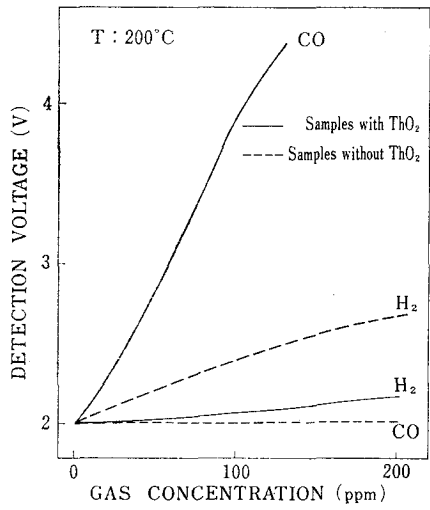


Fig. 3-10 Detection voltage characteristics as a function of gas concentration for screen-printed samples with 15.4 wt % silica.

Table 3-1 The sensitivity ratio of CO to H₂ gas detection for the CO sensors.

CO/H ₂		
Sample \ Gas concentration	50ppm	150ppm
A ⁶⁾	1.60	1.68
B ⁸⁾	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_{SH} 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

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性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すでに減少するが、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

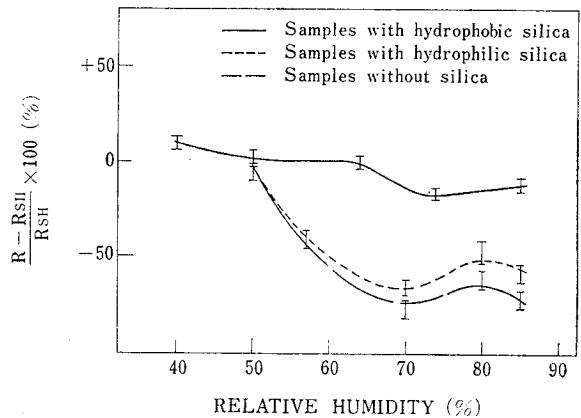


Fig. 3-11 Atmospheric humidity dependence of the resistivity of samples without ThO₂ at 25°C of ambient temperature.

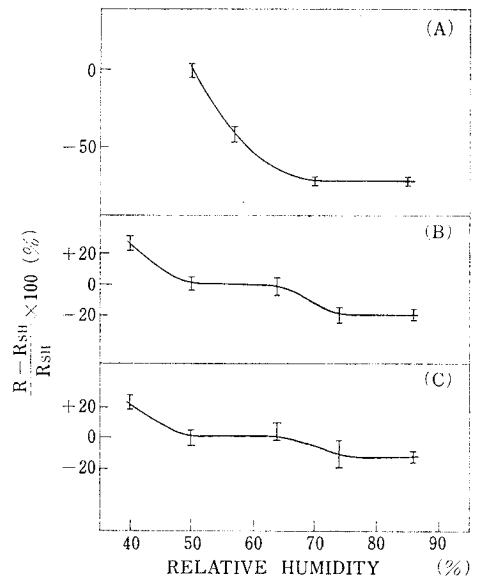


Fig. 3-12 Atmospheric humidity dependence of the resistivity of screen-printed samples with ThO₂ at 25°C of ambient temperature upon different silica concentrations; (A): 0 wt %, (B): 5 wt % and (C): 10 wt %.

に ThO_2 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_2 - SnO_2 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_2 粒子の表面に堆積されたように, Pd, MgO, ThO_2 などの添加成分が付着し, 海綿状となり多数

の小さな空孔を持つ。シリカを 2.5 wt % 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_2 - SnO_2 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_2 の分布は Sn の X 線放射エネルギー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_2 の粒子の大きさは 10 ~ 20 μ , SiO_2 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 (低融点の珪酸鉛ガラス) 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

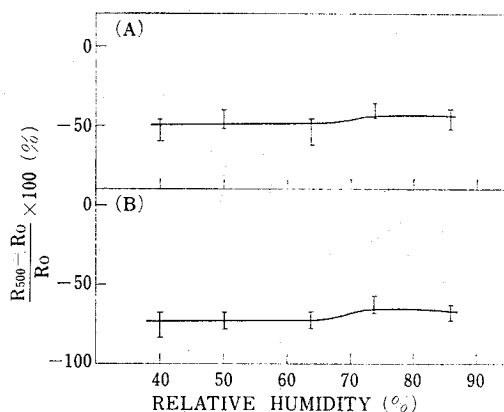
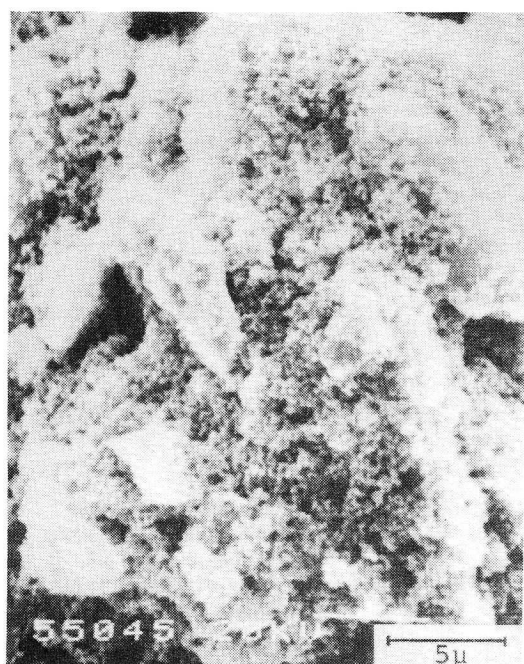
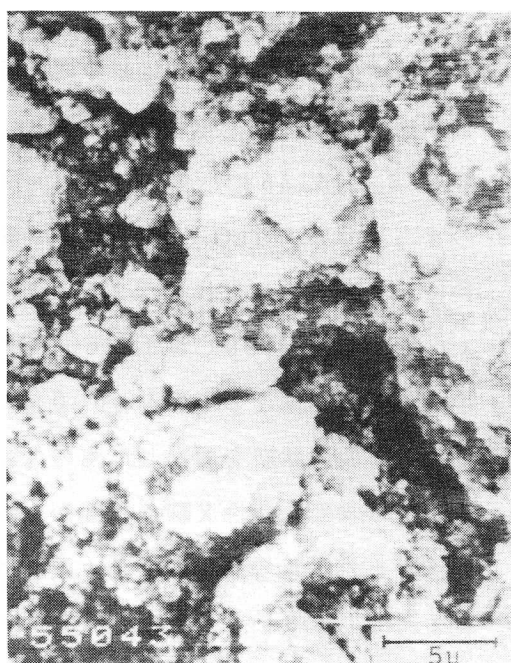


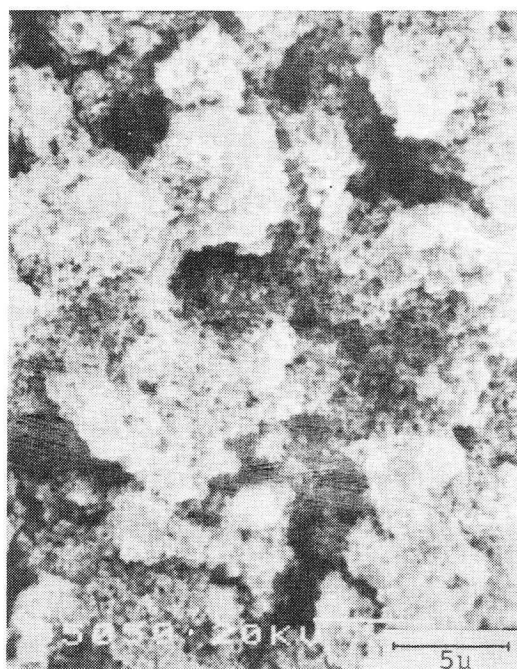
Fig. 3-13 Sensitivity of screen-printed samples with ThO_2 to CO gas at 500 ppm as a function of atmospheric humidity at 25°C of ambient temperature for different silica concentrations; (A): 5 wt % and (B): 10 wt %.



(a - 1)



(b - 1)

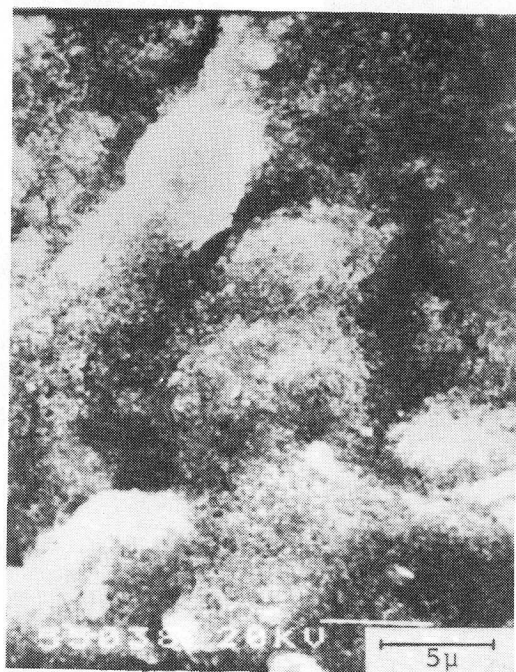


(a - 2)



(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 °C, respectively.



(c - 1)

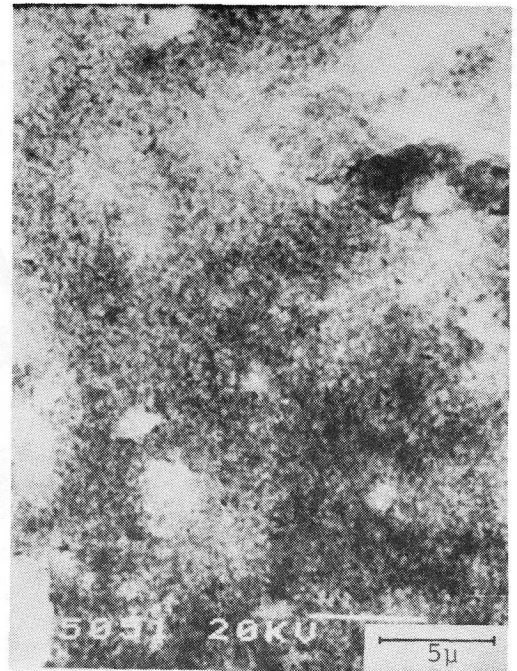


(c - 2)

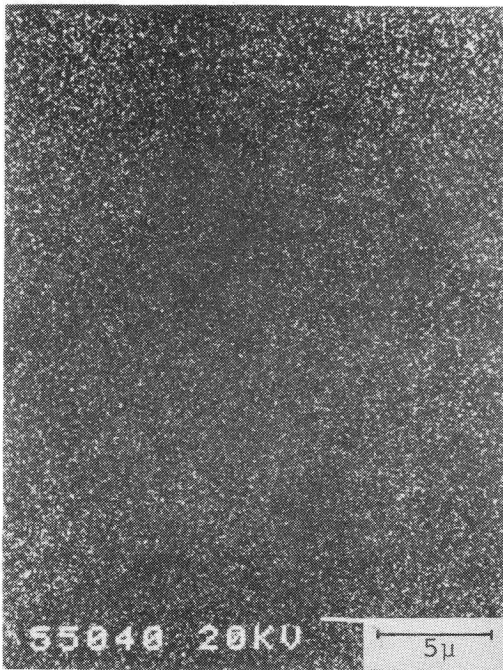
Fig. 3-14



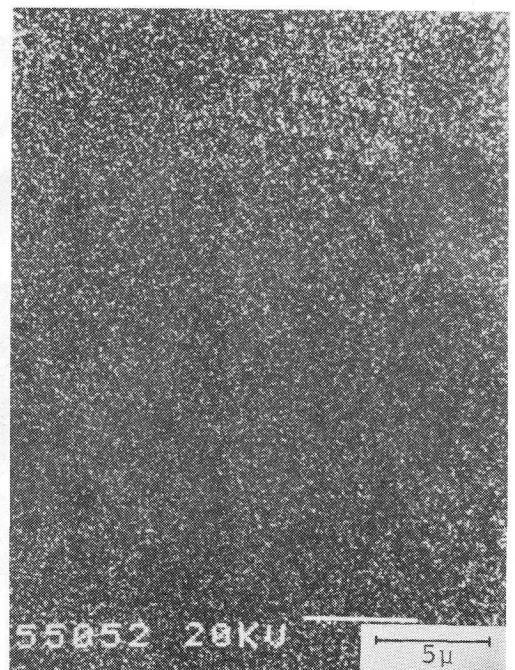
(1-a)



(1-b)



(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_2 .

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。

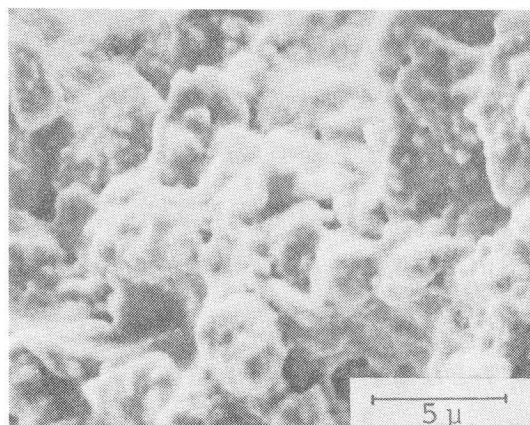
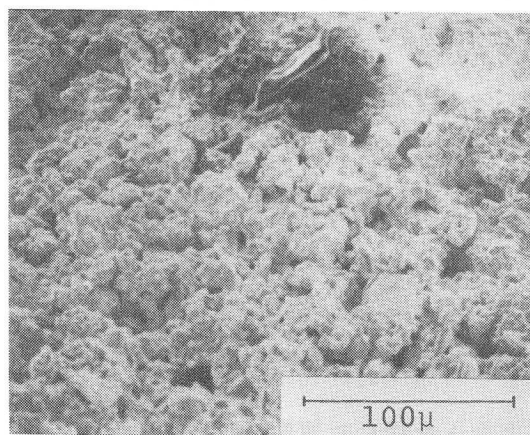


Fig. 3-16 SEM photographs of thick-film sensors incorporated with glass frits (20 wt %).

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ヴァールス力によるものと考えられる¹⁷⁾。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¹⁸⁾。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¹⁹⁾。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1μ)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。SnO₂、SiO₂の密度は、それぞれ6.95, 2.26 g/cm³である。表面層1μのSnO₂の重さは、素子形状が0.5×1.5mmであるから、 5.21×10^{-6} gである。SiO₂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^{-7} gとなる。今シリカの粒径をr(μ)とすると、表面層の粒子の数は $5.21 \times 10^{-7} / (4/3 \pi r^3 \times 2.26)$ 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、

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

となる。シリカの粒径をr=100 μm(写真から)とすると、シリカ粒子のおおう面積は $1.73 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ となる。素子表面積が $0.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 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 SnO_2 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 CO_2 となる²⁰⁾。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^{2+} が残留する。素子表面のCOガスの被覆率が小さい場合この Sn^{2+} の吸着サイトには雰囲気中から酸素および H_2O 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²¹⁾。一方、 H_2O 分子が解離吸着すると抵抗値は減少する (Fig. 3-11)。Boyleら⁷⁾は SnO_2 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CO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 H_2O 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) ガス感应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 $\text{ThO}_2 - \text{SnO}_2$ の発振現象^{5, 6, 7)}

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 CO_2 の生成量が周期的な変動をすることが知られており^{1, 2, 3)}、いくつかの理論的解析が試みられている^{4, 5, 6)}。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 SnO_2 にPdを混合した素子を用いて観測した報告がある⁷⁾。

SnO_2 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わせて測定した。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($\text{SnO}_2 + \text{PdCl}_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)、焼結CO素子(母体試料 + $\text{ThO}_2(5\text{wt}\%)$)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°C 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中の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°C としたと

き，雰囲気中の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CO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，

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，雰囲気中の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

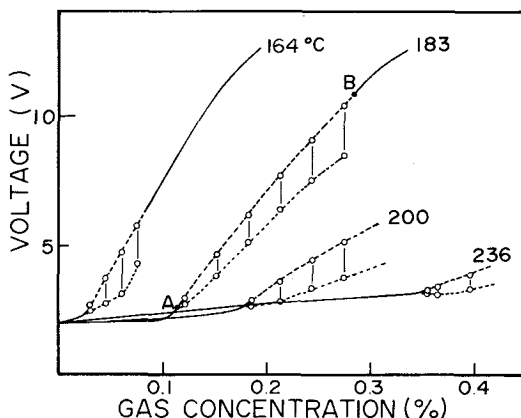


Fig. 4-1 Voltage appearing across R_p as a function of CO gas concentration at three different substrate temperatures. Dotted lines show the regions of the oscillatory state. Vertical distance between a pair of dotted lines corresponds to the amplitude of the oscillation.

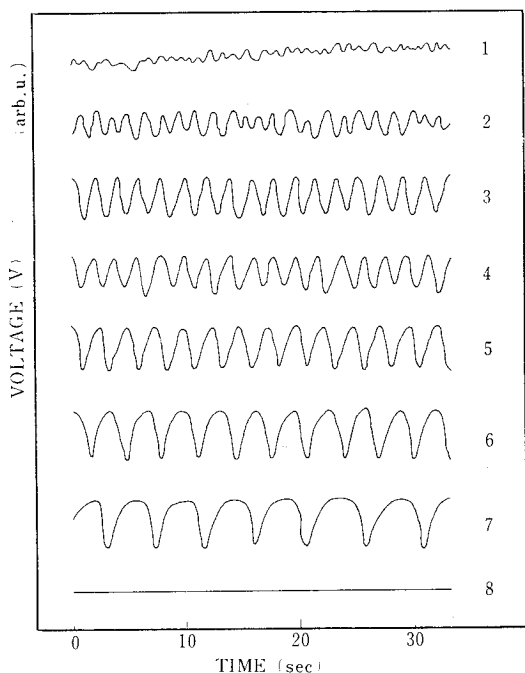


Fig. 4-2 Oscillation waveforms of a sintered $\text{ThO}_2\text{-SnO}_2$ sensor observed under various gas concentrations at 200°C .
 1: 0.058%, 2: 0.075%, 3: 0.086%,
 4: 0.098%, 5: 0.107%, 6: 0.118%,
 7: 0.128%, 8: 0.141%.

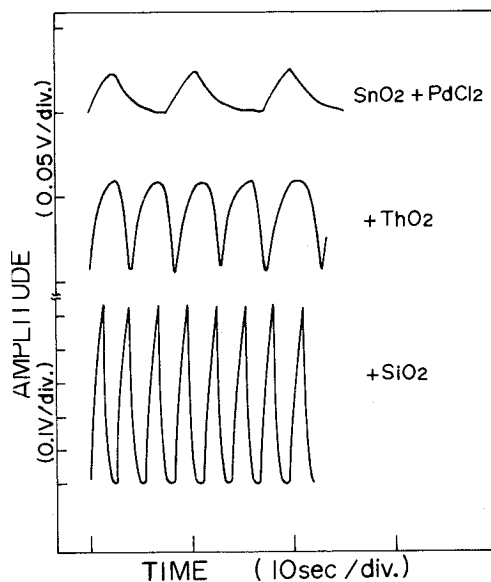


Fig. 4-3 Oscillation waveforms of SnO_2 incorporated with PdCl_2 , with PdCl_2 and ThO_2 , and with PdCl_2 , ThO_2 and hydrophobic silica.

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°C 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_2 を含有しない SnO_2 は CO ガス感度が低く、発振現象は観測されなかった。なお、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 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_2 素子に ThO_2 (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

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

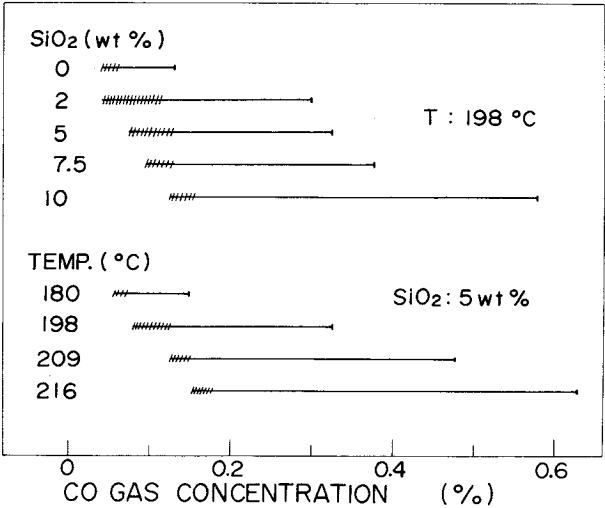


Fig. 4-4 Gas concentration regions for the stable oscillatory states. Hatched regions show the unstable oscillatory states.

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CO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5 wt %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

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CO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（ 4σ ）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

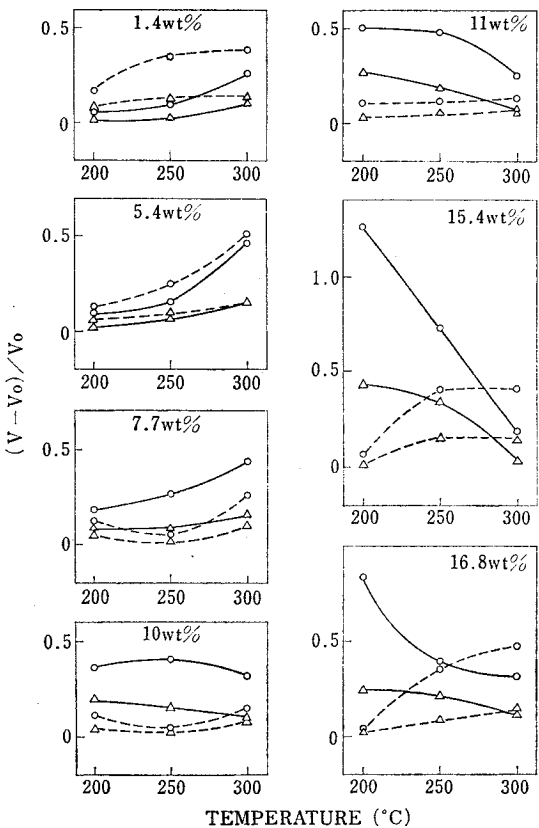


Fig. 4-5 Detection sensitivities to CO gas (solid line) and H₂ gas (dotted line) of thick-film CO sensors having various silica concentrations. △ and ○ indicate the gas concentrations of 50 and 150 ppm, respectively.

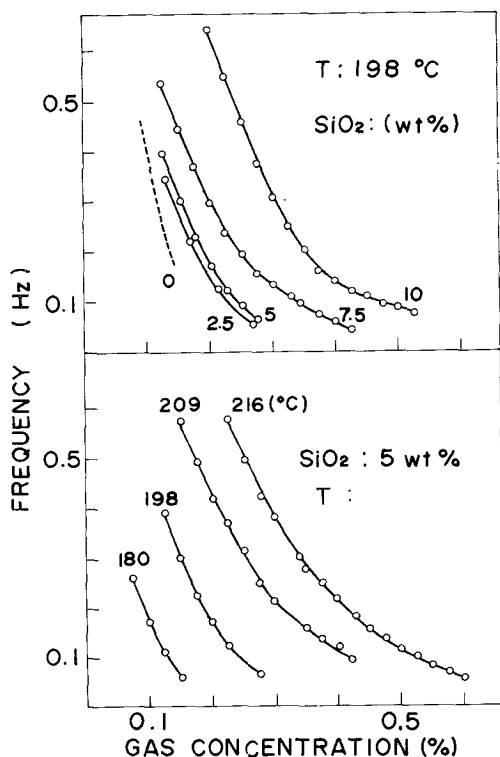


Fig. 4-6 Dependence of the oscillation frequency on the gas concentration for sensors having various silica concentrations (upper), and for a sensor with 5 wt % silica at various sensor temperatures (lower).

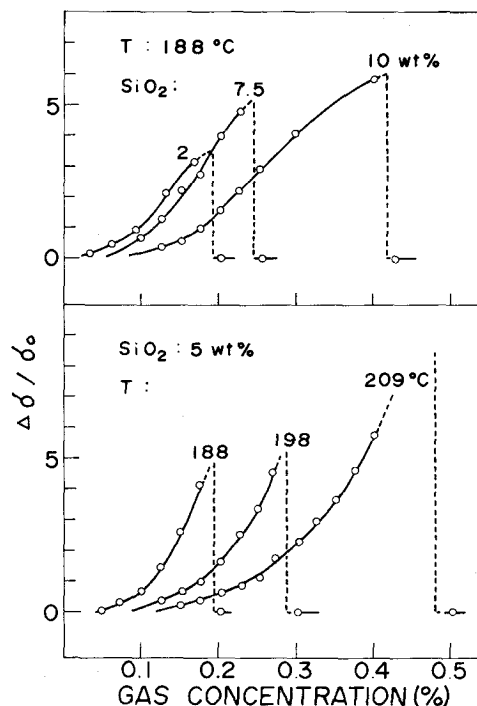


Fig. 4-7 Gas concentration dependence of the oscillation amplitude ($\Delta\sigma$) normalized by the conductance in air (σ_0) for sensors having various silica concentrations (upper), and for a sensor with 5 wt % silica at various sensor temperatures (lower).

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。 σ_0 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わせて Fig. 4-7 に示した。ガス濃度を一定にしたとき

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

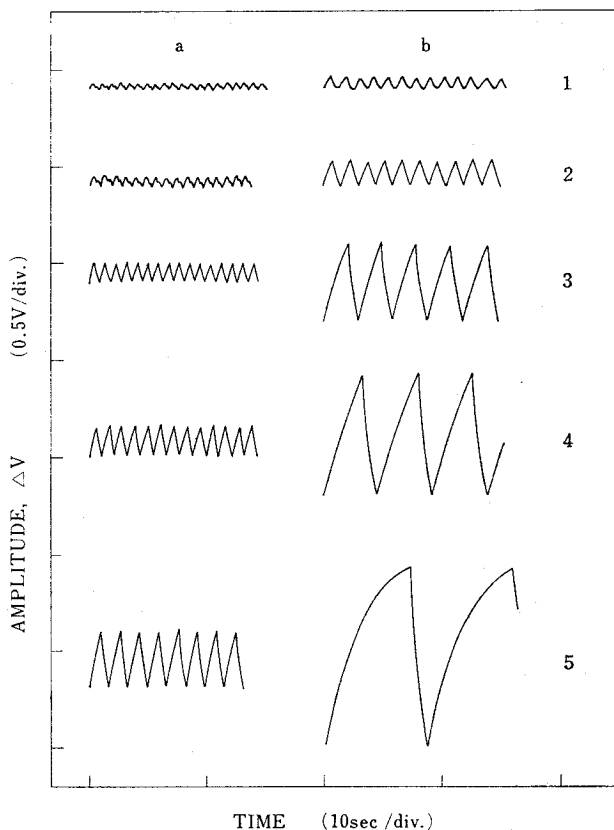


Fig. 4-8 Oscillation waveforms of thick-film CO sensors at different CO-gas concentrations; 1: 0.062 %, 2: 0.094 %, 3: 0.133 %, 4: 0.168 % and 5: 0.211 % at sample temperature of 211°C(a) and 198°C(b). Temperature and humidity in the chamber were kept at 25 °C and 60-percent RH, respectively.

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

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2 wt %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

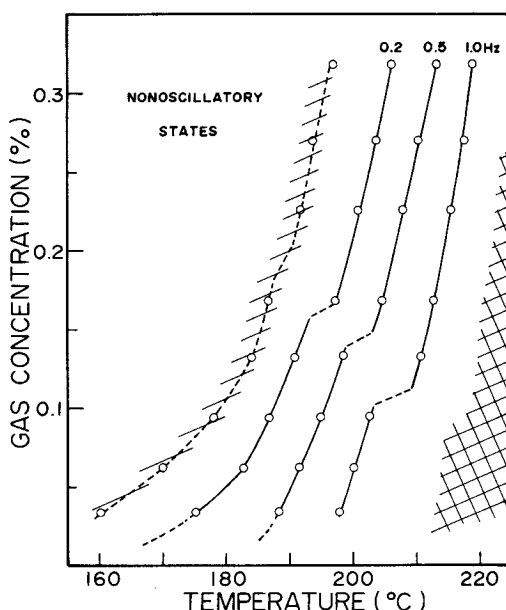


Fig. 4-9 Relations between gas concentration and the sensor temperature for several frequencies. Superposed waveforms appear in the crosshatched region.

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°C 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°C 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°C 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°C 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

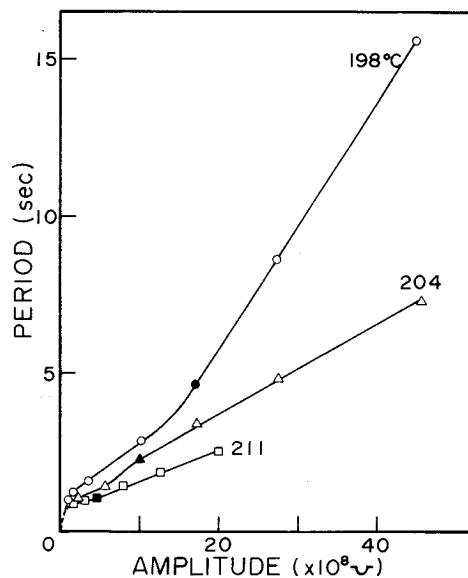


Fig. 4-10 Relations between the period and the amplitude of the oscillation at three different sensor temperatures. Closed points denote the values observed at 0.168 % of the gas concentration.

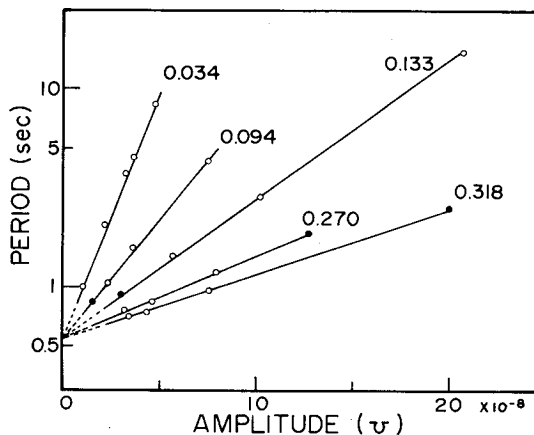


Fig. 4-11 Relations between the period and the amplitude at five different gas concentrations. Closed circles denote the values observed at 211°C.

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 2 wt % 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ー

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 Δt で区分し、
 Δt 内における平均速度 $A_1/\Delta t$,
 $(A_2 - A_1)/\Delta t$, $(A_3 - A_2)/\Delta t$
などを計算した。これはそれぞ
れ時刻 t_1 , t_2 , t_3 での 平均速度
を現わしている。そこで得られた平
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 CO
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

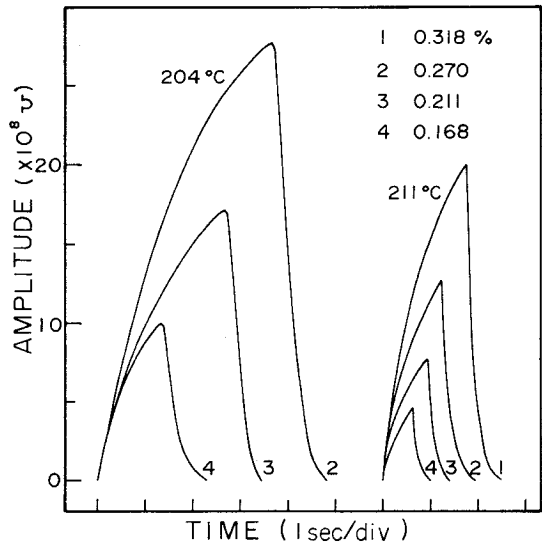


Fig.4-12 Oscillation waveforms observed in the regions where the relations between the period and the amplitude are linear.

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ーを求めることができ、この値は素子温度の低い場合 ($160 \sim 210^\circ\text{C}$) $28.7 \pm 1.2 \text{ Kcal/mol}$ 、素子温度が 210°C 以上の時 $11.4 \pm 1.9 \text{ Kcal/mol}$ となった。

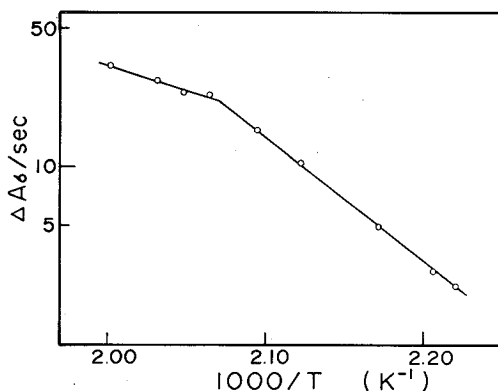


Fig.4-13 Arrhenius plot of the initial rise rate in the oscillation waveforms.

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 N_2 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 CO_2 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^{1, 2, 3, 4)}。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^{2+} 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 SnO_2 表面と反応すると CO_3 基を生成する⁸⁾。このような反応は CO ガスの不可逆吸着を生じる機構に対応する。CO₃ 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⁹⁾。しかしながら、室温では CO ガスを反応させた SnO_2 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¹⁰⁾。（ SnO_2 を 200°C 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

た、本章で観測された発振現象は SnO_2 単体では現われなかった。そこで、 SnO_2 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 SnO_2 表面に酸素を供給する作用を持つことが知られている¹¹⁾。このことから、 SnO_2 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°C 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、 SnO_2 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 CO_2 の生成量が周期的な変動を示ることが報告された¹²⁾。このような事柄から SnO_2 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 SnO_2 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 10 wt % 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 SnO_2 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 SnO_2 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

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ー反応が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激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¹³⁾。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ー

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ーを求めることができる¹⁴⁾。この関係は次式のアレニウスの式で表わされる。

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

ここで、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 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¹⁵⁾。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、 $\text{Pd}-\text{SnO}_2$ 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¹¹⁾。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、

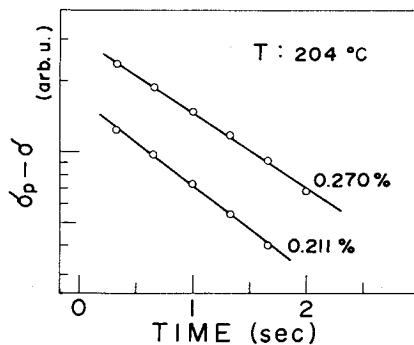


Fig. 4-14 Decay rate of the oscillation amplitude referred to the peak conductance (σ_p).

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 $\sigma_a \gg \sigma$ から

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

で表わせる。ここで、 σ_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ーを求めた。素子温度 200°C 近傍で $28.7 \pm 1.2 \text{ Kcal/mol}$ の値を得た。このようにして得た活性化エネルギーは CO ガスが SnO_2 表面に吸着しないことを考えると SnO_2 表面の酸素の反応性を示しており¹⁵⁾、 SnO_2 表面の酸素を活性系にするエネルギーと考えられる。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ー 27 Kcal/mol ¹⁶⁾ とほぼ一致した。従って、これらの値から SnO_2 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ー値は $11.4 \pm 1.9 \text{ Kcal/mol}$ 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_2 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_2 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⁸⁾

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¹⁾。(この特性を正特性と呼ぶ)。しかしながら、600℃で焼成した ThO₂-SnO₂ 系厚膜素子の抵抗値は、H₂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CO焼結素子および厚膜CO素子は、いずれもH₂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H₂ガス検出特性の振舞い、およびH₂とCO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H₂ガス吸着は、種々の形の吸着状態が存在する²⁾。

H₂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^{3,4,5)}。その多くはH₂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⁵⁾は、ZnO表面とH₂ガスとの接触による素子の抵抗値変化とH₂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H₂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H₂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⁶⁾。例えば、SnO₂表面とH₂ガスとの接触により、素子抵抗値は、1)H₂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H₂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)H₂ガスの負電荷吸着⁷⁾、2)H₂ガスが不純物中心に正電荷吸着する⁸⁾、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H₂ガス雰囲気中のSnO₂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

持つ。従って、負特性の生じる原因を前記二通りの H_2 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 $600^{\circ}C$ 、1 hr とし素子形状を $3 \times 6\text{ mm}$ 、膜厚を $2.00\text{ }\mu$ 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、 $25^{\circ}C$ 、60% RH の空気中に高純度 H_2 ガスを導入し、種々の H_2 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_2 ガス検出特性

負特性を持つ素子の H_2 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 $ThO_2 - SnO_2$ 系ペーストを印刷後 $600^{\circ}C$ 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。 V_0 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 $280^{\circ}C$ 、 $200^{\circ}C$ 、 $80^{\circ}C$ の時、空気中の種々の H_2 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

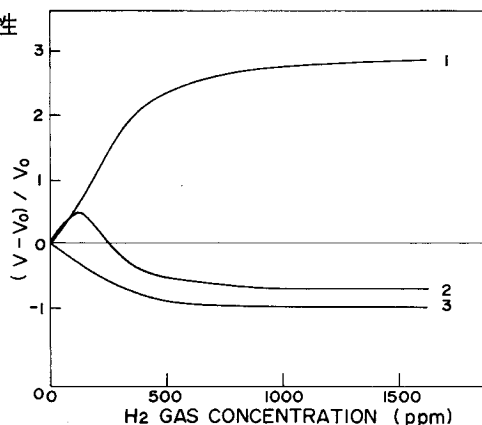


Fig.5-1 Detection sensitivities as a function of H_2 -gas concentration at different sample temperatures; curve 1: $280^{\circ}C$, curve 2: $200^{\circ}C$, and curve 3: $80^{\circ}C$. V and V_0 indicate the detection voltage appearing across the pickup resistor with and without H_2 gas, respectively. dc voltage (1.1 V) is applied across the circuits, and V_0 is adjusted to 0.1 V before the contact with H_2 gas.

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

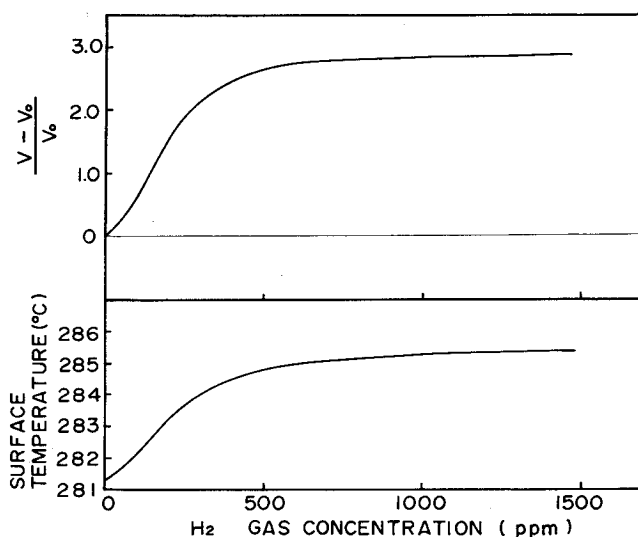


Fig.5-2 Detection sensitivity and change in the surface temperature as a function of H_2 -gas concentration at about 280℃.

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。 H_2 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

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 H_2 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

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_2 , 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 $150^\circ C$ とした。この温度では $200^\circ C$ 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,

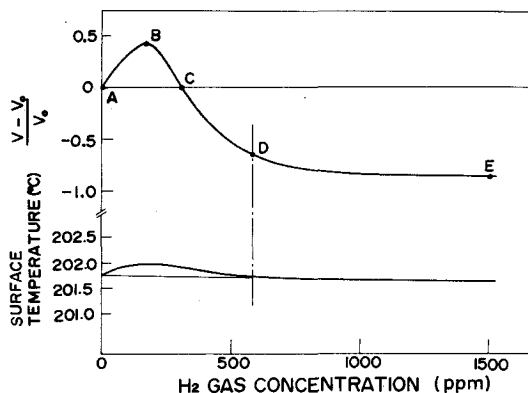


Fig.5-3 Detection sensitivity and change in the surface temperature as a function of H_2 -gas concentration at about $200^\circ C$.

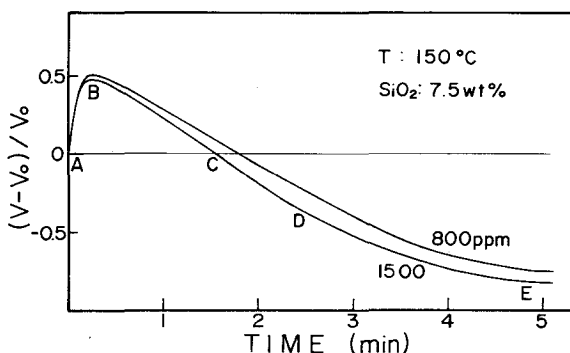


Fig.5-4 Change in the sensitivities of SnO_2 based thick-film sensors with time in the presence of H_2 gas.

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 H_2 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、 H_2 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_2 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 $150^\circ C$ である。図中 1 の特性は、 H_2 ガス濃度が低く、 H_2 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_2 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_2 ガス

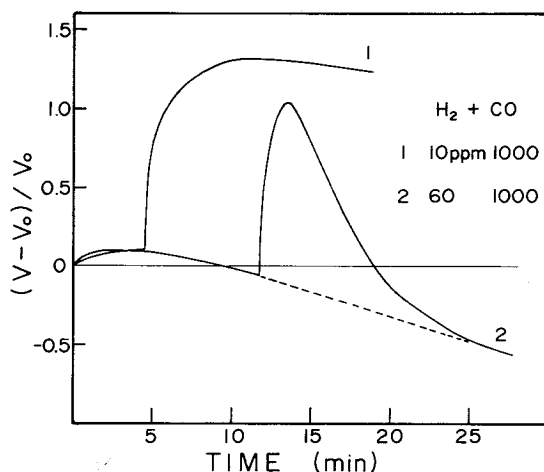


Fig.5-5 Sensitivity changes with time in thick-film sensors with 4 wt % silica caused by the addition of CO gas to H_2 gas at $150^\circ C$.

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_2 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、H₂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4 wt %，7.5 wt %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4 wt %含有する素子ではこのピーク値の大きさはH₂ガス単独の場合 (Fig. 5 - 5, 6) と変わらない。このことから

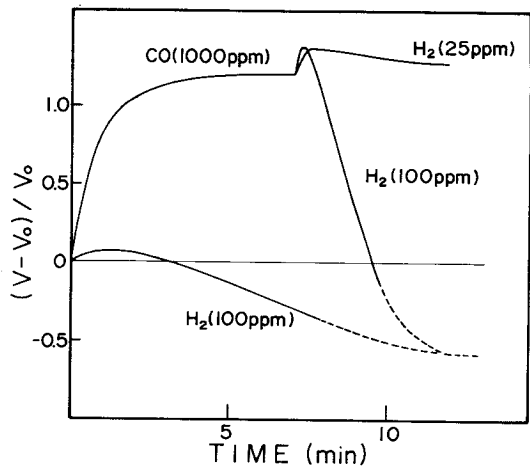


Fig.5-6 Sensitivity changes with time in thick-film sensors with 4 wt % silica caused by the addition of H₂ gas to CO gas .

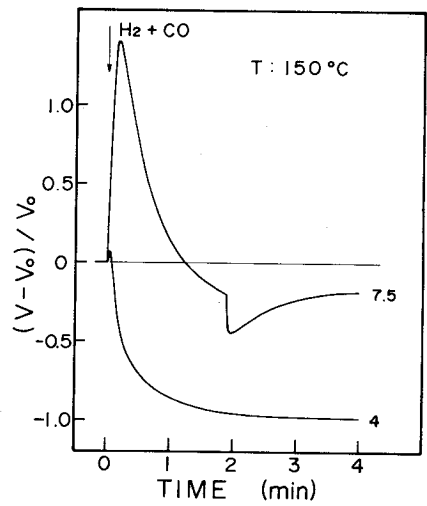


Fig.5-7 Sensitivity changes with time in thick-film sensors of 4 wt % and 7.5 wt % silica contents caused by a mixture of CO and H₂ gases (1100 ppm).

この素子は、 H_2 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ピーク値の大きさは 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 H_2 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 $170^\circ C$ 以上になると観測されなくなる。

以上の測定結果から、 H_2 ガスの検出が負特性となる素子は、 H_2 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 4 wt % 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 7.5 wt % の素子)などが明らかになった。しかし、 H_2 ガスが低濃度の場合、 H_2 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_2 、 CO 各ガスの検出感度が重畳したものになる。

5-2-3 H_2 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 $300^\circ C$ 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 ($0.29^\circ C/sec$) で $70^\circ C$ から $240^\circ C$ 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

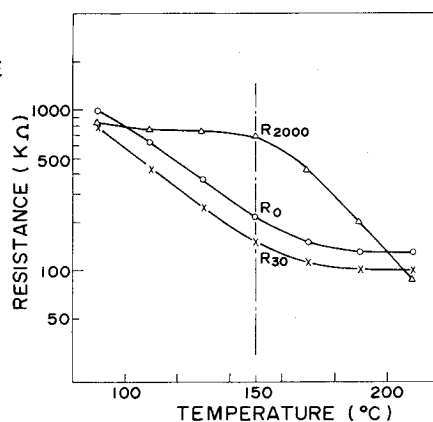


Fig.5-8 Temperature dependence of the sample resistance at various H_2 -gas concentrations; $\circ$: 0 ppm, $\times$: 30 ppm, and $\triangle$: 2000 ppm.

び 2000 ppm の場合である。素子温度が $100 \sim 200^\circ C$ 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 $150^\circ C$ 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、

220 K Ω から150 K Ω 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 K Ω 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⁹⁾、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¹⁰⁾。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¹¹⁾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H₂O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⁺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_2 ガス検出特性は素子温度により異なる振舞いを見出した。この素子の H_2 ガス感度は、1) 素子温度が 250°C 以上の時正の値である、2) 素子温度が $240^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の場合、 H_2 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°C 以下のとき、ガス濃度によらず負の値となる。さらに H_2 ガスと CO ガスとが共存する雰囲気中では、 H_2 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_2 ガスと CO ガスの感度値が重畳したものとなる。しかし、 H_2 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_2 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_2 系素子の抵抗 — 温度特性⁹⁾

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 ThO_2 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¹⁾。そしてその表面は多くの空孔や接触粒界面を持つ²⁾。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_2 あるいは C_3H_8 ガスを含む空気中で SnO_2 、 $\text{Pd} - \text{SnO}_2$ 母体素子、および ThO_2 を含有した CO 素子を用いて、 $100^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 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、活性化エネルギーを計算し、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_2 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_2 (5 wt %) — SnO_2 系焼結素子を用いた。素子の焼成温度は 800°C 、1 hr である。この CO 焼結素子との特性比較のため SnO_2 系母体素子 ($\text{SnO}_2 + 1 \text{ wt } \% \text{ PdCl}_2 + 1 \text{ wt } \% \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$) と Sb_2O_3 (1 wt %) — SnO_2 素子の特性も合せて測定した。焼成温度はいずれも 800°C 、1 hr 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 $1 \sim 1.5 \text{ V}$ で行った。測定に先立ち、 H_2 、 CO 、 C_3H_8 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°C 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°C まで降下した。

測定は主として約 $1 \sim 5^{\circ}\text{C} / \text{sec}$ の昇温速度で、素子温度を 100°C から 320°C に、 320°C に達した後、 100°C まで $0.73^{\circ}\text{C} / \text{sec}$ 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 $\text{ThO}_2 - (\text{Pd} - \text{SnO}_2)$, $\text{Pd} - \text{SnO}_2$ 焼結素子の特性

まず空気中で $\text{ThO}_2 - \text{SnO}_2$ 系素子 (焼結 CO 素子) の電流 — 温度特性を測定した。雰囲気条件は約 25°C , および 60 ~ 70 % RH である。回路に直列に接続した保護抵抗は $1\text{K}\Omega$, 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°C 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°C 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°C から降温する。降温時の伝導度は約 210°C 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、高温側に移行する。このピーク値は、 400°C から昇温した場合にも 410°C で観測される。一方、降温時の伝導度のピ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

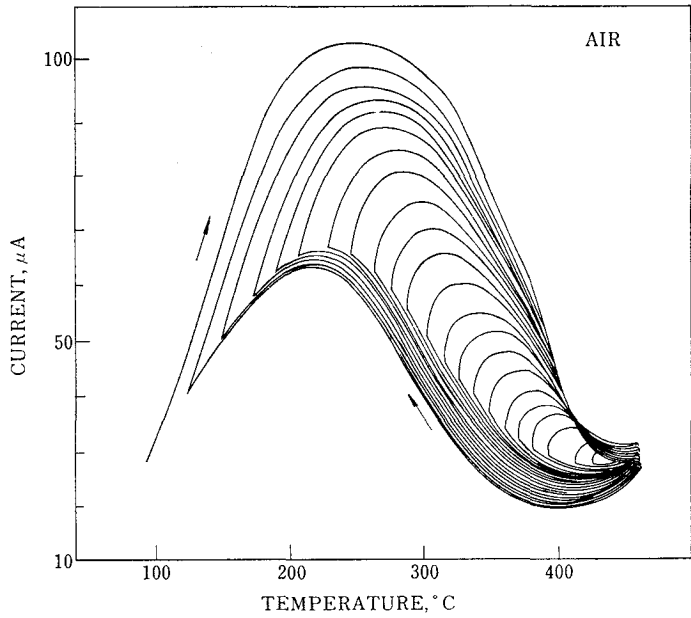


Fig.6-1 Temperature dependence of the current through the sensor of ThO_2 -doped host materials for various initial sensor temperatures.
The heating rate is $5^{\circ}\text{C} / \text{sec}$.

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 ThO_2 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 $0.7^\circ\text{C}/\text{sec}$ 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

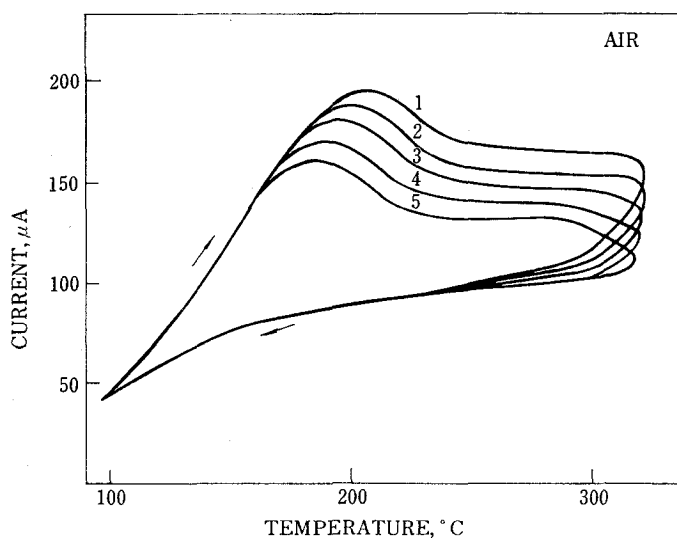


Fig.6-2 Changes in the current which flows through the sensor of ThO_2 -doped host materials with sensor temperature at different heating rates. 1: 4.82, 2: 3.92, 3: 3.05, 4: 1.86, 5: 1.13 ($^\circ\text{C}/\text{sec}$).

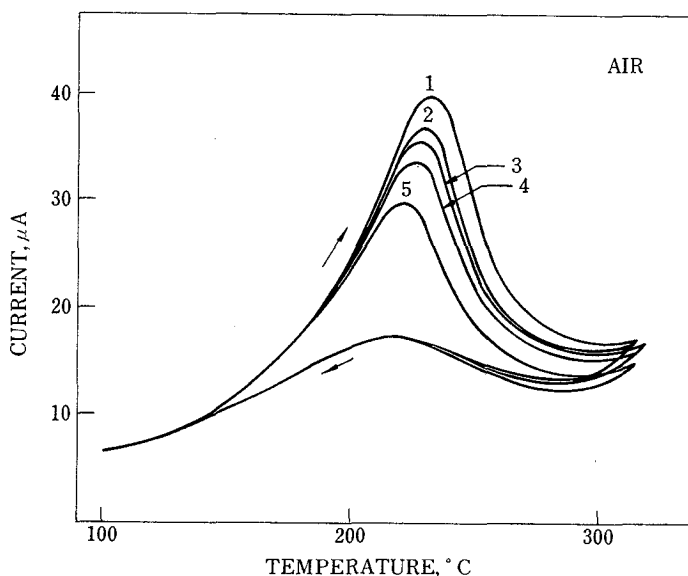


Fig.6-3 Changes in the current through the host materials with temperature at different heating rates. 1: 4.17, 2: 4.00, 3: 3.15, 4: 2.22, 5: 1.54 ($^\circ\text{C}/\text{sec}$).

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 $\text{ThO}_2 - (\text{Pd} - \text{SnO}_2)$, $\text{Pd} - \text{SnO}_2$, $\text{Sb} - \text{SnO}_2$ 焼結素子の特性

各種還元性ガスを含む空気中で、電流-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、 $\text{Sb} - \text{SnO}_2$ 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 H_2 ガス雰囲気中のとき、昇温および降温時の曲線は、 220°C 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°C 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、 C_3H_8 ガス 雰囲気中

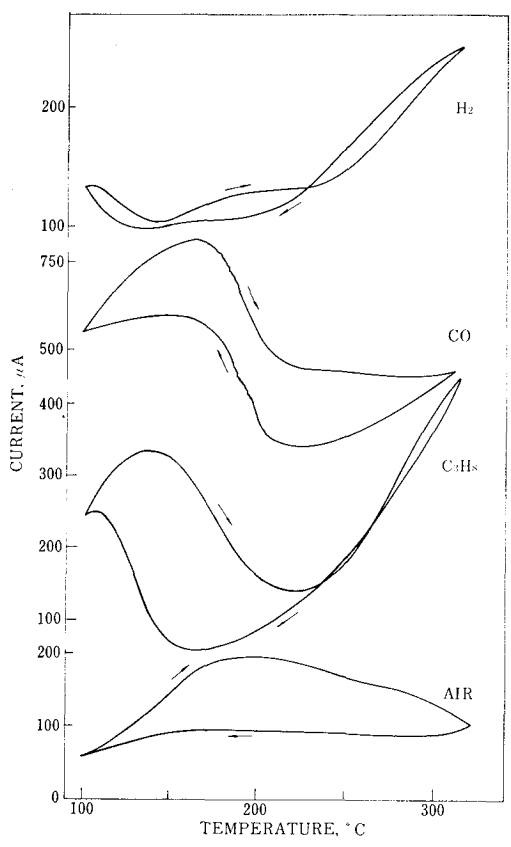


Fig.6-4 Change in the current through the sensor of ThO_2 -doped host materials with temperature in various atmospheres. Each gas concentration is 0.32 % in air and the heating rate is $1^\circ\text{C}/\text{sec}$.

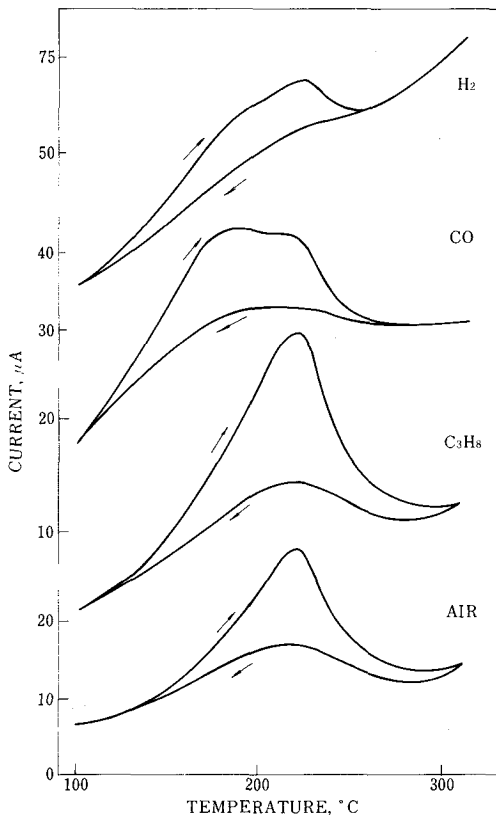


Fig.6-5 Changes in the current through the sensor of host materials with temperature in various atmospheres. Each gas concentration is 0.32% in air and the heating rate is 1°C/sec.

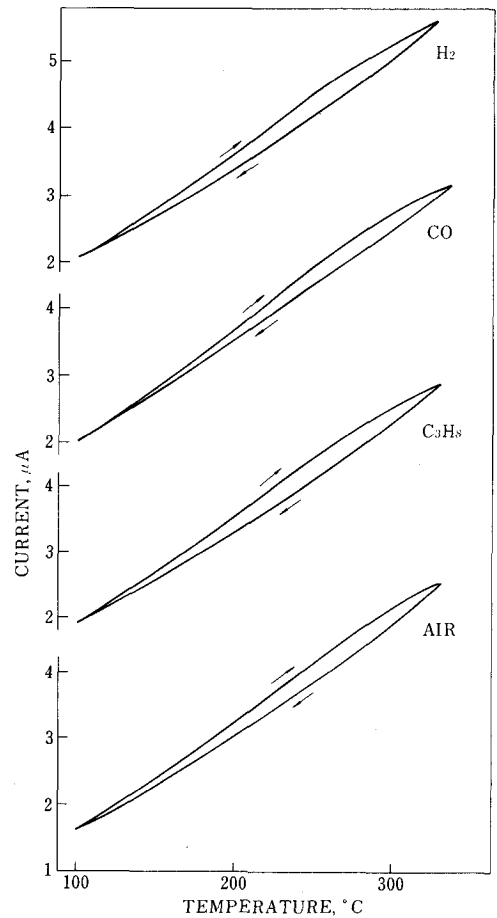


Fig.6-6 Changes in the current through the sensor of Sb-doped SnO₂ with temperature in various atmospheres. Each gas concentration is 0.32% in air and the heating rate is 1°C/sec.

でも現われた。この素子をCOガスを含む空气中で素子温度を1°C/secの一定速度で昇温すると図にみられるように約170°C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

が観測される素子温度域は $180^{\circ}\text{C} \sim 195^{\circ}\text{C}$ である。素子温度が 200°C 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°C から素子温度の降温に伴ない約 220°C 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 $200^{\circ}\text{C} \sim 195^{\circ}\text{C}$ の温度域で観測される。 170°C 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、CO ガス雰囲気中で Z 形の電流 - 温度特性を現わす。

次に C_3H_8 雰囲気中の特性を調べた。 C_3H_8 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 ($\sim 190^{\circ}\text{C}$) 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°C 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 ThO_2 を混合した CO 焼結素子は雰囲気中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 ThO_2 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°C 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 H_2 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、 SnO_2 に Sb_2O_5 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

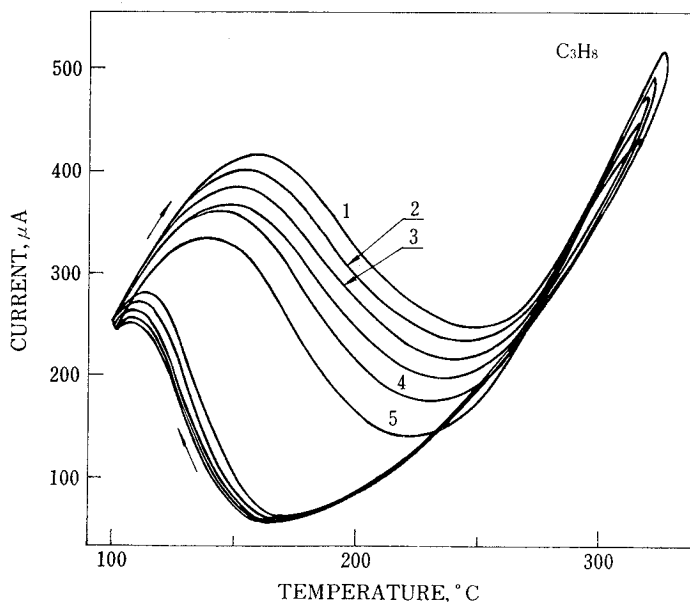


Fig. 6-7 Characteristics of flow current through the sensor of ThO_2 -doped host materials vs sensor temperature at 0.32% of C_3H_8 gas concentration for different heating rates. 1: 5.26, 2: 3.17, 3: 2.35, 4: 1.61, 5: 0.82 ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$).

ことが観測された。

Fig.6-4, 5 にみられるように C_3H_8 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-温度特性は唯一のピーク値からなる。そこでエネルギー的解析を試みるため種々の昇温速度で C_3H_8 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。

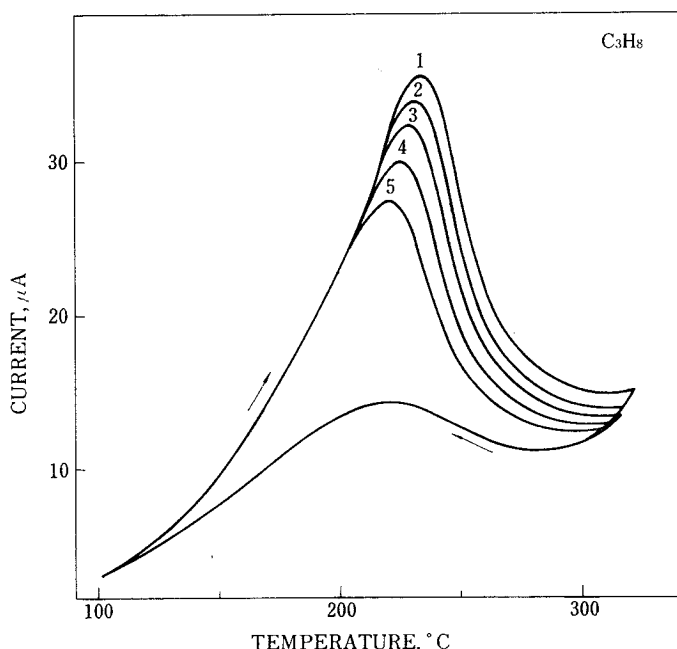


Fig.6-8 Characteristics of flow current through the sensor of host materials vs sensor temperature at 0.32% of C_3H_8 gas concentration for different heating rates. 1: 4.40, 2: 3.67, 3: 2.74, 4: 1.54, 5: 1.19 ($^{\circ}C/sec$).

6-2-3 昇温速度(β)とピーク値の現われる温度 (T_m) 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_3H_8 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 T_m および β の値を用いて $T_m^2 / \beta - 1 / T_m$ の関係を Fig.6-9, 10 に示す。図にみられるように $\ln(T_m^2 / \beta)$ と $1 / T_m$ 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ーが求められる。母体素子のその値は空気中および C_3H_8 ガスを含む空気中で, いずれも 2.00 eV となった。 CO 焼結素子の場合には空気中の測定結果から 1.17 eV, C_3H_8 雰囲気中では 1.46

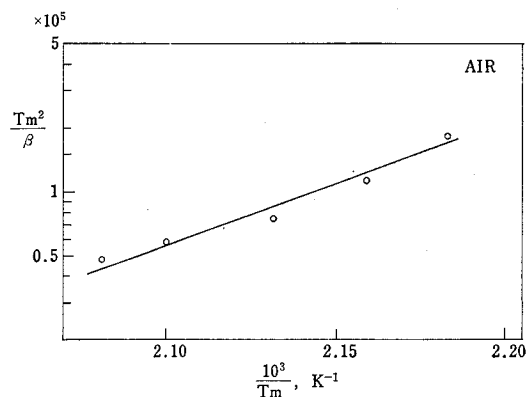
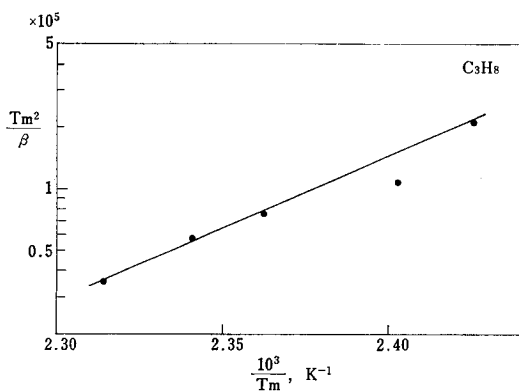


Fig.6-9 The plot of T_m^2/β vs $1/T_m$ for the sensor of ThO_2 -doped host materials.

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气中で測定した結果を

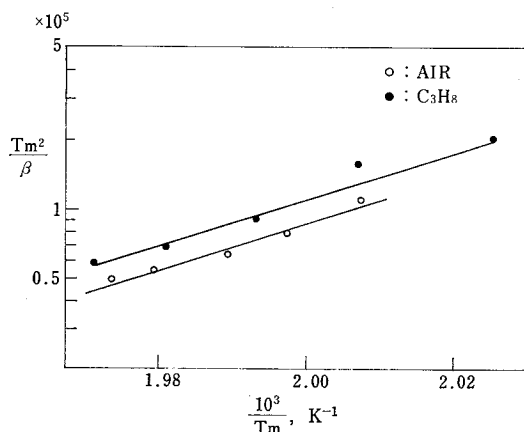


Fig.6-10 The plot of T_m^2/β vs $1/T_m$ for the sensor of host materials.

Fig.6-11に示す。3400 cm^{-1} 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-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ー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³⁾。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、 SnO_2 上にCOガスが直接吸着しない⁴⁾、あるいは、 H_2 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⁵⁾、などの現象を現わした。一方、100~300℃に加熱された SnO_2 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⁶⁾。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。

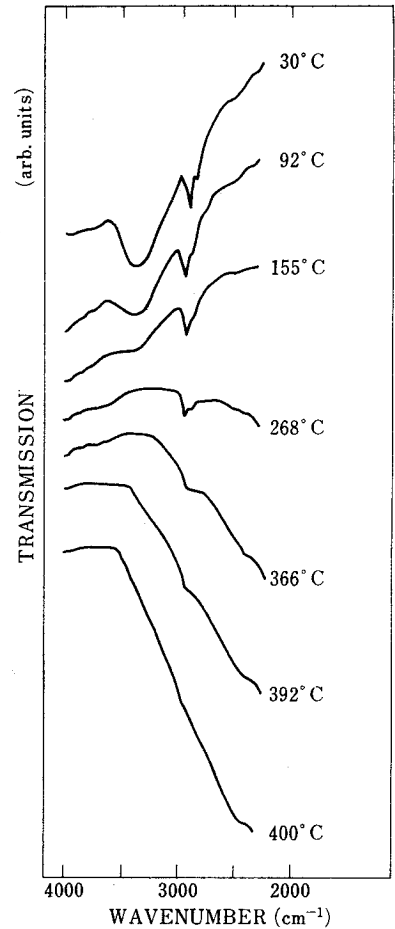


Fig. 6-11 Transmission spectra of ThO_2 -doped host materials for various sensor temperatures.

Fig. 6-12 にみられるように SnO_2 表面に中性の酸素分子 O_2 が吸着すると SnO_2 の伝導電子は、 O_2 へ移行し負イオン O^{2-} 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ー値になるため、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る⁷⁾。この状態で SnO_2 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

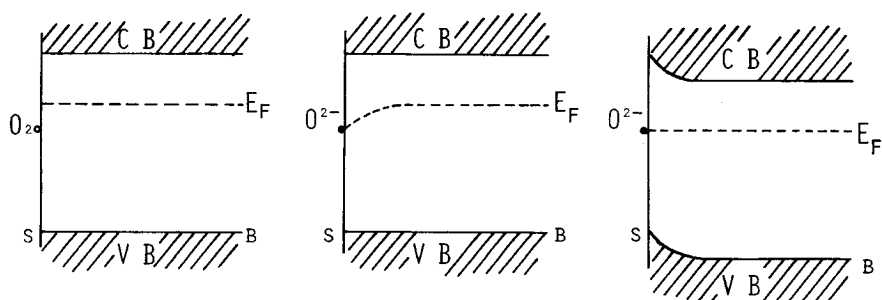


Fig.6-12 Formation of the potential barrier at the surface by the adsorption of O_2 .

CO_x 基が生成され、熱的に CO_2 として脱離することが認められている^{4,8)}。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

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

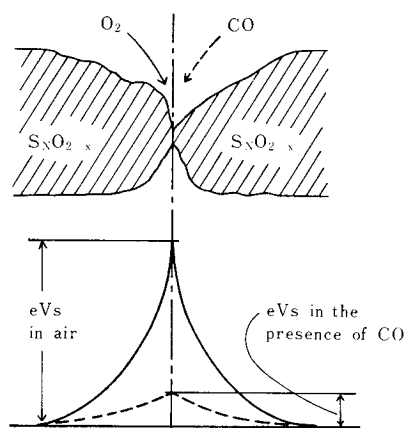


Fig.6-13 A model of the potential barrier at the intergrain boundary.

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°C 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°C 以上でも残留していることが観測されている⁹⁾)。空气中で 100°C から昇温したときの CO 焼結素子の抵抗-温度特性では約 200°C の温度域に伝導度のピーク値が現われることが観測された。しかし、このピークと同じ機構によると思われる構造が 400°C から昇温した場合に、 410°C に現われた。また CO ガス雰囲気中 170°C から 200°C 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°C 以上の温度領域で観測された CO 焼結素子の伝導度のピーク値は、個々の粒子の温度上昇に伴ない伝導電子の増加と SnO_2 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 SnO_2 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°C 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 $1\text{ wt}\%$ 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 CO 焼結素子で観測された SnO_2 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 SnO_2 に混合された Pd は、 Pd に吸着した酸素を SnO_2 表面に供給する、いわゆるスピルオーバー反応をすることが報告されている¹⁰⁾。そこで、 200°C 付近で観測された CO 焼結素子の伝導度の減少は Pd に吸着した酸素が SnO_2 表面に供給され SnO_2 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°C の温度域から SnO_2 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°C と 210°C 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、 SnO_2 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°C) は CO 素

子の特性との比較，および第2章での結果を考え合せ， SnO_2 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と思われるピーク値が 210°C 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_2 および CO ガス雰囲気中だけで観測され， C_3H_8 雰囲気中では，観測されなかった。これは C_3H_8 が H_2 ， CO と比較し，この温度域では SnO_2 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_2 表面の吸着水の脱離により， SnO_2 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_3H_8 雰囲気中での母体素子の電流-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_2 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_2 を含有する素子は SnO_2 表面の吸着水が少なく，低温域で SnO_2 表面への酸素の吸着が可能となる。一方， ThO_2 を含まない素子では， SnO_2 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ー

本章で得られた電流-温度特性は SnO_2 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， $\text{TSC}^{13)}$ ， $\text{TSD}^{14,15)}$ ， $\text{TPD}^{16)}$ 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 T_m (K)と昇温速度 β との関係を調べると次式の関係¹⁷⁾

$$\ln(T_m^2 / \beta) = E / kT_m - \ln C$$

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， $\ln C$ 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，

$$dn / dt = -(n - n_a) v \quad \text{と表わせる。}$$

ここで， n は雰囲気中のガス相と反応し，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 τ ， 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，

$$\begin{aligned}\frac{dn_c}{dt} &= \frac{dn}{dt} A \tau \exp \frac{-E}{kT} + (n - n_a) A \tau \frac{E}{kT^2} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \cdot \frac{dT}{dt} \\ &= \frac{dn}{dt} \left(A \tau \exp \frac{-E}{kT} - \tau \frac{E}{kT^2} \cdot \frac{dT}{dt} \right) = 0\end{aligned}$$

$dT/dt = \beta$ とおくと,

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

よって, $E/kT_m = \ln(T_m^2/\beta) + \ln(Ak/E)$

ここで, $\ln(\frac{Ak}{E})$ の T および β の依存性は E/kT_m などと比較して小さい。

そこで, この項を $\ln C$ とおくと,

$$\ln(T_m^2/\beta) = E/kT_m - \ln C \quad \text{が得られる。}$$

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ー 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ー

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

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

Ref.

Isotopic exchange methods 1.17 eV
Oscillation waveforms 1.26 eV

値 (E) は, SnO₂ 表面に O²⁻ 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ー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-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ー値 1.17 eV と一致した。¹⁸⁾ またこの値は, 第 4 章で発振波形の解析から得られた SnO₂ 表面の酸素を活性

系にするエネルギー 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ー値は吸着水脱離に要した活性化エネルギーも含まれていることが考えられる。そこで $2.00 - 1.17 \text{ eV} = 0.83 \text{ eV}$ のエネルギーが吸着水の脱離に使われたものと思われる。現在 SnO_2 からの吸着水の脱離に要する活性化エネルギー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 TiO_2 の場合、このエネルギー値が約 0.81 eV となることが報告されている¹⁹⁾。 SnO_2 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_3H_8 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 だけ高エネルギー側に移行した。この原因として、プロパンガスの水和エネルギーが 0.27 eV に相当することから²⁰⁾、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（ $\sim 150^\circ\text{C}$ ）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°C の温度域で SnO_2 表面を活性状態（活性な酸素の吸着状態）にする。
- (2) さらに、 ThO_2 を混合することにより、より低い温度で SnO_2 表面を活性状態にする。
- (3) Pd と ThO_2 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－温度特性の変化は、 SnO_2 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、 SnO_2 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_2 (5 wt %)を混合した素子は、素子温度を 200°C としたとき母体素子と比較し、COガス感度が増加し、 H_2 、 C_3H_8 、 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ 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_2 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_2 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_2 の水和脱水反応性から SnO_2 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°C のときガス濃度 50 ppm のCOガスと H_2 ガスとの感度比 CO/H_2 は4.2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 SnO_2 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、 SnO_2 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

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ーを用い、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ー値は、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¹⁰⁾

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¹⁾。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²⁾，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³⁾。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⁴⁾。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に変動した場合にも、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¹⁾。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は検出感度が飽和する傾向がある⁵⁾。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 1 wt % 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 ～ 20 wt %）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、基板上的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-温度特性の測定には、このヒ

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を用いた。このガス成分を Table 1 に示す。

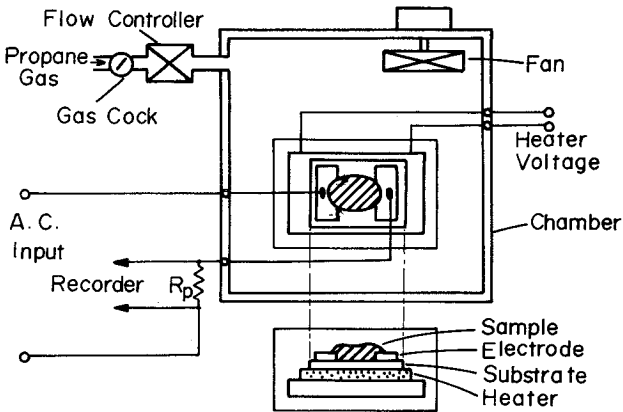


Fig.1 A schematic diagram of the experimental system.

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

2 測定結果及び考察

2-1 Nb-SnO₂ 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 33 V より低くした時、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 44 V 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 33 V 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、20 wt % 以上、および 7 wt % 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、9 wt % ~ 17 wt % の Nb を添加

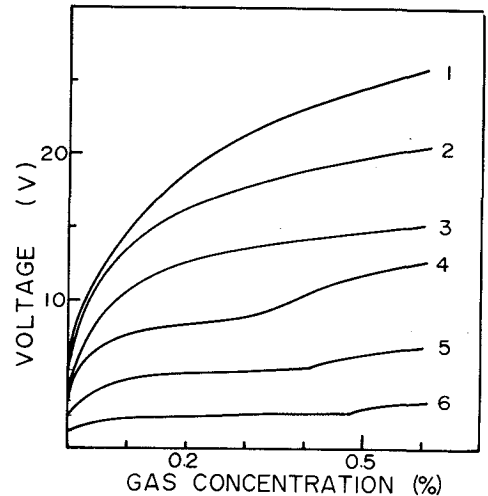


Fig.2 Detection voltage as a function of gas concentration at various applied voltages for 15 wt % Nb-doped sample. Applied voltages are 1:60V, 2:50V, 3:40V, 4:30V, 5:20V, and 6:10V.

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、13Vから25V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5wt%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20wt%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。Table2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%～13wt%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

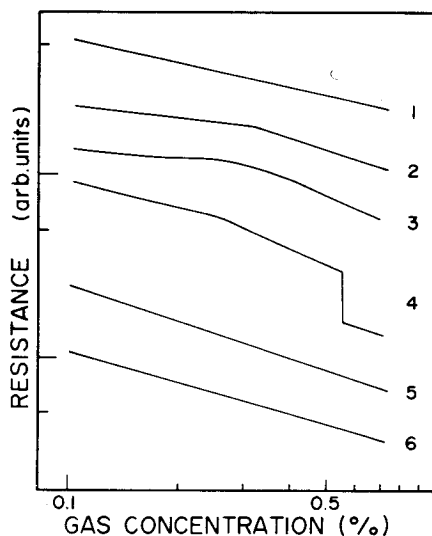


Fig.3 Resistivity dependence on the gas concentration at applied voltage of 30V for different doping levels of Nb; 1:20, 2:17, 3:15, 4:9, 5:7, and 6:5 (wt%).

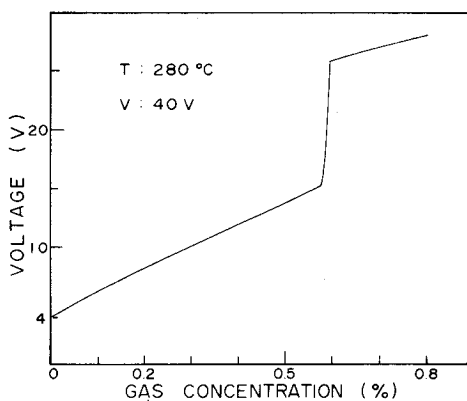


Fig.4 Detection voltage as a function of propane concentration by a sample doped with 9 wt % Nb.

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.

Nb concentration (wt%)	Applied voltage (V)						
	5	10	20	30	40	50	60
5	O	O	X	X	X	X	X
7	O	O	X	X	X	X	X
10	O	O	O	X	X	X	X
13	O	O	O	X	X	X	X
14	X	O	O	X	X	X	X
15	X	O	O	O	X	X	X
17	X	X	X	O	O	O	X
20	X	X	X	X	X	X	X

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-SnO₂ 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。

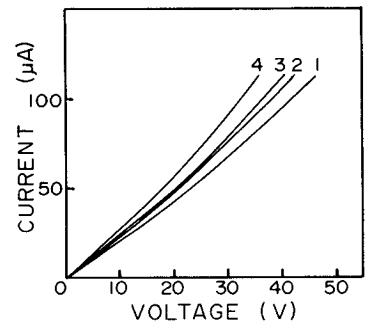


Fig.5 V-I characteristics for the sample doped with 15 wt % Nb for different gas concentrations; 1:0%, 2:0.1%, 3:0.4%, and 4:0.6%.

2-3 SnO₂ 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 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 20 V ~ 30 V 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

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, 低濃度側に移行することも観測された。このように, 非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, プロパンガスが 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 °C, 回路への印加電圧は 33 V である。V₀ 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 V₀ 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

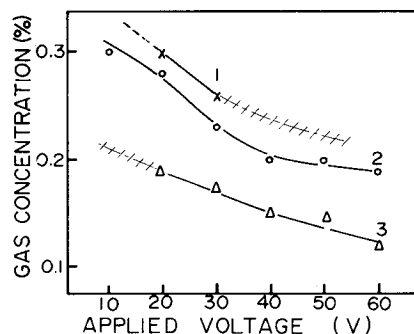


Fig.6 The relations between the applied voltage and the gas concentrations which give the inflection at different doping levels of Mo; 1:1, 2:5, and 3:10 (wt%).

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-SnO₂ 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
空气中で母体素子の抵抗-温度特性を
調べた。測定は 0.14 °C / sec の一定
昇温速度で 100 °C から 320 °C 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 1 V 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 %,

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、
プロパ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。例えばプロパン
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 20 V 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

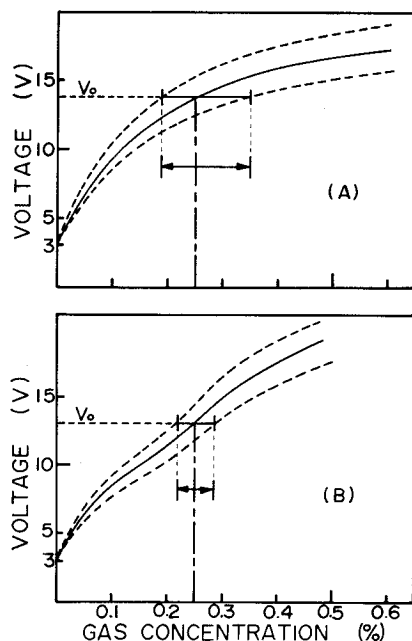


Fig.7 The comparison of detection accuracy. (A) shows the results of a usual gas detector and (B) shows the one of our detectors. V_0 indicates the point to give an alarm for the leakage of propane gas.

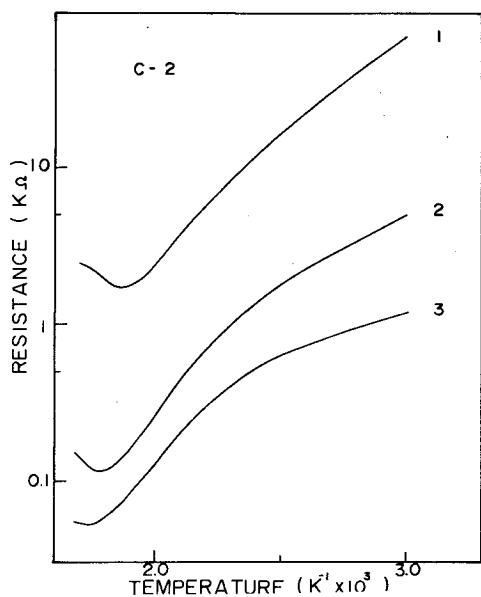


Fig. 8 Log electrical resistance of SnO₂ as a function of reciprocal temperature at three different gas concentrations, 1: 0%, 2: 0.4% and 3: 0.81%.

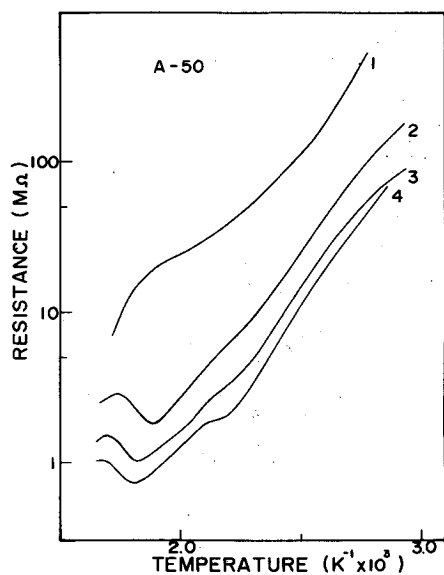


Fig. 9 Log electrical resistance of SnO₂:Nb(2wt%) as a function of reciprocal temperature. Gas concentrations are 1: 0%, 2: 0.20%, 3: 0.49%, and 4: 0.81%.

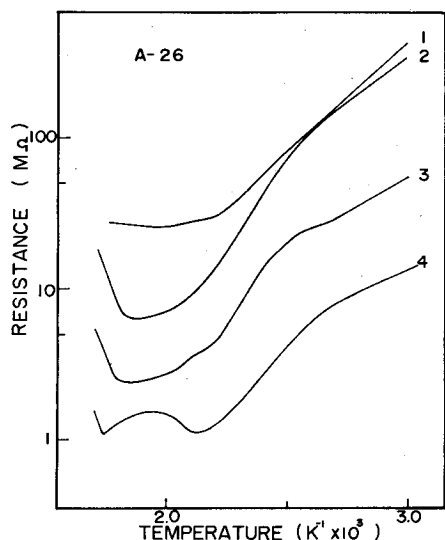


Fig. 10 Log electrical resistance of SnO₂:Nb(15 wt%) as a function of reciprocal temperature at four different gas concentrations; 1: 0%, 2: 0.08%, 3: 0.20% and 4: 0.81%. (Applied voltage: 1V)

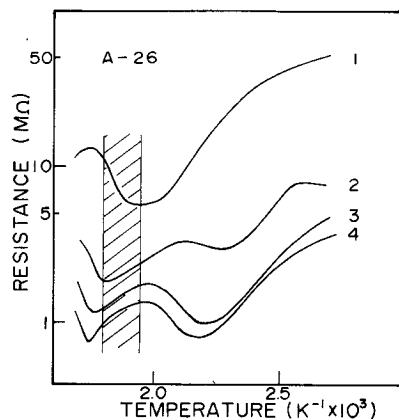


Fig. 11 Log electrical resistance of SnO₂:Nb(15 wt%) as a function of reciprocal temperature. Gas concentrations are 1: 0%, 2: 0.24%, 3: 0.49% and 4: 0.81%. (Applied voltage: 20V)

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

SnO_2 にNbを添加した素子のプロパンガス検出特性は，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 Letters, **11** (1967) 15。
- 4) M.Nitta and M.Haradome, IEEE Trans., ED-26 (1979) 247。
- 5) M.Nitta, S.Kanefusa, and M.Haradome, J.Electrochem. Soc., **125** (1978) 1676。
- 6) 生野昇, “警報器の検定規格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。
- 10) 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) J.F. 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。

- 3) 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。
- 13) 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., A**197**
(1949)294。
- 15) D.O.Hayward and B.M.W.Trappnell, “Chemisorption”
Butterworths London (1964)p269。
- 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” 日ソ通信社翻訳発行(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

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

- 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) 一ノ瀬, 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。
- 11) 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) ASTM D 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 Microelectronics 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

- 1) 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。
- 3) 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

- 1) 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。
- 3) 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。
- 11) 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。
- 8) H.Windschmann and P.Mark, J.Electrochem, Soc., **126**(1979) 627。
- 9) M.J.Fuller and M.E.Warwick, J. Catalysis, **29** (1973) 441。
- 10) 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 II—VI Compounds”, Chapter 13。
- 14) C.Bucci, R.Fieschi and G.Guidi, Phys. Rev., **148** (1966) 816。
- 15) F.Ehrburger and J.B.Donnet, J.Appl. Phys., **50** (1979) 1478。
- 16) G.Munnerra 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。
- 4) 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。
- 4) M. Nitta and M. Haradome, Report of the Research Institute of Industrial Technology Nihon University, No. 7 (1979)。
- 5) 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。
- 10) M. Nitta, S. Kanefusa and M. Haradome, J. Electrochem. Soc., **125** (1978) 1676。

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纏めることが出来，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 終元宏博士に，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。