

SnO₂系MEMS型半導体ガスセンサのペロブスカイト型 酸化物添加による高感度化

廣山, 祐紀
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

<https://hdl.handle.net/2324/4067155>

出版情報 : 九州大学, 2019, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :

SnO₂系 MEMS 型半導体ガスセンサの
ペロブスカイト型酸化物添加による高感度化

学生番号

2ES18129N

氏名

廣山 祐紀 

指導教員氏名

島江 憲剛 

提出日

2020年2月10日

第 1 章 序論	1
1.1 緒言.....	2
1.2 SnO ₂ 半導体ガスセンサ.....	3
1.2.1 半導体ガスセンサの特徴と種類.....	3
1.2.2 SnO ₂ 半導体ガスセンサの検知機構.....	5
1.2.3 SnO ₂ 表面への吸着.....	7
1.3 SnO ₂ センサの設計指針.....	10
1.3.1 添加剤による増感効果.....	10
1.3.2 トランスデューサー効果.....	12
1.3.3 感応膜の利用効率と膜厚のセンサ特性への影響.....	16
1.4 助触媒.....	14
1.4.1 固体酸触媒および固体塩基触媒の反応経路の違い.....	18
1.4.2 ペロブスカイト型酸化物.....	19
1.5 MEMS 技術を用いたマイクロガスセンサ.....	22
1.5.1 MEMS 型マイクロセンサ.....	22
1.5.2 パルス加熱駆動による効果.....	23
1.6 本研究の目的と概要.....	25
第 2 章 実験方法	26
2.1 緒言.....	27
2.1.1 微粒子調製法.....	27
2.1.2 水熱プロセスによる微粒子の合成.....	28
2.1.3 ペロブスカイト型酸化物調製法.....	28
2.2 試料調製.....	30
2.2.1 SnO ₂ ナノ粒子の調製.....	31
2.2.2 AMP 法による Ba _{0.9} La _{0.1} FeO ₃ (BLF)の調製.....	32
2.3 センサ材料の評価方法.....	32
2.3.1 X 線回折による材料の同定と結晶子径の算出.....	32
2.3.2 BET 法によるセンサ材料の比表面積の測定.....	33
2.3.3 レーザー散乱による粒子径の算出.....	34
2.3.4 レーザー顕微鏡による膜の形状観察.....	35
2.3.5 FE-SEM による表面観察.....	35
2.3.6 熱重量測定による BLF の酸素吸脱着特性の評価.....	35
2.3.7 O ₂ -TPD および C ₂ H ₅ OH-TPR 測定による吸着特性の評価.....	36
2.4 センサの作製とセンサ特性の評価方法.....	37
2.4.1 センサ素子の作製.....	37
2.4.2 センサ特定の評価方法.....	38

第 3 章 MEMS ガスセンサのパルス駆動によるセンサ特性への影響	43
3.1 緒言.....	44
3.2 センサ材料とセンサ素子の評価.....	42
3.3 BLF 導入によるシングル-パルス加熱駆動のセンサ特性へ及ぼす影響.....	51
3.3.1 作動温度による Air 中の電気抵抗値への影響.....	51
3.3.2 エタノールガスに対するセンサ特性.....	52
3.4 第 3 章まとめ.....	54
第 4 章 Pre-heating 導入による O₂ 吸着への影響	55
4.1 緒言.....	56
4.2 Pre-heating による SnO ₂ 粒子への O ₂ 吸着の影響.....	56
4.2.1 Pre-heating 温度による O ₂ 吸着への影響.....	56
4.2.2 Interval time による O ₂ 吸着への影響.....	57
4.3 ペロブスカイト型酸化物の添加における前処理による O ₂ 吸着の影響.....	59
4.3.1 Pre-heating 温度による酸素吸脱着特性への影響.....	59
4.3.2 Interval time による酸素吸脱着特性への効果.....	60
4.4 第 4 章まとめ.....	61
第 5 章 BLF-SnO₂ を用いたダブル-パルスによる低濃度 C₂H₅OH の検知	63
5.1 緒言.....	64
5.2 SnO ₂ 粒子の pre-heating 導入による低濃度 C ₂ H ₅ OH に対するセンサ特性.....	64
5.2.1 pre-heating 温度による C ₂ H ₅ OH 検知へ及ぼす影響.....	64
5.2.2 Interval time による C ₂ H ₅ OH 検知へ及ぼす影響.....	66
5.3 BLF-SnO ₂ の pre-heating 導入による低濃度 C ₂ H ₅ OH に対するセンサ特性.....	67
5.3.1 pre-heating 温度による BLF 複合の効果.....	67
5.3.2 Interval time による BLF 複合の効果.....	68
5.4 センサ作動温度および pre-heating 温度によるセンサ特性.....	70
5.5 本章のまとめ.....	71
第 6 章 総括	73
参考文献	76
謝辞	81

第1章

序論

- 1.1 緒言
- 1.2 SnO₂ 半導体ガスセンサ
 - 1.2.1 半導体ガスセンサの特徴と種類
 - 1.2.2 半導体ガスセンサの検知機構
 - 1.2.3 SnO₂ 表面への吸着
- 1.3 SnO₂ センサの設計指針
 - 1.3.1 添加剤による増感効果
 - 1.3.2 トランスデューサー効果
 - 1.3.3 感応膜の利用効率と膜厚のセンサ特性への影響
- 1.4 助触媒
 - 1.4.1 固体酸触媒および固体塩基触媒の反応経路の違い
 - 1.4.2 ペロブスカイト型酸化物
- 1.5 MEMS 技術を用いたマイクロガスセンサ
 - 1.5.1 MEMS 型マイクロセンサ
 - 1.5.2 パルス加熱駆動による効果
- 1.6 本研究の目的と概要

1.1 緒言

18 世紀後半に起こったイギリスでの産業革命を発端に、人類は生産活動や経済成長を推進し、今日に至るまで世界規模で莫大なエネルギーが消費されてきた。その結果、20 世紀半ばから、オゾンホール^(1, 2)や酸性雨⁽³⁾、海面上昇等の環境問題が発生した。一方、日本においても、四日市ぜんそくや水俣病⁽⁴⁾などの公害が起こった。このように、地球環境の悪化により、人類に様々な健康被害をもたらした。また、日本では、19 世紀半に高度経済成長の最盛期を迎え、家庭用 LP ガスが大幅に普及した。しかしながら、当時は、安全性に対する意識が低く、ガス漏れや一酸化炭素中毒による事故が多発し、社会問題となっていた⁽⁵⁾。そのため、大気環境をモニタリングするガスセンサの開発が進められた。本論文で取り扱う半導体ガスセンサは、1962 年に清山⁽⁶⁾らと田口⁽⁷⁾らによって提案され、1964 年に新コスモス電機から初の家庭用警報機として接触燃焼式のガスセンサが発売されたが、コストの問題により大幅な普及には至らず、1968 年にフィガロ技研株式会社から初の半導体式可燃性ガスセンサとして商用化された。これまでに、主なガスセンサの種類として、半導体式⁽¹⁸⁻²²⁾、固体電解式⁽²³⁻²⁷⁾、圧電体センサ^(28,29)、ガルバニ電池式、低電位電界式、接触燃焼式が開発されており、検知可能ガスや検知可能なガス濃度、耐年数が異なる⁽⁸⁾。現在では、可燃性ガスやにおい成分、アルコールチェッカー、環境関連ガスなどに応用されており、今後、室内空質、医療環境、自動車をはじめとした幅広い分野への応用が期待されている^(9,10)。

現在、実用化されているガスセンサは、金属酸化物を用いたものが多く存在し、その中でも、 SnO_2 が主たる材料として用いられている。 SnO_2 は、安価かつ低濃度のガスに対して高感度であり、長期的安定性に優れている特徴を持ち、ガスセンサ材料として有用である。これまでに、半導体ガスセンサの高感度化、選択性向上、水蒸気によるセンサ応答低減の抑制など、センサの高性能化に向けて、貴金属添加や材料の微細構造の制御、センサ表面でのガス吸着および反応機構についての研究が多数報告されている。また、近年では、IoT デバイスへの応用に向けて、ガスセンサの小型化や省電力化が注目されている。このようなセンサの小型化・省電力化が可能になると、スマートフォンや家庭用医療機器といったモバイル製品への応用、さらに、ガスセンサを集積化し、多種類のガスを検知するマルチセンサへの応用が期待される。

本章では、 SnO_2 系半導体ガスセンサについて、これまでの SnO_2 半導体ガスセンサ検知機構及びそれを基にした SnO_2 ガスセンサの高性能化のための設計指針について言及する。そして、近年、半導体式の研究開発におけるトレンドである、省電力化および超高感度化に向けて用いた MEMS 型ガスセンサについて説明し、最後に本研究の目的と概要を述べる。

1.2 SnO₂ 半導体ガスセンサ

1.2.1 半導体ガスセンサの特徴と種類

半導体ガスセンサは、酸化物半導体を用いてガス検知を行うセンサである。半導体ガスセンサは、被検ガスと酸化物半導体が接触したとき、半導体の電気抵抗値が変化することを利用してガスを検知する。電気抵抗値の変化は、半導体表面上で引き起こる酸素の吸着や被検ガスの吸着、吸着物間の反応など、表面での複雑な現象が関わっている。半導体ガスセンサは、電気抵抗式と非電気抵抗式の2種類が存在し、さらに、電気抵抗式の中には、表面制御型とバルク制御型が存在する。Table.1.1 に電気抵抗式の半導体ガスセンサの分類を示す。

Table.1.1 電気抵抗式における半導体ガスセンサの分類⁽¹⁷⁾

型	注目する物性	センサ例	作動温度	代表的被検ガス
表面制御型 (表面での吸着と反応)	電気伝導度	SnO ₂ , ZnO	室温 ~ 450 °C	可燃性ガス
	表面電位	Ag ₂ O	室温	メルカブタン
	整流特性 (ダイオード)	Pd/CdS	室温 ~ 200 °C	H ₂ , CO
		Pd/TiO ₂		エタノール
しきい値電圧 (トランジスタ)	Pd ゲート	150 °C	H ₂ , H ₂ S	
	MOSFET			
バルク制御型 (格子欠陥)	電気伝導度	La _{1-x} Sr _x CoO	300 ~ 450 °C	エタノール
		γ-Fe ₂ O ₃		可燃性ガス
		TiO ₂ , CoO	700 °C 以上	O ₂
		MgO, SnO ₂		

表面制御型は、ガス吸着などによる表面導電率や仕事関数などによる変化を用いており、この中で導電率変化を用いるものは、清山ら⁽⁶⁾によって報告された。後に、それを開拓する研究が進められた⁽¹¹⁻¹³⁾。本研究で利用する SnO₂ ガスセンサは、表面制御式に分類される。この方式では、n 型酸化物半導体である SnO₂, ZnO⁽³²⁻³⁴⁾, In₂O₃⁽³⁵⁾, WO₃^(22,36)等が用いられ、多くの可燃性ガスを対象とすることが可能であるため、家庭用ガス漏れ警報器に代表される可燃性ガス検知用センサとして実用化されている。一方、バルク制御型は、高温でのバルクの導電率変化を利用するものである。言い換えると、欠陥構造の変化による導電率変化を利用しているもので、燃焼制御や自動車空

燃比制御のための酸素センサとして用いられている⁽¹⁴⁾。また、導電率変化を測定しないものとして、ダイオード式⁽¹⁵⁾やトランジスタ式⁽¹⁶⁾等が挙げられる。このような各種方式のうち、応答として表面伝導率変化を利用するものは、作動温度が比較的低いことから、粒子径制御や金属微粒子による増感や選択性の向上が図られている。表面制御型半導体ガスセンサは、室温付近の低温において、半導体表面のガスの吸着や脱着速度、表面反応速度が非常に穏やかであるため、一般的に 300 °C 以上の加熱が必要とされる。そのため、半導体材料は高温かつ酸化性雰囲気および還元雰囲気において、物理的・化学的安定性が求められる。金属酸化物は、唯一それらの条件を満たしている。また、ガス吸着の面から考慮すると、O₂などの電子吸引性ガスの吸着量は、n 型半導体は p 型半導体よりも少ない。さらに、電気抵抗の面を考慮すると、H₂や CO などの電子供与性ガス雰囲気中では、n 型半導体の電子抵抗減少率は、p 型半導体の電気抵抗増加率よりも比較的大きいとされている。このようなことから、半導体ガスセンサは、n 型半導体が可燃性ガスに対して大きな電気抵抗値変化を示し、良好な感度を示すことが期待される⁽³⁰⁾。SnO₂は、可燃性ガスへの反応活性、物理的・化学的安定性が高く、電子移動度が大きいため、センサ材料として優れた性質を持つ。さらに、SnO₂は、難焼結性材料であるため、高温においても高表面積を維持し、被検ガスとの反応が有利となる。実際に、SnO₂は、半導体材料のベース材料として、最も多く利用されている。さらに、SnO₂系半導体ガスセンサは、低濃度の H₂、CO、H₂S、炭化水素系などの還元性ガスを検知可能であり、家庭用から産業用の多岐にわたって実用化されるとともに、ガスセンサの応用に向けて、現在も多くの研究がなされている。本研究においても、ガス検知材料として非常に優れた特性をもつ SnO₂を選択した。

1.2.2 半導体ガスセンサの検知機構

一般的に半導体ガスセンサに使用される n 型金属酸化物半導体において、金属と酸素の組成は化学量論組成から外れた組成をとっており、それに伴って生じる格子欠陥がドナーとなる。本研究で選択した SnO_2 のドナーは酸素の空格子である。半導体ガスセンサは、空気中の電気抵抗値と被検ガスの電気抵抗値の変化率によってガス検知を行う。ここで、空気として 21% O_2 と 79% N_2 が混合されたガスを取り扱う。 N_2 は不活性ガスであり、 SnO_2 への表面吸着には関与しない。 O_2 、 NO_2 などの電子親和力の大きいガスが SnO_2 表面に接近すると、それらのガスは粒子表面に物理吸着するため、運動エネルギーを失う。Fig.1.1(a)に示すように、粒子表面に吸着した分子は熱解離して吸着サイト(ルイス酸点: SnO_2 の場合、格子表面 Sn 上)に化学吸着する。すなわち、半導体のフェルミ準位と価電子帯の間に電子が存在するための新たなエネルギー準位が生じることを示している。そこで、半導体中の電荷の再分配が起こり、半導体の伝導帯にある電子は吸着分子がもつ低いエネルギー準位に移動する。このように、電子が吸着酸素にトラップされるため、吸着分子は負電荷を帯び、半導体の表面電荷密度が減少する。その後、ガス吸着が平衡状態を迎えると、Fig.1.1(b)のように、半導体表面付近のフェルミ準位と吸着分子の電子準位が一致して電子の移動は起こらなくなる。Fig.1.1(b)における湾曲部分は、表面電荷密度の低い領域であり、電子空乏層と呼ばれる。この電子空乏層は粒子表面から内部にかけて形成される。粒子がこのような電荷密度の低い状態にある場合、 SnO_2 の電気抵抗値が非常に高くなる。

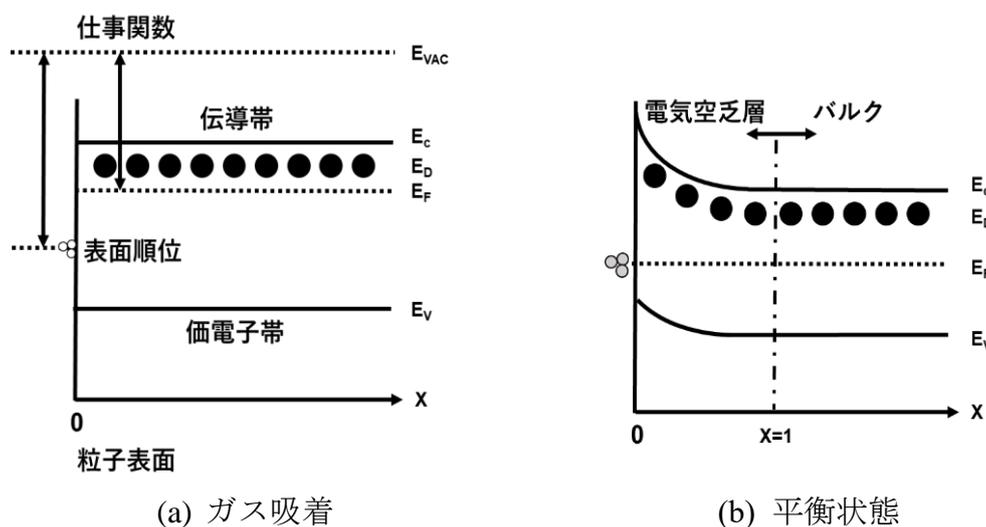


Fig.1.1 n 型半導体におけるガス吸着のバンドモデル⁽³¹⁾

次に、SnO₂ 表面での負電荷吸着酸素と被検ガスの吸着反応について説明する。SnO₂ 半導体センサは作動温度において、酸素は負電荷状態で粒子表面に吸着し、SnO₂ 表面から電子を奪うため、粒子の表面電化密度が低下に伴い、電気抵抗値が上昇する。この反応は以下の式で表される。



次に、例として、SnO₂ 粒子の周辺雰囲気、代表的な可燃性(還元性)ガスである H₂ が導入された場合のガスの検知機構について以下に示す。また、表面反応のモデル図を Fig1.2 に示す。



上式に示すように、H₂ は適当な温度で粒子表面の吸着酸素(O⁻,O²⁻)と反応し、H₂O を生成する。この時、粒子表面の負電荷吸着酸素が、被検ガスとの表面反応により脱離し、トラップされていた電子が SnO₂ 粒子中に戻る。その結果、SnO₂ 粒子の表面電荷密度が上昇し、低い電気抵抗値状態となる。つまり、H₂ と負電荷吸着酸素が反応することにより、SnO₂ 粒子表面の負電荷吸着酸素量が減少、SnO₂ 粒子の表面電荷密度が上昇するため、SnO₂ の電気抵抗値が低下する。このような抵抗値変化を利用することにより、ガス検知が可能となる。ここで、n 型半導体の可燃性ガスに対するセンサ感度 S は、空気中の電気抵抗値 R_a と被検ガス中の電気抵抗値 R_g の比(S=R_a/R_g)で表される。この時、通常、R_a は R_g よりも高いために、センサ感度 S は S ≥ 1 となる。一方、NO₂ のような酸化性ガスは、酸素が SnO₂ 粒子表面に負電荷吸着されるのと同様に、電子がトラップされるため、NO₂ とする。つまり、ガス中では、空気中よりも高い抵抗値を示し、センサ感度 S は S ≤ 1 となる。

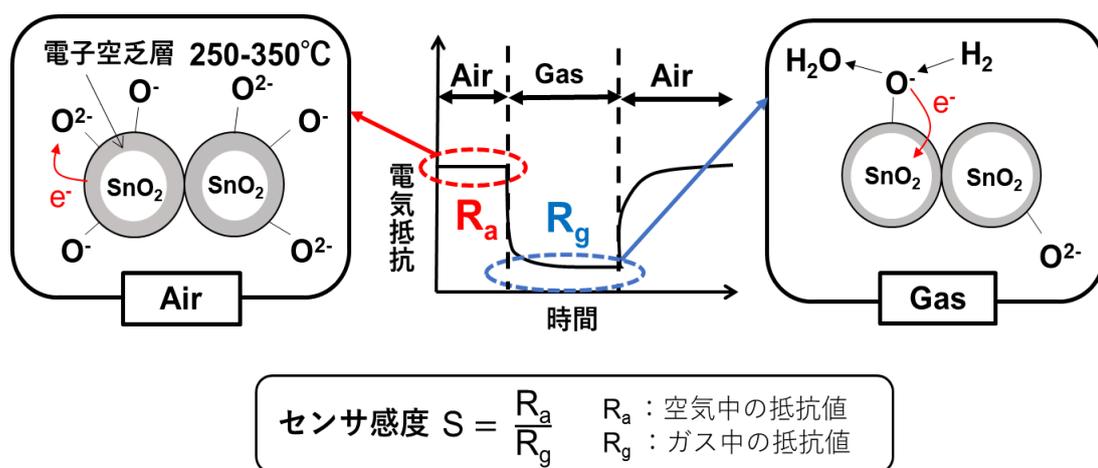


Fig.1.2 半導体ガスセンサの可燃性ガスの応答メカニズム

1.2.3 SnO₂ 表面への吸着

(a) O₂ の吸着

SnO₂ 半導体ガスセンサは、センサ応答の原理上、SnO₂ 表面への O₂ 吸着は、電気抵抗値やセンサ感度を決定する上で最重要因子であると考えられる。

O₂ は SnO₂ 表面に O₂、O₂⁻、O⁻、O²⁻ として吸着することが知られている。山添ら⁽³⁷⁾ は、SnO₂ における O₂ の昇温脱離測定(O₂-TPD)によって確認している(Fig.1.3)。また、4 つの吸着種を電気伝導度測定⁽³⁸⁾、ESR(電子スピン共鳴)測定⁽³⁹⁾を用いて確認している。

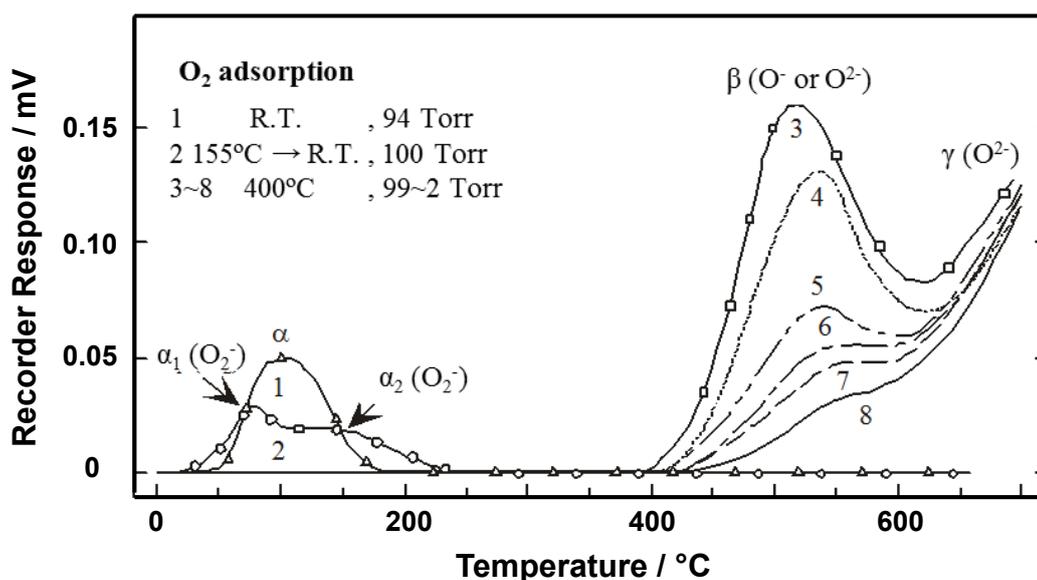


Fig.1.3 SnO₂を用いたO₂-TPD結果⁽³⁷⁾

Fig.1.3 より、 α_1 、 α_2 、 β 、 γ の 4 つのピークが確認され、それぞれ、極大温度は α_1 80 °C、 α_2 150 °C、 β 520 °C を示し、 γ は 600 °C 以上であった。 α_1 、 α_2 、 β のピークは、O₂ の脱離によって得られたものであり、それぞれ O₂、O₂⁻、O⁻ or O²⁻ であると報告されている。O₂ は物理吸着であり、電気抵抗値変化に寄与しない。O₂ は、O₂ の反結合性軌道に電子が 1 つ入った電子配置を持ち、物理吸着の O₂ よりエネルギー的に安定である。O₂⁻ は電子供与源があれば容易に低温で生成され、化学的反応には乏しい。また、O₂⁻ は、吸着している対象(SnO₂)から電子をトラップする形で生成される⁽⁴⁰⁾。 α_1 ピークは α_2 よりも吸着力が小さいため、O₂ の物理吸着であるとされている。この吸着は物理吸着であるため、電気伝導度には影響しない。また、 β ピークは O⁻ or O²⁻ であると考えられている。しかしながら、300 °C 以上の温度域における SnO₂ への吸着種は諸説報告されている。溝川ら⁽³⁹⁾ は ESR 測定により、300 °C 以上での SnO₂ 表面の主な酸素吸着種は O²⁻ であると報告している。また、Lenaerts ら⁽⁴¹⁾ は IR により、Gillot ら⁽⁴²⁾ は TPD により、300 °C 以上での吸着種が O⁻、O²⁻ であることを報告している。最近では、末松ら⁽⁴³⁾ が SnO₂ センサの抵抗値の酸素分圧依存性を用いて、酸素吸着種について検討している。SnO₂ 表面上の酸素吸着種が O⁻、O²⁻ 単独である場合、電気抵抗値は式(1.1)、(1.2) の理論式で表されるように、それぞれ酸素分圧の 1/2 乗、1/4 乗に比例する⁽⁴⁴⁾。R₀ はフラットバンド時の電気抵抗値、a は結晶子径、K₁、K₂ は吸着平衡定数、c は定数で

ある。

$$\frac{R}{R_0} = \frac{3}{a} (K_1 P_{O_2})^{\frac{1}{2}} + c \quad (\text{O}^- \text{吸着}) \quad (1.1)$$

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{6ND}{a}\right)^{\frac{1}{2}} (K_2 P_{O_2})^{\frac{1}{4}} + c \quad (\text{O}^{2-} \text{吸着}) \quad (1.2)$$

このように、センサの電気抵抗値の酸素分圧依存を測定することで SnO₂ 上の吸着酸素種の特定が可能である。次に、SnO₂ センサの抵抗値の酸素分圧依存を 450 °C、350 °C、300 °C で測定した結果を Fig.1.4 に示す。

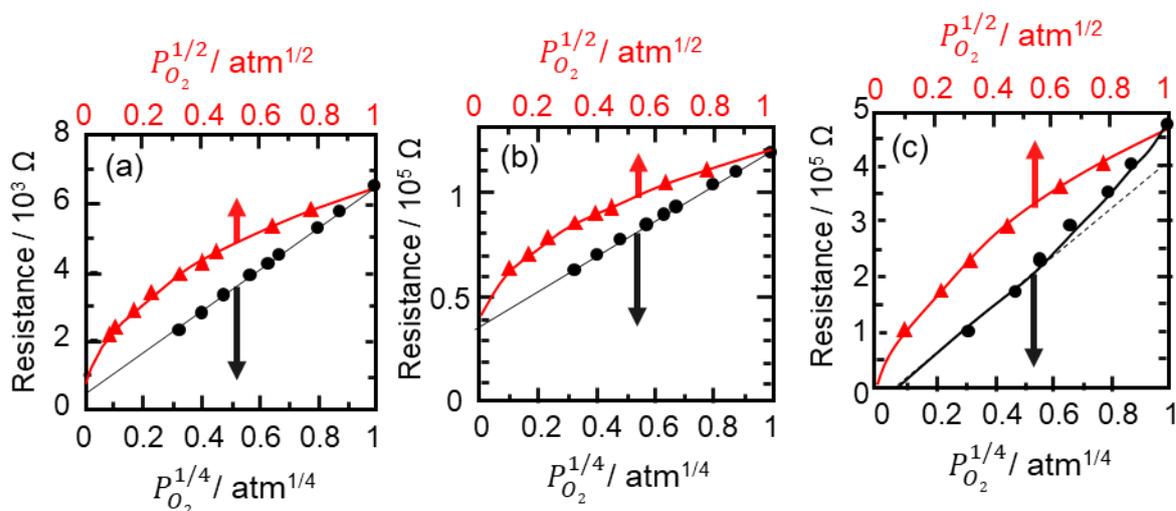


Fig.1.4 SnO₂ センサの電気抵抗値の P_{O₂}^{1/2}, P_{O₂}^{1/4} に対する依存性
(a) 450°C, (b) 350 °C, (c) 300°C ⁽⁴⁵⁾

この結果から、350, 450 °C では主な酸素吸着種は O²⁻であり、300 °C では O²⁻、O⁻の競争吸着が起きていることが示唆される。このように、センサの作動温度域(250~400 °C)において、O⁻または O²⁻として SnO₂ 表面に負電荷吸着し、電気伝導度に影響を及ぼす。600 °C 以上に見られる γ ピークにおいては、SnO₂ の格子からの脱離酸素を表しており、これ以上の温度域においては、表面が還元状態となることが考えられる。

(b) H₂O の吸着

ここまでは、乾燥雰囲気下でのガス検知特性について既述したが、実際に使用される大気中では、水蒸気が存在する。そのため、水蒸気がガスセンサ応答へもたらす影響について述べる。

通常、金属酸化物表は多量の H₂O を表面に吸着している。完全に脱水した状態の表面に H₂O を吸着させると、はじめに解離吸着し、その後、表面水酸基を生じる。また、結合力が強く、脱離するためには高温を必要とし、通常、400 °C までにほとんど脱離するが、800~1000 °C まで一部残留することも多々ある。表面水酸基は親水性であり、ここへ H₂O 分子が水素結合によって物理吸着する。この H₂O による物理吸着は、結

合力が弱く、室温～100℃程度で真空排気により脱離される。一方、H₂Oの吸着は、H₂Oの分子状吸着以外に、配位不飽和な金属イオン（ルイス酸点）上に吸着した型のものが存在する。この場合、H₂O分子の酸素原子により、金属イオンが配位され、結合力は強くなる。H₂Oが吸着したSnO₂を昇温すると、Fig.1.5のように100℃(α)と400℃(β)付近に2つの脱離ピークが現れる。IRを用いた研究と比較すると、100℃(α)では分子状吸着種、400℃(β)付近では、表面水酸基の脱離に起因する。400℃(β)付近に存在する表面水酸基については、Fig.1.5(b)に示されるように、電気伝導度に大きく影響する⁽³⁷⁾。これについて Heiland と Kohl は次の2つのメカニズムを提案している。1つ目は、電子供与体の役割をOH基と格子酸素を含むものとして、以下の式で提案している。

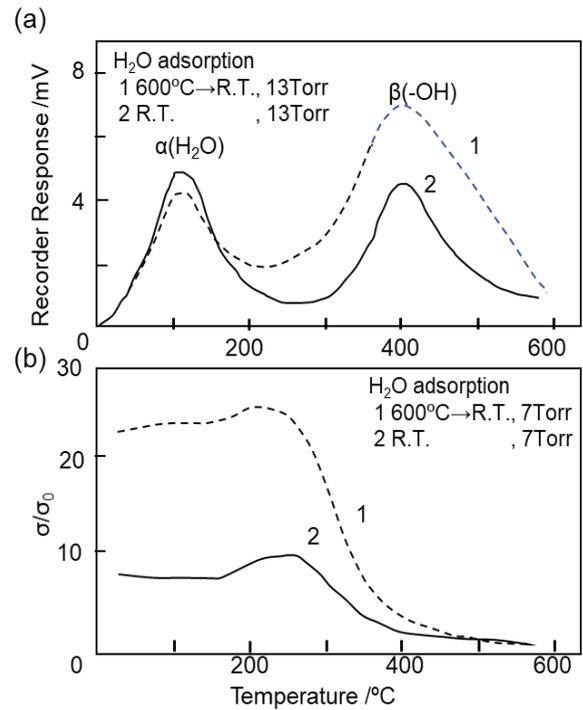
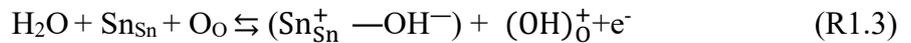


Fig.1.5 SnO₂を用いたH₂Oの(a)TPD測定結果と(b)電気伝導度変化⁽³⁷⁾



OH基は、電子親和力が低く、イオン化して供与体になることが可能である。2つ目のメカニズムは、水素原子と格子酸素との間の反応、または、得られるヒドロキシル基のSn原子への結合の可能性を考慮している。その結果、生じた酸素空格子点は、イオン化によって電子を生成し、以下の式であらわされる。



また、作動温度域(250～400℃)における水蒸気存在下では、末松らは、(R1.5)式に示すように、SnO₂表面のSnに水酸基が吸着すると考えている。



吸着した水酸基により、酸素の吸着サイトが埋められ、酸素の吸着を阻害するため、水蒸気下ではSnO₂表面の負電荷吸着酸素量が減少するとされる。近年、水蒸気下での主な酸素吸着種がO²からO⁻に変化することが明らかとなっている。この負電荷吸着酸素量の減少と吸着酸素種の変化により、水蒸気雰囲気下において乾燥雰囲気と比較した場合、SnO₂の電気抵抗値が減少するため、センサ感度が低下すると考えられている。

1.3 SnO₂ センサの設計指針

半導体ガスセンサは、様々なガス雰囲気下で用いられており、低濃度が鵜を検知するためのセンサ感度の向上や、ガス選択性の向上等、高性能化に向けた研究がなされている。本節では、SnO₂ 半導体ガスセンサの高性能化にとって重要な因子となる①添加剤による増感効果(レセプター効果)、②トランスデューサー効果、③ガス拡散の制御によるセンサ膜の利用効率について述べる。

1.3.1 添加剤による増感効果

Fig.1.6 に、CO, H₂, CH₄, C₃H₈ ガスに対する Pt, Pd, Ag を添加した SnO₂ センサのガス感度の温度依存性を示す^(71,72)。Fig.1.6 より、SnO₂ の場合と比較するとレセプターを添加した SnO₂ センサの感度は大幅に向上しており、さらに最大感度を示す温度が低温側にシフトしている。

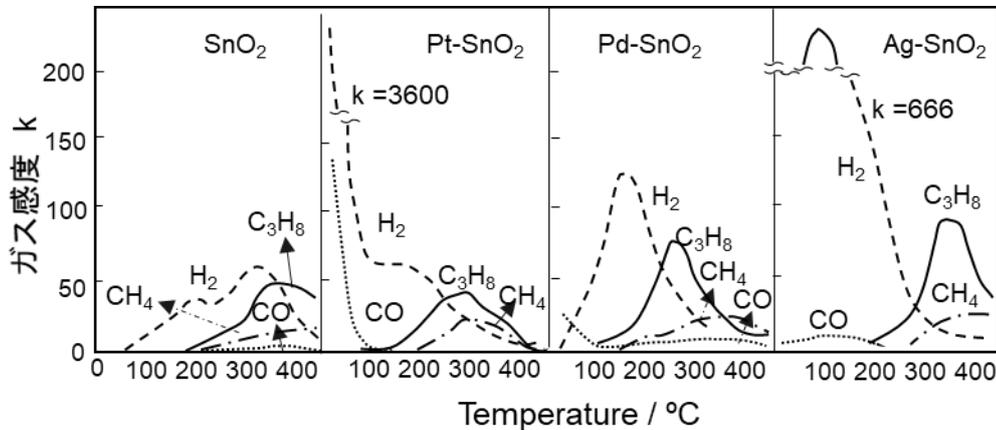


Fig.1.6 触媒を添加した SnO₂ 系ガスセンサの各種ガスに対する作動温度依存性

Fig.1.7 は、レセプター添加 SnO₂ を触媒として利用し、H₂ および C₃H₈ の燃焼反応実験を行った際の転化率が 50% になる温度(T₅₀)と最大感度を示す温度(T_M) との関係を示している。両者は良い相関(T₅₀ と T_M はほぼ平行関係)を示し、増感効果が酸化活性と関連していることがわかる。すなわち、レセプターが被検ガスの活性化に影響を及ぼしていることを示している。さらに、被検ガスの接触酸化と関係があり、ガス検知機構が単純なガス吸着ではないことが報告されている。Fig.1.6 に示された各ガス種においても、レセプター添加により、T_M の低下は起こっている

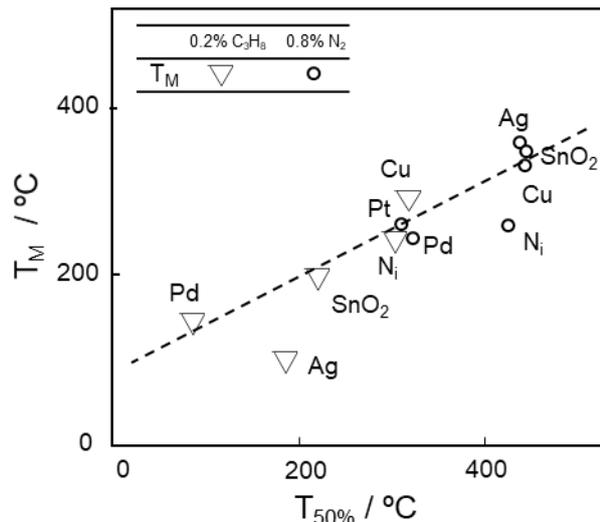


Fig.1.7 SnO₂ 系材料における H₂ 及び C₃H₈ の酸化反応の添加率 50% となる温度(T₅₀)と最大ガス感度を示す温度(T_M)の関係

が、感度の増大率については、そのガス種によって大きく異なる。H₂ や CO では Pd および Pt の添加により大幅な感度の増大があるのに対して、C₃H₈ や CH₄ などではあまり増大していない。このような増感効果は、主に(1)電氣的増感作用と(2)化学的増感作用に大別して理解されている。

(1) 電子的増感作用

センサの作動温度域において、SnO₂ 表面に解離吸着酸素が生成され、電子受容性の強い酸素は電子を SnO₂ から引き抜き、SnO₂ 表面に電子空乏層が形成する。H₂ 等の可燃性ガス中において、解離吸着酸素はガス分子と速やかに反応した後、脱離し、解離酸素吸着によって増大した SnO₂ の仕事関数が減少する。これをレセプター効果と呼ぶ。しかしながら、この解離吸着酸素によるレセプター効果は十分ではなく、増感剤添加によってレセプター機能が向上される⁽⁷³⁾。ここで、例として Pd 添加について説明する。センサ作動温度域では、Pd は PdO(p 型半導体)として存在すると考えられており、H₂ や CO のような還元雰囲気下では Pd として存在するとされている。空気中において、PdO が n 型半導体である SnO₂ と p-n 接合を形成し、p 型半導体である正孔と n 型半導体の電子が結合することによって、接合界面に電子空乏層が形成される。そのため、高い電気抵抗値状態となる。還元雰囲気下においては、Pd が貴金属として存在するため、p-n 接合は形成されない。このような効果により、SnO₂ 単体の抵抗値変化より大きな抵抗値の変化をもたらす。すなわち、Pd を添加剤として利用することによって、高いセンサ感度が得られる。これが、電子的な増感作用を示している。

Table.1.2 添加剤による電子的増感作用⁽⁷²⁾

型	電子的増感作用
モデル	
貴金属の役割	電子ドナーまたはアクセプター
ガス検知特性の原理	貴金属の酸素状態の変化
例	Ag ₂ O-SnO ₂ 、PdO-SnO ₂

(2) 化学的増感作用

Ptなどの貴金属を担持させた場合、貴金属表面におけるガスの吸着、添加物によるガス分子の活性化、活性分子のスピルオーバー、吸着酸素との反応経路で増感作用が可能になる。この増感作用を化学的増感と呼び、特に、酸化過程で中間体を生じやすいガスの場合には科学的増感の作用が大きいと考えられている。また、酸・塩基性修飾による増感も一種の化学的増感作用と考えることができる。

Table.1.3 添加剤による化学的増感作用⁽⁷²⁾

型	化学的増感作用
モデル	
貴金属の役割	活性剤 スピルオーバー効果
ガス検知特性の原理	吸着酸素の濃度変化
例	Pt-SnO ₂

1.3.2 トランスデューサー効果

酸化物は、微粒子同士が粒界で物理的に接触する、または、粒径よりも細いネック部で連結している。半導体ガスセンサにおける電気抵抗は、ネック部あるいは粒界の抵抗によって支配されている。

Xuら⁽⁷⁴⁾は、この2つの結合形態が混在しているセンサを用いて、粒子径(D)がガス感度に与える影響を報告している。Fig.1.8に示すように、Dを小さくしていくと、臨界値(2L)までは空気中の電気抵抗(R_a)が一定であるが、2Lより小さくなると急増していく。この現象は、被検ガス(800 ppm H₂)中の電気抵抗(R_g)についても同様の現象を示し、2L以下でのガス感度(R_a/R_g)の増加を示している。SnO₂の場合、空間電荷層の厚みが300℃でおよそ3 nmと想定されているため、臨界値(2L)は、6 nmと考えられている^(45,74)。これは、 $D \gg 2L$ となる領域においては、粒界接触部および粒子表面の抵抗値が向上し、主に粒界が素子の抵抗を支配している(粒界制御)。一方で、 $D < 2L$ となる領域では、空間電荷層が粒子全体に広

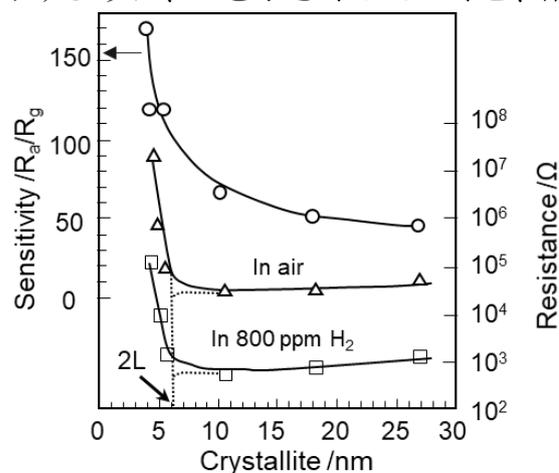


Fig.1.8 素子抵抗値と感度における結晶子径の影響

がり、粒界より圧倒的に粒子自体の抵抗が支配的となる(粒子制御)。そのため、粒子制御領域の素子抵抗値は、空気中および被検ガス中で急激に増大し、ガス感度の増大を引き起こす。つまり、センサ材料の粒子径制御は、ガス感度の向上において、重要な役割を果たす。

これらの現象は、粒界の電気伝導は電子がショットキー障壁を越えることにより引き起こるとされている。しかしながら、近年、Yamazoeらは、粒界の電気伝導がトンネル伝導により説明可能であり、半導体結晶の伝導性が電気伝導に起因することを報告している⁽⁷³⁾。

半導体ガスセンサでは、電気抵抗値(R)が被検ガスの分圧(P)に依存することが知られており、次式によって表わされる。

$$R=A \cdot P^\alpha \text{ or } \log R=A' + \alpha \cdot \log P \quad (1.3)$$

ここで、 A, A', α は定数であり、べき乗指数 α は被検ガスの種類に特有である。n 型半導体酸化物である、 $\text{SnO}_2, \text{WO}_3, \text{In}_2\text{O}_3$ などの α は O_2 に対して $1/2$ 、 NO_2 や O_3 に対しては 1 であり、還元ガスの H_2 や CO に対しては約 $-1/2$ である。これらのべき乗則は、経験的であって理論的検討があまり行われていない。このべき乗則を理論的に解析すると、べき乗則が粒子上でのガス吸着あるいは反応と表面ポテンシャルの変化(半導体の空乏理論)の組み合わせとして理解可能である。

半導体の空乏理論とガスの吸着、反応の関係を粒子径、ドナー密度の関係の展開により、空乏層の新たな解釈ができる。

まず、酸素吸着による抵抗値の変化について以下に説明する。

例として、酸素分圧を増加させる場合を想定すると、表面ポテンシャルの変化は Fig.1.9 の模式図で示される。酸素分圧が低い場合 (P_{O_2} (I))、空乏層は表面近傍に生じており、酸素分圧を高くしていくと、空乏層は粒子内部まで広がり、粒子全体に広がった状態となる (P_{O_2} (II))。また、粒子径が減少するに伴って、空乏層が全体に広がるため、酸素分圧値も低下する。これまで、この状態から急に電気抵抗値が上昇し、いわゆる粒子サイズ効果が見られるとしていた。しかし、さらに酸素分圧を上昇させる、あるいは粒子径を小さくした場合、空乏状態がどのようなようになるのかは検討

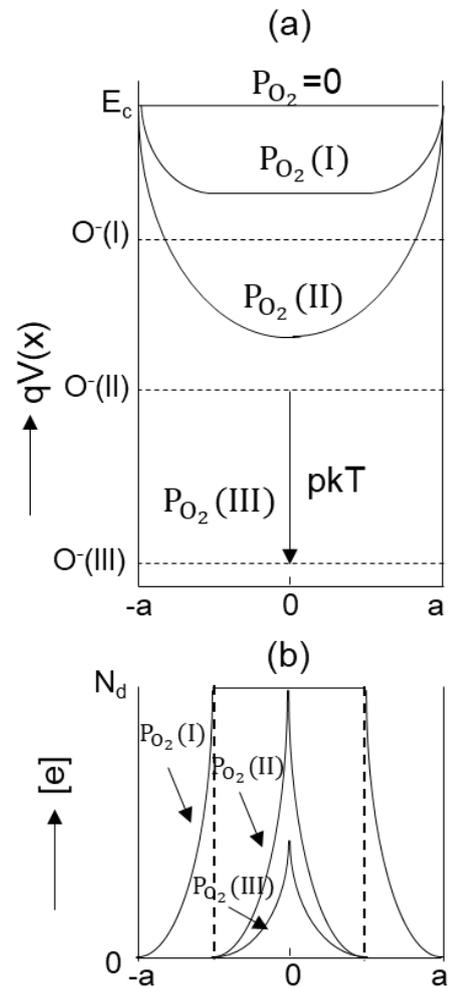


Fig.1.9 種々の酸素分圧下における電子的平衡ダイアグラム(a)とポテンシャルエネルギープロファイル(b)

されていなかった。一方で、空乏層の新規解釈では、酸素分圧をより高くすると ($P_{O_2(III)}$) 内部から電子が供給され、さらに O^\cdot を生成、 $[O^\cdot]/[e^-]$ が増大する。これはフェルミレベルが pkT だけ下がることによると考えられる。この時、バルクの電子密度は、フェルミレベルのシフトに伴って減少する (Fig.1.9 (b))。このような新しい空乏状態を **volume depletion** と定義する。また、これまでに検討されていた空乏状態を **regional depletion** と定義し、区別する。

Fig.1.10 に球状粒子を基準とした空乏層状態の変化を模式的に示す。

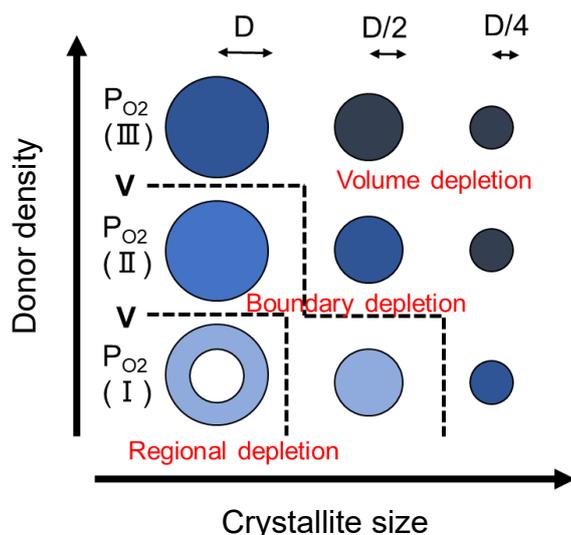


Fig.1.10 球状粒子の空乏層変化

これより、酸素分圧の上昇、あるいは粒子径の減少に伴い、regional depletionから volume depletionへと変化する。

ここで、regional depletion領域において、電気抵抗は下の式により表わされる。

$$R / R_0 = \exp (m^2/2) \quad (1.4)$$

ここで、 m は空乏深さであり、 $m=w/L_D$ で表され、 R_0 はFig1.11において、フラットバンド状態にある時の抵抗値である。一方、volume depletionの領域においては下記の式により表わされる。



$$R / R_0 = (3/a) (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} + \text{const.} \quad (1.5)$$

次に、水素感度についての理論的解析を説明する。水素に対する反応は以下の[O⁻]の消費速度を基にしている。



$$d[\text{O}^-] / dt = k_1 P_{\text{O}_2} [e] + k_{-1} [\text{O}^-]^2 - k_2 P_{\text{H}_2} \quad (1.6)$$

ここで、 k_2 は反応(R1.6)の速度定数を表す。式(1.6)を定常状態で解くと、次式が得られる。

$$\begin{aligned} (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2} [e] &= [\text{O}^-] \{1 + (c P_{\text{H}_2} / [\text{O}^-])\}^{1/2} \\ K_{\text{O}_2} &= k_1 / k_{-1}, \quad c = k_2 / k_{-1} \end{aligned} \quad (1.7)$$

volume depletion領域において、水素ガス雰囲気下における電気抵抗を求めると、以下のように示される。

$$R_g / R_0 = 3(X / n) / \{1 + (3/n)Y\}^{1/2} \quad (1.8)$$

$$X = (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2} / L_D, \quad Y = (c / L_D N_d) P_{\text{H}_2} \quad (1.9)$$

次に、空気中の電気抵抗 R_a を用いてセンサ感度を R_a/R_g と定義すると、次の式が得られる。

$$R_a/R_g = (R_a/R_0) / (R_g/R_0) \quad (1.10)$$

$$R_a/R_g = 1 + \{(3c/aN_d)P_{\text{H}_2}\}^{1/2} \quad (1.11)$$

これより、粒子径($2a$)および、ドナー密度が小さくなるにつれてセンサ感度が高くなり、水素分圧の1/2乗に比例することがわかる。この比例定数はドナー密度の減少および粒子径の減少に伴い増大することがわかる。

1.3.3 感応膜の利用効率と膜厚のセンサ特性への影響

ガス拡散のセンサ感度に与える影響についての研究は 1980 年代後半から Williams により行われてきており⁽⁷⁶⁾、微細構造の効果⁽⁷⁷⁾、吸着酸素の拡散モデル⁽⁷⁸⁾、被検ガス拡散モデル⁽⁷⁹⁾、金属酸化物における定常・非定常解析⁽⁸⁰⁾などの多くの報告が提案されている。しかしながら、これらの提案については、酸化反応による被検ガスの消費をそれほど考慮していないため、実験結果との対比はほとんどなされていなかった。そこで、我々はナノサイズの SnO₂ 粒子からなる薄膜型素子において、H₂ 及び CO に対する感度の膜厚依存性について調査した。この Fig.1.11 に示すように、膜厚の減少に伴って、水素ガスに対する感度は膜厚依存性を示さなかった。これは、分子径が小さな水素ガスは膜厚が減少すると、膜内部まで拡散するのに対し、分子径の大きな CO ガスは膜厚を薄くしても内部まで拡散しにくいことを意味している。また、被検ガス分子は、粒子間の空隙を通過して膜表面から内部に拡散するため、その過程で酸化反応により消費される。その後、内部にいくほどガス濃度が低下し、感応膜中はガスの濃度勾配が生じている。

細孔内のガス拡散機構は細孔半径 r に依存しており、 $r > 50 \text{ nm}$ (マクロ孔)では分子拡散、 $50 \text{ nm} > r > 2 \text{ nm}$ (メソ孔)では Knudsen 拡散、 $r < 2 \text{ nm}$ (ミクロ孔)では表面拡散に分けられることが知られている。センサに用いられる SnO₂ 粒子は、難焼結性であり、600°C で焼結しても結晶子径が 10-20nm に抑えることができるため、細孔径がメソ孔領域に当たり、ガス拡散は Knudsen 拡散により進行すると示唆される。Knudsen 拡散係数式 1.19 により与えられる。R は気体定数、T は絶対温度、M はガス分子量である。この式より、 D_k がガス分子の分子量 M の平方根に反比例することがわかる。

$$D_k = \frac{4r}{3} \cdot \left(\frac{2RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

Sakai、Matsunaga らは、この薄膜センサ感応膜中のガス拡散性について、反応-拡散方程式を用いた解析を行っている^(81,82)。アルミナ基板上の多孔質薄膜を想定したガス拡散の厚膜依存性について、薄膜型センサのガス拡散モデル図を Fig.1.12 に示す。ガス拡散条件を $x=0$ のとき $C=C_s$ 、 $x=L$ のとき dC/dx として、ガスの反応拡散方程式を解くと、薄膜型センサのセンサ感度の膜厚依存性は、反応速度定数 k とクヌーセン拡散定数 D_k を用いて次の式(1.13)のように示される。

$$C = C_s \frac{\cosh\left\{(L-x) \cdot \left(\frac{k}{D_k}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}}{\cosh\left\{L \cdot \left(\frac{k}{D_k}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}} \quad (1.13)$$

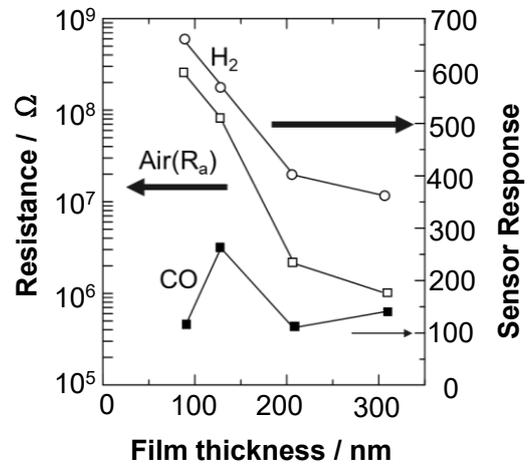


Fig.1.11 800ppm 水素および 800 ppm CO に対する薄膜型 SnO₂ センサの膜厚とセンサ感度の関係

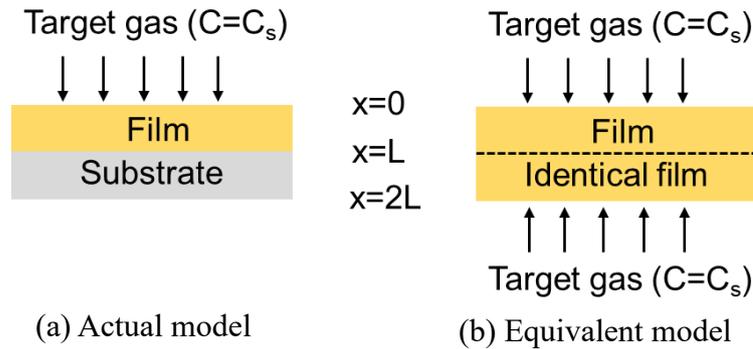


Fig.1.12 薄膜型センサの拡散モデル⁽⁸³⁾

このようにガス濃度は k / D_k 値によって大きく異なっており、 k / D_k 値の増加とともにガスの侵入深さが小さくなることからわかる。Fig.1.13 は反応速度がガス濃度(C)に比例する(速度定数 k)と仮定し、定常状態において感応膜中の深さ方向(x)でガス濃度がどのように減少していくかを、パラメータ $m = L(k / D_k)^{1/2}$ に対して示したものである。これより、表面反応速度が大きく、拡散係数が小さい場合、感応膜の極表面近傍のみがセンサとして働くことがわかる。このようなガス拡散方程式を用いた検討により、ガス感度が膜厚、ガス拡散係数および反応速度定数に大きく依存することが明らかとなった。

Fig.1.14 にセンサ感度の温度依存性を膜厚の違いに対して解析した結果を示す。センサ感度は作動温度に対して火山型の曲線を描く。これは、前述のセンサ感応膜の利用効率(U)を用いて説明でき、センサ感度のピークとなる温度に対して、低温側では反応速度がセンサ感度に対して支配的であり、高温側ではガス拡散性がセンサ感度に対して支配的となる。また、膜厚の増加とともにセンサ感度の最大値が減少、低温側側に移動している。すなわ

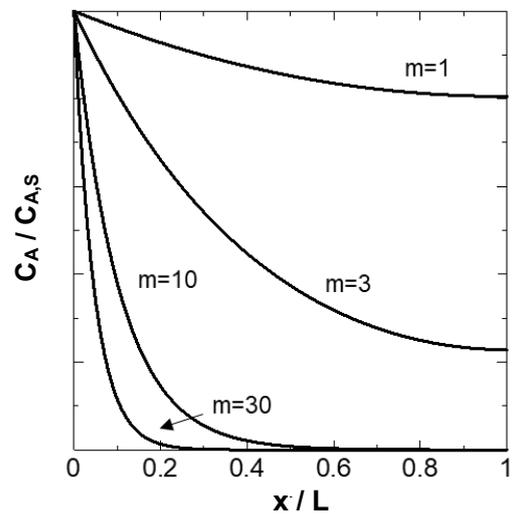


Fig.1.13 膜厚に対するガス濃度変化⁽⁸⁴⁾

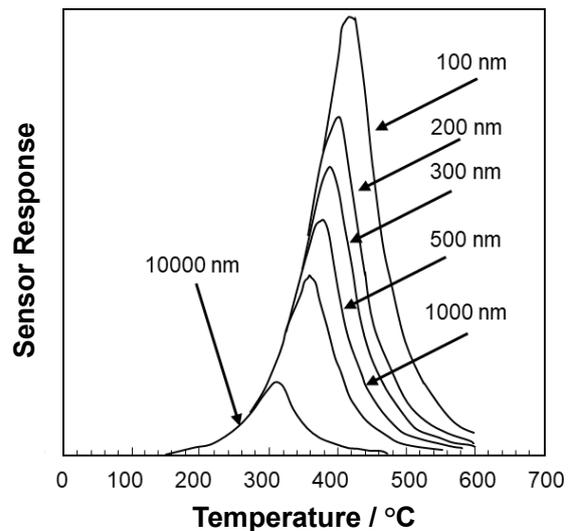


Fig.1.14 センサ感度の膜厚依存性⁽⁸³⁾

ち、感応膜中のポアサイズが同じであれば、膜厚を薄くすることで、感度は高温側で高くなる。このような傾向は、 H_2 や CO などの単純反応系のガスについてよく確認される。一方で、ポアサイズが比較的大きい場合で、 C_2H_6 、 C_3H_8 など分子径が大きく H_2 などの反応性の高い分解ガスが生じる場合では、膜厚がある程度厚い場合に感度が高くなることもあり、注意が必要である。

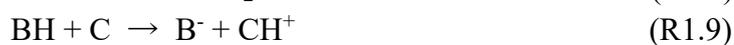
1.4 助触媒

1.4.1 固体酸触媒および固体塩基触媒の反応経路の違い

固体酸、固体塩基とは固体表面が酸性、塩基性を示す物質のことであり、これらの物質の研究は、1901年に小林博士が、蒲原粘土が湿ったリトマス紙を赤変させることを発見したのに端を発している。現在ではこの性質を利用して、多くの触媒が生み出され、様々な場所で活用されている。表 1-8 に代表的な固体酸触媒と塩基触媒を示す。

固体酸触媒、固体塩基触媒とは、物質固有の性質につけられる名称ではなく、物質の作用に対してつけられる名称である。

ブレンステッドの酸塩基を考えると、ある反応物 BH に対して、 CH または C が作用し、反応式(1-28),(1-29)のような反応が起こる場合、 BH に対して CH は酸として(プロトン供与体)、 C は塩基として(プロトン受容体)作用したという。



カチオン BH_2^+ 、アニオン B^- がさらに反応し、他の生成物を与え、この過程で CH, C が再生されるとき、 CH は酸触媒、 C は塩基触媒と呼ばれる。

それ故に、固体酸触媒、固体塩基触媒とは、反応物に対して、酸として、あるいは塩基として作用し、カチオン中間体、アニオン中間体を生成することによって、全体の反応を促進する固体触媒ということができる。このことはルイス酸(電子受容体)、ルイス塩基(電子供与体)の定義にも当てはまるが、厳密には結晶構造の違いにより発現機構が異なる。一般的に固体酸触媒や固体塩基触媒が酸性、塩基性の反応を示す活性中心は、それぞれ酸点、塩基点と呼ばれ、触媒表面上のステップやキックなどの不飽和結合に存在するとされている。

Table.1.4 代表的な固体酸触媒と固体塩基触媒

固体酸触媒
$SiO_2 \cdot Al_2O_3$, $SiO_2 \cdot MgO$, $SiO_2 \cdot ZrO_2$, $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, 各種ゼオライト, 各種ヘテロポリ酸, 各種リン酸塩, 陽イオン交換樹脂
固体塩基触媒
アルカリ金属酸化物, アルカリ土類金属酸化物, La_2O_3 , ThO_2 , アルカリ金属担持酸化物, アルカリ金属イオン交換ゼオライト

Thomas の酸性発現の一般則は以下の 2 点からなる。

- (1) 2 種の酸化物を複合した時、正の電荷の大きい元素を正の電荷の小さい元素で置換すると、 H^+ が存在し酸性を示す。
- (2) 正の電荷をもつものの、一方の配位数が、ほかの 2 倍であるとき、酸性が発現する。

このように、局所的な電荷過不足により、酸点、塩基点が発現するとされている。

塩基点の発現については、代表的な固体塩基触媒のアルカリ土類酸化物について、幾つかの報告がある。アルカリ土類酸化物は、大気に接していると、表面は H_2O と CO_2 、あるいは O_2 と反応し、表面層は、水酸化物、炭酸塩、あるいは過酸化物に近い形態になっている。これを高温で加熱し、表面から H_2O, CO_2 あるいは O_2 を除去することによって、塩基点が現われる。表面構造の研究では、 MgO について、UV、光ルミネッセンスを用いて行われている。 MgO 表面には、配位数が 5 より小さく、配位数の異なる 2 種の表面 O^{2-} が存在することが推定された。配位の不飽和な金属カチオン-酸素アニオンの対は(100)面の角と稜、あるいは高指数面に存在する。ガス吸着の光ルミネッセンスに及ぼす影響から、配位不飽和な表面イオンが、高い反応性を示すことがわかる。このような配位不飽和な $Mg^{2+}O^{2-}$ が塩基点となっていると考えられる。 $Mg^{2+}O^{2-}$ の対として、それぞれのイオンの配位数とその最近接イオンの配位数が異なるものが数種類ある。それぞれ対の塩基性の強さについては、今のところ不明である。

このような触媒の酸塩基性は、反応物質との反応の活性に影響を与えることが知られている。被酸化物が塩基性（電子供与性）の場合、酸性触媒ほど活性が高く、触媒酸量とよい相関がある。一方、酸性の被酸化物では塩基性触媒が活性化に有効である⁽⁸⁷⁾。

固体酸の使用例としては、オレフィン異性化のようにブレンステッド酸として H^+ を供与し、アルキルカチオンを生成させる反応や、パラフィンから H として電子を受け取るルイス酸として働き、アルキルカチオンを生成させる反応など、工業的に実用化されている触媒も多い。固体塩基触媒に関しては、 H^+ を引き抜くブレンステッド塩基のみが報告されている。使用例としては、二重結合異性化や、アミノ化、水素化といった不可反応、アルコールからの脱水素に活性を示す。

1.4.2 ペロブスカイト型酸化物

I. 1.3.1 結晶構造⁽⁸⁸⁻⁹⁰⁾

ペロブスカイト型酸化物は ABO_3 の組成で表され、A サイトはイオン半径の大きなカチオン、B サイトはイオン半径の小さなカチオンが入る。この構造は B サイトの酸化物イオンの配位数は 6 配位であり、酸化物イオンの八面体の中心に B サイトカチオンが位置し、A サイトの酸化物イオンの配位数は 12 配位である(Fig.1.13)。A サイトに入るカチオンはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属と多様であり、B サイトに関しても A サイトや酸化物イオンの電荷状態に依存し、多様である。理想的な結晶構造を持つ場合、B-O の距離は

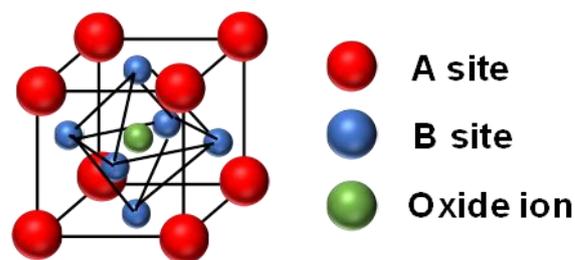


Fig. 1.13 ペロブスカイト型酸化物の結晶構造

$a/2$ (a は立方晶における格子定数)であり、A-Oの距離は $a/\sqrt{2}$ で表される。イオン半径との関係は以下の式(1.14)に示される。

$$r_a + r_o = \sqrt{2}(r_b + r_o) \quad (1.14)$$

r_a はAサイトカチオンのイオン半径、 r_o は酸化物イオンの半径、 r_b はBサイトカチオンのイオン半径を示している。しかしながら、実際はこの式に従わないため、Penaら⁽¹⁰²⁾の論文よりGoldschmidt⁽¹⁰⁴⁾によって提案されたとされているトレランスファクター t を以下の式(1.15)に示す。

$$t = \frac{(r_a + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (1.15)$$

このトレランスファクターは室温で適用可能である。理想的な立方晶のペロブスカイト型酸化物は $t=1$ であるが、1より低い値 $0.75 < t < 1$ 、 $1 < t < 1.13$ の値においてもペロブスカイト型酸化物は確認されるが、1から離れるほど理想的な立方晶構造から歪んだ構造をとる。立方晶から歪んだ結晶構造として、斜方晶系、菱面体晶系、正方晶系、単斜晶系、三斜晶系が挙げられる。しかしながら、これらの歪んだ結晶構造は高温において立方晶に相転移をする。この相転移は温度上昇に伴い、いくつかのステップを経て発生する場合がある。

II. 酸素収脱着特性⁽⁸⁸⁻⁹⁰⁾

結晶構造を定めるものとして、前述のイオン半径の条件に加えて電気的中性、すなわち、AとBの電荷の合計は酸素アニオンの総量に等しい。さらに、ペロブスカイト型酸化物はAサイトおよびBサイトの部分置換が可能であり、ペロブスカイト構造を保持しながら多数の化合物が得られる。AサイトおよびBサイトに価数の低いカチオンを置換した場合、カチオンの電荷合計が酸素アニオンの総量より少なくなる。電気的中性を保つために酸化物イオンが欠損し、格子内に酸素欠陥を生じる。これにより酸化物イオン伝導性を発現する。その時の組成式は $ABO_{3-\delta}$ で表される。ペロブスカイト表面および格子内からの酸素放出

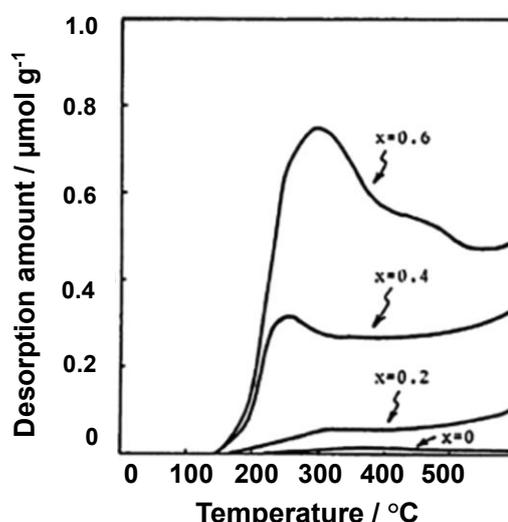


Fig. 1.14 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0\sim 0.6$)のTPD 曲線⁽⁹¹⁾

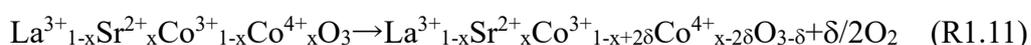
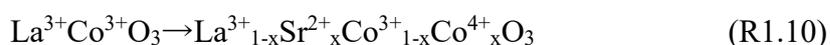
は O_2 -TPD(O_2 Temperature-Programmed Desorption)や同位体酸素交換分析によって評価される。酸素脱離には α 酸素と β 酸素の二種類の酸素脱離種が存在する。 α 酸素は比較的低温で現れる酸素脱離種であり、Kaliaguineら⁽⁹²⁾は、XPS分析において α 酸素種は O または O_2 と考えられ、表面上の遷移金属サイトに弱く結合し、低温から中間温度で放出するとしている。一方、 β 酸素は α 酸素と比較して高温域で現れる酸素脱離種であり、格子内から脱離する酸素である。脱離のプロセスとしてはペロブスカイト

内の遷移金属カチオンの還元によっておこる。これらの酸素脱離は可逆的に起こり、ペロブスカイト型酸化物は前述の圧カスイングや温度スイングへの材料として検討されている^(93,94)。α酸素とβ酸素の関係については Teraoka ら⁽⁹⁵⁾が検討しており、α酸素は A サイトの部分置換により脱離量が増加し、β酸素は B-サイトのカチオンの還元に対応し、部分置換するカチオンの価数の低下に対応していることを示している。さらに Bell ら⁽⁹⁶⁾は $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ において固相法、クエン酸を用いた有機酸錯体法、ゾルゲル法、炭酸塩を用いた共沈法、シュウ酸塩を用いた共沈法などの合成方法の違いによってもα酸素及びβ酸素の挙動が変化すると報告している。また Nakamura ら⁽⁹⁷⁾は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0\sim 0.6$) において Sr^{2+} の増加に伴い、α酸素の脱離量が増加すること (Fig. 1.14) を示しているが、α酸素量は表面酸素のみでは説明できないとしている。

III. 触媒特性⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾

B サイトが二つの原子価状態を有するペロブスカイト型酸化物の場合、一般的に酸化反応に対して活性がある。代表的な材料として、 LnBO_3 (Ln はランタノイドであり、多くの場合 La) の組成で表されるものが挙げられる。これらは B サイトに Mn、Co、Ni、Fe などが入り、一酸化炭素や炭化水素の酸化用触媒として検討されているペロブスカイト型酸化物である。酸化反応においては二つのメカニズムが提案されている。低温における酸化反応はペロブスカイト型酸化物表面の酸素種のみが酸化プロセスに参与する機構である **Suprafacial** 機構が起こるとされている。CO 酸化は典型的な反応であり、この機構によって支配される。

一方高温においては、バルクの酸素が参与する **Intrafacial** 機構が起こるとされている。バルクの酸素が酸化プロセスに参与するため、表面の酸素欠陥をバルクの酸素により充填するような機構をとる。張ら⁽⁹⁸⁾によると B サイトに Mn を用いた場合、格子内の酸素欠陥量が少ないため **Suprafacial** 機構が支配的であると考えられている。一方 Co を用いた場合、 Co^{4+} が不安定もしくは生成しにくいことから酸素欠陥量が多く、バルクの酸素が酸化反応に参与しているため **Intrafacial** 機構が支配的であるとされている。また LaCoO_3 に Sr を置換した場合でも以下の (R1.10) 式に従って Sr 置換により Co^{4+} が生成するが、 Co^{4+} は異常原子価であるため、 Co^{3+} に戻りやすくバルクの酸素が脱離しやすくなることから説明できる。



また Oliva ら⁽⁹⁹⁾は $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ce}$) 触媒のメタン酸化において Mn^{4+} の数が酸化特性に参与していることを示唆している。また B サイトの置換する元素として、Co や Mn 以外にも Fe を置換した LaFeO_3 が挙げられる。Fe は Co や Mn と比較して、Co の酸化活性が低いことが知られている⁽¹⁰⁰⁾。しかしながら、鉄原料が低コストであり、Fe イオンの還元性が酸化反応の活性の参与に期待されている。Yakovleva ら⁽¹⁰¹⁾は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ について検討しており、 $x=0.3$ が最も高い活性を示した。これは XRD 解析の結果から、 $x=0.3$ の場合単層ではなく立方晶と斜方晶の異なる 2 層から構成され

ており、これが酸化活性に寄与しているとしている。またこれら以外にも Ni を置換した $\text{LaNiO}_3^{(102)}$ や Cu を置換した $\text{LaCuO}_3^{(103)}$ なども検討されている。

1.5 MEMS 技術を用いたマイクロガスセンサ

1.5.1 MEMS 型マイクロセンサ^(85,86)

MEMSとはMicro electro mechanical systems(微小電気機械システム)の略称で、1970年前後に開発され、シリコンウエハやガラス基板、有機材料などの上に、微細加工技術を用いて、電気的要素と機械的要素が集積化されたデバイスを指している。

集積回路は、多数のトランジスタ回路により機能を発揮し、複雑かつ膨大な要素を持つ。一方で、MEMS では、センサやアクチュエータなどの様々な要素を有し、機械・電気・光・材料などの多様な知識を融合している。そのため、三次元構造のセンサやアクチュエータなどが搭載されていることが最も大きな特徴である。さらに、MEMS は、微小なデバイスであり、小さなスペースに収めることが可能なため、スマートフォンなどの携帯機器、装置内部が複雑な保守検査機械などにおいても使用可能である。MEMS 市場に目を向けると、世界的な市場規模としては、2017年では約 140 億ドルであるのに対して、2022 (平成 34) 年には約 250 億ドルとされており、年率 2 桁以上の成長率が見込まれている。2010 年度の国内 MEMS 市場は、約 7,200 億円であったが、ライフケア、バイオ、自動車や携帯電話・スマートフォンなどの利用の増加により 2020 年には 3 兆 1,300 億円に到達すると予想されており、著しい市場拡大が期待されている。

既述したように、MEMS 技術を用いることでセンサの小型化や消費電力の低減などの特徴を有する。この技術の進歩に基づき、近年、大きな流れとして人の五感の代替をするセンサへの応用が進められており、IoT デバイスへ向けた研究がなされている。この IoT への進展に伴い、ビッグデータとして解析することで、生産活動の効率化や新規サービスおよび製品が期待される。また、1 兆個のセンサを用いることで、あらゆる人のヘルスケアやクリーンエネルギーの確立など、幅広い分野での社会的課題の解決を目指す「トリリオンセンサ」も提唱されている。

1.5.2 パルス加熱駆動による効果

従来型の半導体ガスセンサは素子サイズと消費電力が大きいいため、モバイル機器へ応用することが難しく、用途が限られる。この課題を解決するためには、MEMS 技術により開発された、小型で省電力な MEMS 型のマイクロガスセンサが有用である。Fig.1.15 に半導体式、接触燃焼式、熱電式等に用いられる MEMS センサ基板の概略図を示す。感応部の大きさは約 100 μm 四方であり、従来型のセンサ素子と比較して超小型化されている。

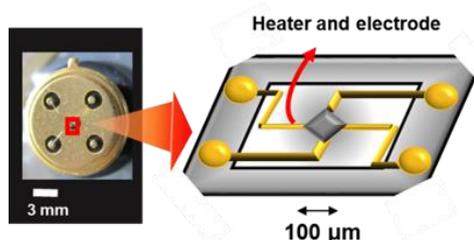


Fig.1.15 MEMS ガスセンサの概略図

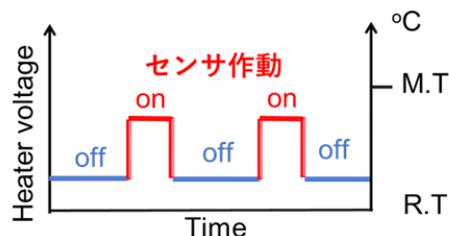


Fig.1.16 パルス加熱

フィガロ技研(株)の従来型ガスセンサである、TGS2600⁽¹⁰⁴⁾(感応部が 1.5 mm 四方)と比較すると 15 分の 1 まで小型化されている。また、基板部分がエアブリッジ構造をとり、これにより熱膨張による歪みを緩和することができ、この構造により高い熱絶縁性と低熱容量が実現されている⁽¹⁰⁵⁾。そのため昇温に必要な時間が大幅に短縮され、室温からガス検知温度まで昇温するのに要する時間が、従来型の秒オーダーから 0.03 秒に短縮された⁽¹⁰⁵⁾。この優れた熱特性により MEMS ガスセンサはヒータの ON、OFF を切り替え間欠的に加熱するパルス加熱での駆動が可能となる(Fig.1.16)。またヒータの ON 時間を 0.2 秒、OFF 時間を 29.8 秒に設定することで、センサの消費電力を 170 μW まで低減することができる。

センサの小型化、電池駆動化により今までは搭載できなかったモバイル製品やウェアラブル機器への応用が可能になる。モバイルセンサが可能になれば日常的に口臭やアルコールのチェックをすることもでき、新築住宅の VOC ガスや周辺の空気質を容易に計測することで、シックハウスやぜんそくなどの症状をあらかじめ回避できる可能性がある。この技術を用いて、2018 年に体臭や口臭を計測する Kunkun body がコニカミノルタから実用化されている⁽¹⁰⁶⁾。さらに、将来的にはスマートフォンに搭載することで様々な発展が期待されている。スマートフォンへの CO₂ およびオゾン用のガスセンサの搭載により、呼吸状態に悪影響を及ぼす汚染物質や毒性の高い CO などの検知が可能であるとされている⁽¹⁰⁷⁾。

そのほかにも、日本の高齢化が進行する中で、医療、介護分野における機器やサービスの充実、さらに、社会福祉コストの軽減が社会課題として挙げられている。この課題を解決するため、人体には非侵襲的な医療技術として、検体の採取が容易であり、迅速に結果が確認できる呼気分析が注目されている。この呼気分析について、様々な生体ガスと関連する疾患や人間の体調との関係や検出方法を示している。水素やメタンを計測することで腸内環境のモニタリングが可能になることが期待されている。食べ物が小腸で吸収されず、そのまま大腸へ移動した場合、細菌のえさとなり、細菌が大量繁殖してガスが発生することが由来である。また、呼気中

の VOC ガスを検出することにより、がんの早期発見が可能になることが知られている。今日、日本における疾患による死亡率のトップは肺癌であるため、世の中での関心度が非常に高い。肺癌による死亡率が高い背景としては、病院での診断後ではすでに手遅れのケースが多いことから、VOC ガスの検知に対する期待が高まっている。上記に述べた用途だけでなく、今後様々な用途での MEMS 型ガスセンサの応用が期待されている^(108,109)。

① 感応膜の温度減少による
電極近傍のガス濃度の増加

② 燃焼反応

③ 膜内部のガス濃度低下

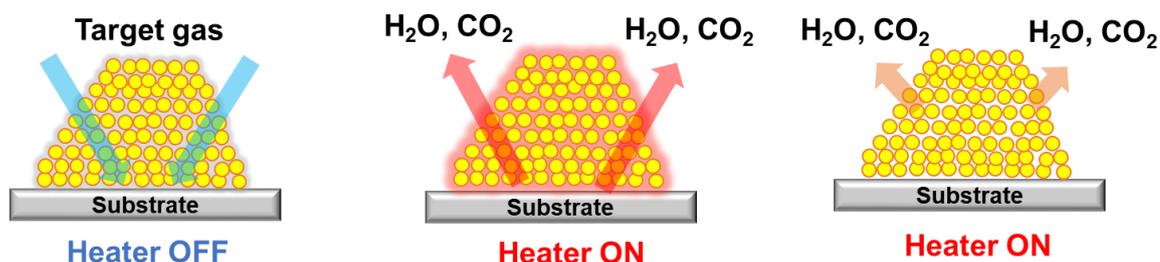


Fig.1.16 パルス加熱中でのセンサの被検ガスとの反応過程のモデル図⁽¹¹⁰⁾

次に MEMS ガスセンサの大きな特徴である、パルス加熱について詳しく説明する⁽¹¹¹⁾。パルス加熱のように、ヒータ温度を変化させながらセンサを作動させる温度変調駆動は 1970 年代にはすでに提案されている^(112,113)。その後、1990 年代から 2000 年代にかけて温度変調駆動のセンサの研究が活発に行われている^(114,115)。このパルス駆動を用いる目的は、ガス種により温度変調駆動させた際の抵抗値の変化が異なることを利用した選択性の向上、高感度化^(116,117)である。また、消費電力を削減や反応速度の分析である。これらのパルス駆動型ガスセンサについては、従来型センサの連続的にセンサを加熱する定常加熱とパルス加熱では、ガスの拡散状態が異なることが考えられる⁽¹¹⁰⁻¹²¹⁾。

本研究においては、パルス加熱中でのセンサの被検ガスとの反応過程のモデル Fig.1.16 を示す。まずパルス冷却時においては電極近傍へ被検ガスが拡散し、その後パルス加熱直後には膜全体における燃焼反応が引き起こされます。その後、パルス加熱が安定することにより連続加熱状態の被検ガスの拡散状態へ移行します。このパルス加熱の特性を活かして、ガスセンサに新しい機能を付与することができると考えられる。兵頭ら^(122,123)は吸着燃焼式ガスセンサにおいて、パルス駆動時のヒータの OFF 時間で VOC を吸着させ、ヒータ ON 時に燃焼させることで高い感度及び高選択性が得られている。このような新しい機能を MEMS 型半導体ガスセンサに付与することで、さらなるガスセンサの高性能化が期待できると考えられる。

1.6 本研究の目的と概要

SnO_2 は、広く使用されているガスセンサ材料である。我々は、これまで Receptor function、Transducer function、Utility factor の 3 つの材料設計指針を融合した高感度ガスセンサを提案してきた。また、更なる高感度化のため、Utility factor の展開を試みており、小型の MEMS 型ガスセンサに注目している。この MEMS 型ガスセンサでは、ヒータの ON/OFF を瞬時に切り替えるパルス加熱駆動が可能である。このパルス駆動を用いることで素子冷却時においてガスの拡散性が向上することが考えられる。これまでに、このパルス駆動を用いた新規ガス検知手法を適用し、パルス駆動型ガスセンサの極微量 VOC ガスに対するセンサ感度の高感度化を可能としている。本論文では、燃焼活性の低いガスに対する高感度化を試みた。そのために、温度変化による酸素吸脱着特性を持つペロブスカイト型酸化物を SnO_2 へ添加、さらにパルス加熱駆動条件を最適化し、空気中の O_2 の負電荷吸着量を向上させようと試みた。第 2 章では、センサ材料の調製法とセンサ素子の作製方法、そしてセンサのガス応答の測定方法について説明する。第 3 章ではシングルパルス加熱駆動による低濃度エタノール検知を試みた。また、BLF 導入、作動温度の違いによるセンサ特性の調査を試みた。第 4 章では、更なる高感度化を目指して前処理による負電荷吸着酸素の影響を試みた。またこの影響を調査するため、前処理における温度、前処理後の冷却時間、Air 中の電気抵抗値の違いを調査した。第 5 章では、第 4 章で得られた前処理条件を基に、ダブルパルス加熱駆動を用いて $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ に対するセンサ特性を調査した。次に、本論文における総括を行い、最後に謝辞という構成となっている。

第 2 章

実験方法

2.1 緒言

2.1.1 微粒子調製法

2.1.2 水熱プロセスによる微粒子の合成

2.1.3 ペロブスカイト型酸化物調製法

2.2 試料調製

2.2.1 SnO₂ ナノ粒子の調製

2.2.2 AMP 法による Ba_{0.9}La_{0.1}FeO₃(BLF)の調製

2.3 センサ材料の評価方法

2.3.1 X 線回折による材料の同定と結晶子径の算出

2.3.2 BET 法によるセンサ材料の比表面積の測定

2.3.3 レーザー散乱による粒子径の算出

2.3.4 レーザー顕微鏡による膜の形状観察

2.3.5 SEM による表面観察

2.3.6 熱重量測定による酸素収脱着特性の評価

2.3.7 O₂-TPD および C₂H₅OH-TPR 測定による吸着特性の評価

2.4 センサの作製とセンサ特性の評価方法

2.4.1 センサ素子の作製

2.4.2 センサ特定の評価方法

2.1 緒言

本章では、 SnO_2 ナノ粒子およびペロブスカイト型酸化物の各種調製方法を述べた後、本論文における各種材料の調製方法及び評価方法を述べる。

2.1.1 微粒子調製法

半導体ガスセンサで主に用いられる材料である SnO_2 の調製方法について以下にまとめた。

I. ゼル-ゲル法

ゼル-ゲル法は溶液を出発として多孔質ゲル、ガラス、セラミックス、有機無機ハイブリッドなどの材料を合成する方法であり、調整方法の報告例で大半を占める。特徴として、高温材料を低温で合成可能であり、材料によっては $100\text{ }^\circ\text{C}$ および $150\text{ }^\circ\text{C}$ 程の低温で合成できる。ゼル-ゲル法は金属アルコキシドを含む溶液を出発原料として、溶液中で化合物の加水分解・重合反応を起こし、溶液を金属酸化物および水酸化物の微粒子が溶解したゾルに変化させ、さらに反応を進行させゲル化し、乾燥させる⁽⁴⁶⁾。例として、Rella ら⁽⁵¹⁾ は、 SnCl_4 とイソプロパノールを攪拌・加熱後、水とイソプロパノールの混合溶液を加え、加水分解させた後、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成により 10.6 nm の SnO_2 を得ている。また、Diéguez ら⁽⁵²⁾ は、 SnCl_4 水溶液にアンモニア水を加え、得られた水和化合物の焼成前後での製粉(遊星ボールミルによる粒径の均一化)により、 SnO_2 の粒径制御を行っている。

II. 共沈法

共沈法は、金属塩の混合溶液を用いて、金属イオンを含む沈殿物を析出させる方法であり、沈殿物を熱分解することにより、多成分系酸化物を得ることができる。共沈法による沈殿生成は、溶解度積を用いて、化学平衡から定量的に議論可能である。この方法では、Sangaletti ら⁽⁴⁹⁾ が 0.142 M 無水エタノール希釈 SnCl_4 と 2 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ からスズオキシ水和物の調製を行い、その後の乾燥・焼成で SnO_2 を得ている。また、Wang ら⁽⁵⁰⁾ は、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から $\text{pH } 2$ の条件で SnO_2 を得ている。

III. 加水分解法

金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩などの無機塩、あるいは有機金属化合物の 1 種である金属アルコキシドの加水分解反応により、沈殿を生成する方法である。通常、生成物は、水酸化物あるいは含水酸化物となり、微粒子かつ低温での熱分解が可能であるため、酸化物微粒子をつくる原料粉体として広く利用されている。Mohamad ら⁽⁵³⁾ は、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と HCl 溶液から、Kawahara ら⁽⁵⁴⁾ は、 SnCl_4 水溶液の加水分解からそれぞれ SnO_2 を得ている。ゼル-ゲル法、共沈法、加水分解法は、調製過

程における違いによって区別されていたが、近年、調製法が混同しているため、明確な区別がなされていない。

IV. CVD 法および PVD 法

CVD 法は、揮発性金属化合物の熱分解、もしくは揮発性金属化合物や金属蒸気と、その他の気体との間の反応により、金属や化合物微粒子を調製する方法である。この手法での化学反応には、1 種類の反応ガスによる熱分解と 2 種類以上のガス間の反応が存在する。例として、Mukhopadhyay ら⁽⁵⁵⁾は、 SnCl_2 と SnS を基板上に堆積させ、CVD 法を用いることで、 SnO_2 薄膜を基板上に形成している。一方で、PVD 法は、目的の生成物と同じ組成の固体原料を蒸発させた後、急冷・凝縮させることで微粒子を得る手法である⁽⁵⁶⁾。

2.1.2 水熱プロセスによる微粒子の合成⁽⁵⁷⁻⁶⁰⁾

水熱プロセスは、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度、数気圧以上の水または水溶液の存在下での反応を用いており、水熱反応、ハイドロサーマル反応とも呼ばれている。組成や純度のコントロールによって粒径分布の制御が可能であり、流動性に優れた球状超微粒子が得られる。高温高压水を反応の 1 成分、圧力、触媒、溶媒として作用させることで、大気下では進行しにくい反応を促進し、分解、参加、結晶化など様々な反応を利用できるため、各種セラミックス微粒子を合成する手法として注目されている。本研究では、単分散化 SnO_2 を調製するための手法として用いた。

2.1.3 ペロブスカイト型酸化物調製法

I. 固相法

固相法は、従来より使用されている調整法であり、工業的において一般的な調整法である。この手法は、原料である金属酸化物、炭酸塩、水酸化物を混合し、融点の 2/3 以上の温度で 10 時間以上かけて焼成する⁽⁶¹⁻⁶³⁾。固相法は金属の分散性が低く、均一な材料が得られにくいことから高温焼成が必要である⁽⁶⁴⁾。それゆえ、消費エネルギーが高いことだけでなく長い焼成時間によって構成する元素(例： Pb)が蒸発する問題がある⁽⁶¹⁾。

II. 共沈法

共沈法は、最も古い調整法の一つであり、カチオンを含む水溶液と沈殿剤として作用する溶液を混合し、濾過・乾燥後、焼成を行い目的の生成物を得る手法である。固相法と比較して、沈殿物中の金属が高分散であるため焼成温度が低く、粒径は数 nm となる⁽⁶⁵⁾。

III. RHP 法

共沈法は、金属カチオンの析出が非常に困難であり、析出する位置および時間が不均一になることが問題として挙げられている。そこで、Teraoka ら⁽⁶⁶⁾は生成物の不均一性を解決するため「逆均一沈殿法(Reverse Homogeneous Precipitation method:RHP 法)」を提案した。この方法は共沈法とは逆にアルカリ溶液中に混合金属塩水溶液を滴下していく方法であり、大量の OH⁻中に少量の金属カチオンを加えることになる。したがって、金属カチオンの周りの pH は瞬時にアルカリ側へと移動する。そこで急激な核生成が生じ、使用する個々の金属の溶解度曲線に相違があった場合においても水酸化物の生成する速度はほぼ同時となる。これによって均一な生成物を調整することが可能となる。

IV. 金属塩分解法

金属塩分解法は、金属硝酸塩や酢酸塩を水に溶解させた後、蒸発乾固して得られる前駆体粉末を焼成する方法であり、数数 m^2g^{-1} 程度の比表面積を持つ生成物が調整可能である。

V. 有機酸錯体法

金属硝酸塩や酢酸塩等および有機酸（例：クエン酸、リンゴ酸）を水に溶解、蒸発乾固により得られた前駆体を焼成する手法である。金属イオンと有機酸の錯体を形成させることで異種金属元素が均一に混ざった前駆体を得ることができる。したがって、固相法や金属線分解法と比較して低い温度でペロブスカイト型酸化物を得ることができる。Teraoka ら⁽⁶⁷⁾は添加する有機酸を 5 種類用いて合成したところ、アモルファスリンゴ酸前駆体法（AMP 法）がクエン酸添加法よりも高比表面積であることを報告している。本研究ではこの AMP 法を用いて調製を行った。

2.2 試料調製

Table 2.1 に本章で使用した試薬を示す。

Table 2.1 使用試薬

試薬名	純度	会社名
(a) SnO ₂ ナノ粒子の調製		
塩化スズ (IV) 五水和物 SnCl ₄ · 5H ₂ O	98%	(株)Sigma-Aldrich
硝酸アンモニウム NH ₄ NO ₃	99%	(株)和光純薬工業
炭酸水素アンモニウム NH ₄ HCO ₃	99%	(株)和光純薬工業
テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(15%) (CH ₃) ₄ NOH		(株)和光純薬工業
(b) Ba _{0.9} La _{0.1} FeO ₃ (BLF)の調製		
酢酸バリウム Ba(CH ₃ COO) ₂	99%	(株)キシダ化学
硝酸ランタン La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	97%	(株)キシダ化学
硝酸鉄 Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	99%	(株)キシダ化学
DL-リンゴ酸	99%	(株)キシダ化学
アンモニア水 NH ₃ , H ₂ O		(株)和光純薬工業
(c) センサ素子作製		
グリセリン HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	99%	(株)関東化学

2.2.1 SnO₂ ナノ粒子の調製

本研究では、水熱合成法を用いて SnO₂ ナノ粒子を調製した。出発原料として塩化スズ(IV)5水和物 (SnCl₄ · 5H₂O) および炭酸水素アンモニウム (NH₄HCO₃) を用いて、SnO₂ ナノ粒子を調製した。

Fig.2.1 に単分散 SnO₂ 調製のフローチャートを示す。1M の NH₄HCO₃ 溶液中に滴下速度が 1s につき 1 滴となるように 1M SnCl₄ · 5H₂O を滴下し、スズ酸 (SnOH) を得た。攪拌を約 1 時間行うことによって十分に反応させ、半日程度デカンテーションを行い、スズ酸の沈殿物が得た。その後、上澄み液を除去し、遠心分離 (6000 rpm、25 °C、10 min) することによって得られた沈殿物を取り出した。次に、沈殿物中の塩素イオンを除去するために NH₄NO₃ を加えて 1.5 時間攪拌し、再度遠心分離 (6000 rpm、25 °C、10 min) を行った。NH₄NO₃ 溶液を用いた塩素イオンの洗浄を 10 回繰り返した。なお、塩素イオン含有の確認は、遠

心分離後の上澄み液に AgNO₃ を加えた際に生ずる白色沈殿 (AgCl) の有無によって確認を行った。次に、沈殿に含有する硝酸アンモニウムを除去するために、沈殿に純粋を加えて攪拌 (1.5 h) ・遠心分離 (10000 rpm、25 °C、10 min) の操作を 2 回行い、SnO₂ ゲルを得た。その後、TMAH 水溶液を用いて pH=10.5 となるように調整し、オートクレーブに移し水熱処理 (200 °C、20 h) を施すことで単分散 SnO₂ ゼルを得た。Fig.2.2 にオートクレーブの概略図を示す。得られたゼルは蒸発皿に移し、90 °C で一晩乾燥させることにより SnO₂ ゼル粉末を得た。ここで、メノウ乳鉢を用いて 30 分間粉砕を行った。その後、管状炉を用いて O₂ 流通下 (100 mL / min) で 600 C で 3 h 焼成を行い、SnO₂ 粉末を得た。また、この SnO₂ 粉末を再度 30 分間粉砕した。

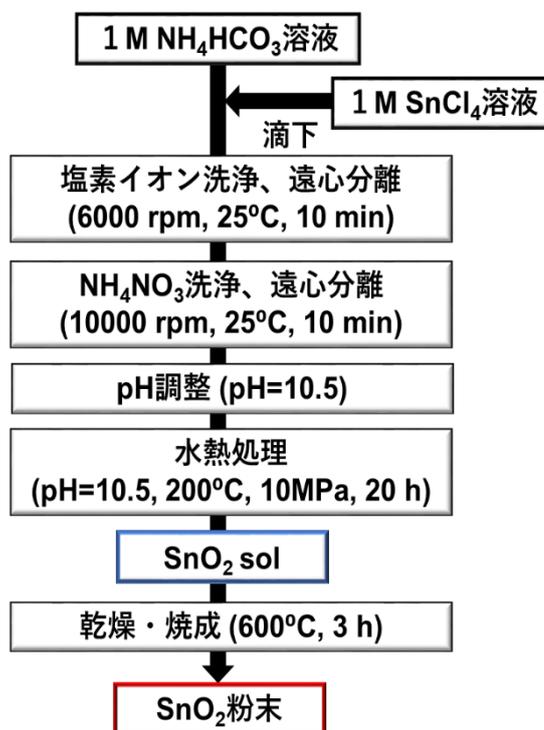


Fig.2.1 単分散 SnO₂ の調製方法のフローチャート

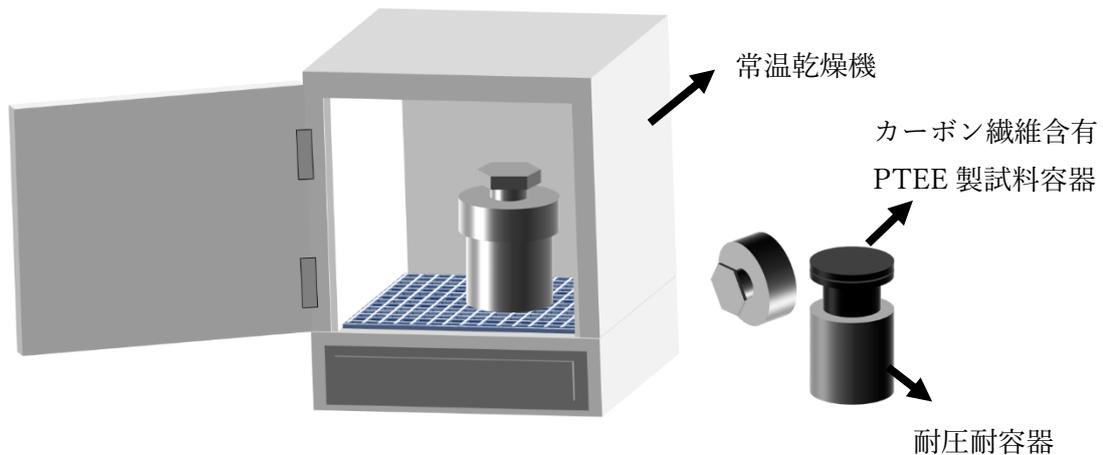


Fig.2.2 オートクレープ装置の概略図

2.2.2 AMP 法による $Ba_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ (BLF)の調製

本研究で用いる $Ba_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ (BLF) はアモルファスリンゴ酸錯体法によって調製した。各化学量論比になるよう酢酸バリウム、硝酸ランタン、硝酸鉄を測りとり、それらを蒸留水に溶解させ、金属塩の総モル量の 1.5 倍の DL-リンゴ酸を加えた。この混合溶液にアンモニア水を加えることにより pH=6 に調整した。その後、400 で蒸発乾固を行い、得られた前駆体をメノウ乳鉢で 30 分粉碎し、700°C で 5 時間仮焼成を行った。さらに、エタノールを用いて 30 分間湿式粉碎した後、900°C で 5 時間焼成を行った。再度、焼成後の粉末を 30 分間湿式粉碎した。

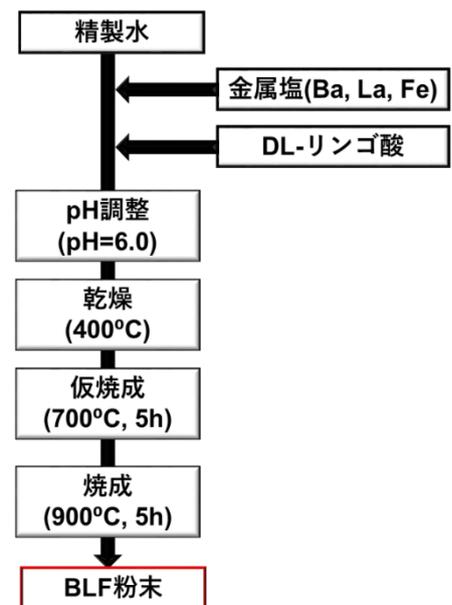


Fig.2.3 $Ba_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ (BLF)の調製方法のフローチャート

2.3 センサ材料の評価方法

2.3.1 X 線回折による材料の同定と結晶子径の算出

2.2.1 および 2.2.2 で調製した SnO_2 、BLF 粉末をガラスホルダーに圧着させ、X 線回折装置(MiniFlex、理学電気製)を用いて測定を行った。なお、測定条件は Table.2.2 に示すように、X 線源を $CuK\alpha$ (50 kV、30 mA)、スキャンスピードを $1.0^\circ / \text{min}$ 、スキャンステップを 0.01° 、走査範囲を $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ とした。測定後は、得られた回折パター

ンから Scherrer の式を用いて SnO₂ および BLF の結晶子径を算出した。粉末粒子を構成している単結晶とみなせる一次粒子は、結晶子が 1 μ m 程度で回折線の幅が広がり、2nm 程度以下になると非晶質の回折図形を示す。したがって、結晶子がそれらの中間の値であれば回折線ピークの半値幅 β を測定し、次式の Scherrer の式を用いることで結晶子径を求めることができる⁽⁴⁷⁾。

$$\text{Scherrer の式} \quad D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2.1)$$

D_{hkl} : 結晶子の大きさ (\AA , hkl に垂直方向の結晶子の大きさ)

k : 定数 (= 0.9)

λ : 測定 X 線の波長 (CuK α : 1.5418 \AA)

β : 結晶子の大きさによる回折線の広がり (rad)

θ : 回折線のブラッグ角 (度)

なお、 β の値は試料の回折線ピークの半値幅を用いた。Scherrer の式において一般的なピーク選択は、(010)(020) 面のような同一方向の回折面を組み合わせる。一方で、本論文では SnO₂ の主要ピークである (110), (101), (211) 面に対応する垂直方向の結晶子径を算出し、これらを平均化することで SnO₂ の結晶子径とした。

2.3.2 窒素吸脱着法によるセンサ材料の比表面積の測定

調製した乾燥粉末試料の比表面積および細孔分布の評価を自動比表面積/細孔分布測定装置 (BELSORP-miniII、日本ベル株式会社製) を用いて測定した。まず、粉末試料をサンプル管に適量測りとり、前処理として試料表面の吸着物を除去するために減圧加熱処理(真空中: $\sim 10^{-2}$ kpa、300 $^{\circ}$ C)を行った後、再度試料の正確な重量を測った。測定は、吸着質として窒素を使用し、測定条件として吸着温度を 77K、分圧比 P/P_0 (平衡圧力を飽和蒸気圧で割った値) = 0 から 1 の値を用いた。Fig.2.4 に典型的なガスの吸着等温線を示しており、それぞれの吸着等温線の形により特徴が異なる。なお、曲線が 2 重の部分では縦軸正の方が脱離曲線のヒステリシスを表している。

I (a) 型 : マイクロ孔のみを持つサンプル。(例 : ゼオライト)

I (b) 型 : 分布の広いマイクロ孔を持つサンプル。(例 : 活性炭-窒素)

II型 : 無孔性材料。(例 : 酸化物-窒素)

III型 : 無孔性材料で吸着質と吸着材との相互作用力が弱い。(例 : カーボン-水蒸気)

IV (a) 型 : メソ孔を持つサンプル。(例 : シリカ-窒素)

IV (b) 型 : 細孔径が 4nm よりも小さいメソ孔を持つサンプル

V型 : 細孔を持つサンプル。吸着質と吸着材の相互作用力が弱い。(例 : 活性炭-水蒸気)

VI型 : 表面エネルギーが均一なサンプル。(例 : グラファイト-Kr)

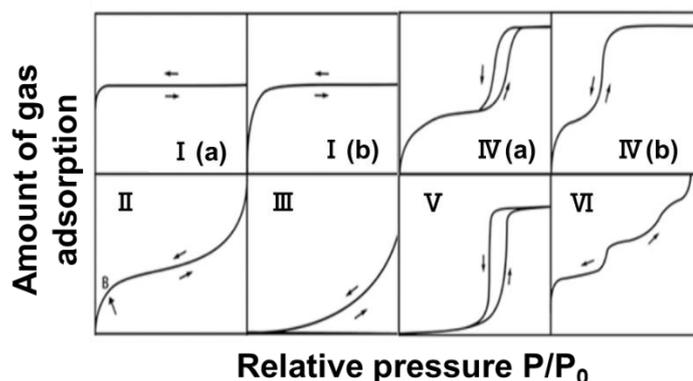


Fig.2.4 吸脱着等温線の分類⁽⁴⁸⁾

実際の測定では、これらのモデルに必ずしも当てはまるわけではなく、複合型の吸着等温線があらわれることがあるため、試料に応じて細孔の形状などを推測し、適切な解析法を用いる必要がある。本研究では、比表面積および細孔分布を以下に示す BET 法および BJH 法により導出した。

・ BET 法

BET 法は、通常ガス吸着等温線から多分子層吸着理論 (BET 理論) によって比表面積を解析できる。この理論は、固体表面の吸着が強いサイトから吸着が開始され、圧力が上昇するに伴って、吸着力が強い順に吸着サイトに吸着される。さらに、1 層目だけでなく、2 層目や 3 層目の多層吸着が生じることもモデルとして想定されている。

・ BJH 法

BJH 法は、酸化物ナノ粒子の細孔分布解析法として広く用いられており、メソ孔領域 (2~50nm) の細孔分布評価に有効な方法である。細孔分布曲線は、細孔半径 (r_p) に対する細孔体積変化率 ($\delta v_p / \delta r_p$) として表され、毛細凝縮の起こっている範囲においてシリンダー状の細孔半径は Kelvin 式により求められる。

$$\text{Kelvin 式} \quad \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (2.2)$$

ここで、 r_m はメカニカス半径、 γ は表面張力、 V_L はモル体積、 R と T はそれぞれ気体定数と絶対温度を示している。なお、メニスカス半径はコア半径 (r_k) に等しいと仮定し、コア半径は細孔半径から吸着厚みを差し引いた半径となる。

2.3.3 レーザー散乱による粒子径の算出

本研究では、レーザー粒径分布測定装置 (DLS-8000、大塚電子製) を用いて、 SnO_2 ゼル中の粒度分布の測定を行った。本装置は、サブミクロン領域 (3 nm~5 μm) の粒子を動的散乱法により測定する。通常、溶液中に分散した微粒子は、並進・回転等のブラウン運動をしており、それらの速度は粒径に依存する。ブラウン

運動をしている溶液中にレーザー光を照射するとレーリー散乱により光が散乱し、その散乱光を光子検出器により観測すると、Youngの光干渉モデルのように干渉し合う。さらに、粒子はブラウン運動によって絶えず動いているので、散乱光の干渉による強度分布もブラウン運動に伴って絶えず揺らぐ。したがって、粒子のブラウン運動の情報を粒径に換算することで、キュムラント法による平均粒径、ヒストグラム法による粒径分布（散乱強度・重量・個数分布）、累積分布等を自由な組み合わせで得ることができる。

2.3.4 レーザー顕微鏡による膜の形状観察

共焦点レーザー顕微鏡（VK-X1000、KEYENCE製）を用いて、MEMS素子上に塗布した試料の膜の形状を観察した。共焦点方式は、レーザー光を用いて2次元操作を行い、物質からの反射および散乱光を光検出器で読み取ることで検出している。短波長かつ直進性の高いレーザー光を照射するため、均一な光を照射する光学顕微鏡と比べて、散乱光が少ない反射光が得られることを特徴とする。検出器の前に設置されているピンホールにより、焦点距離からのみの散乱光を選択することで、鮮明な像が得られる。厚みのある物質に対しても、様々な深度でX,Y方向にスキャンすることで、2次元画像を取得し、断層像をZ方向に重ね合わせることで3次元画像を構築可能である。このレーザー顕微鏡を用いることで、非破壊で物質の構造・形状を観察することができる。

2.3.5 FE-SEMによる表面観察

センサ特性を測定するMEMSセンサ素子について、電界放射走査電子顕微鏡（FE-SEM、Field Emission type Scanning Electron Microscope、ULTRA55、ZEISS製）により素子表面の微細構造の観察を行った。センサ素子を試料台上にカーボンテープを用いて固定し、さらに素子の両側面もカーボンテープで固定した。センサ素子を横方向から観察する際は、試料台を傾けて観察を行った。また、感応膜表面をエネルギー分散型X線分散型X線分光法（EDAX、Energy Dispersive X-ray-spectrometry、AMETEK製）により元素分析を行った。

2.3.6 熱重量測定による酸素収脱着特性の評価

本研究では、酸素収脱着特性の一つとして、昇温に伴う酸素脱離の評価を熱重量測定(TG測定)により測定した。本測定ではTG/DTA6300(セイコーインスツル製)を用いた。制御された温度プログラムに従い、試料の重量を温度の関数として測定する方法である⁽⁴⁷⁾。Fig.2.5に本研究で用いた温度プログラムを示す。ここで、流通ガスはAirおよびN₂を用いており、N₂中の酸素脱離を測定する場合、前処理としてAir雰囲気下で1000℃まで20℃/minで昇温後30分保持した。その後、20℃/minで100℃まで

降温させ、100 °Cに到達した際に流通ガスを N₂に切り替えて 90 分保持した。次に、10 °C/min で 450 °Cまで昇温させ、30 分保持した後、10 °C/min で降温させた。Air 雰囲気の場合、100 °Cのときの流通ガス切替を省略し、それ以外の操作は同様である。なお、流通ガス流量は N₂ガスの置換を考慮し、300 ml/min で行った。測定後、得られた TG 曲線から昇温に伴う重量減少および TG 曲線を微分した DTG が酸素脱離ピークの温度分布の評価を行った。

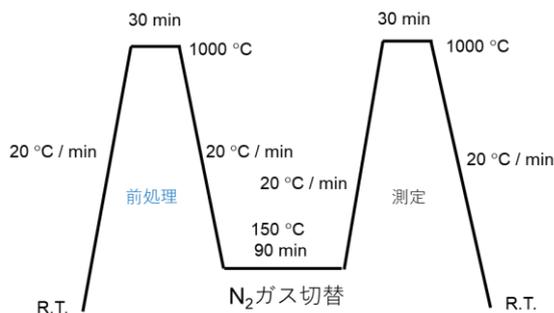


Fig.2.5 昇温脱離における温度プログラム

2.3.7 O₂-TPD および C₂H₅OH-TPR 測定による吸着特性の評価⁽⁶⁸⁾

本研究では、伯東(株)製の四重極型質量分析計を用いて、O₂-TPD および C₂H₅OH-TPR 測定による試料への吸着特性を評価した。昇温脱離法(TPD : Temperature Programmed Desorption)は、連続的な固体の温度上昇により、脱離する吸着分子、もしくは分解脱離する表面錯体を計測し、物理吸着および化学吸着の状態を評価する方法である。脱離した分子のスペクトルを用いて、脱離量、脱離温度、脱離ピークの数を取得することができる。本研究では、酸素との反応による吸着特性を評価した。Table2.2 に示す条件を用いて、O₂-TPD 測定を行った。

Table2.2 O₂-TPD 測定条件

顆粒サイズ	250 ~ 710 μm
試料重量	0.5 g
温度範囲	30 ~ 550 °C
昇温速度	5 °C /min
空間速度	22600 / h
前処理	30 ~ 550 °C, 21%O ₂ + 79%N ₂

また、昇温反応法(TPR : Temperature Programmed Reaction)は、反応性ガス流通下において、連続的な固体温度の上昇によって、反応性ガスの消費速度、反応生成物の生成速度を測定することで、酸化還元特性および吸着分子の反応を取得する方法である。本研究では、96 ppm C₂H₅OH ガスに対する反応性を評価した(Table2.3)。

Table2.3 C₂H₅OH -TPR 測定条件

顆粒サイズ	250 ~ 710 μm
試料重量	0.5 g
温度範囲	30 ~ 550 °C
昇温速度	5 °C /min
空間速度	22600 / h
前処理	30 ~ 550 °C, 21%O ₂ + 79%N ₂
反応性ガス	96 ppm C ₂ H ₅ OH

2.4 センサの作製とセンサ特性の評価方法

2.4.1 センサ素子の作製

本研究で用いる MEMS 型センサ素子の概略図を Fig.2.6 に示す。約 100μm 四方の基板の上にヒータと電極が取り付けられている。この基板の上に SnO₂ および BLF-SnO₂ などの検知材料を塗布する。

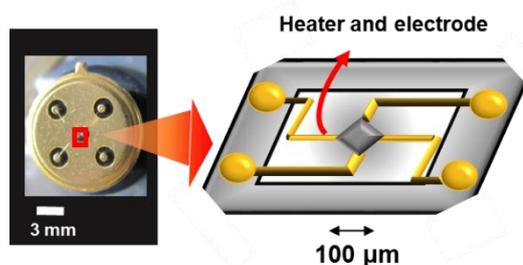


Fig.2.6 MEMS 型センサ素子の概略図

次に、センサ素子材料の作製方法を Fig.2.7 のフローチャートに示す。さらに、ペースト塗布方法のモデル図を Fig.2.8 に示す。塗布調製した SnO₂ および BLF 粉末を 5 vol %BLF-SnO₂ となるように粉末試料を測りとり、この粉末とバインダーであるグリセリンの質量比が 1.5 : 1 となるように混合し、ペースト状にした。このペーストを直径 50μm のキャピラリーを用いて毛細管現象により充填し、マイクロマニピレータ(パッチマン NP2, Eppendorf 製)を用いて移動し、圧力調節装置(フェムトジェット、Eppendorf 製)によりセンサ素子の基板上にペーストを塗布した。ペースト塗布後は、バインダーの除去を行うために、真空乾燥機にダイヤフラム型真空ポンプ(EVP-1000、東京理化器(株))を取り付けて、真空に引いた状態で 180 °C で 2 時間乾燥させ

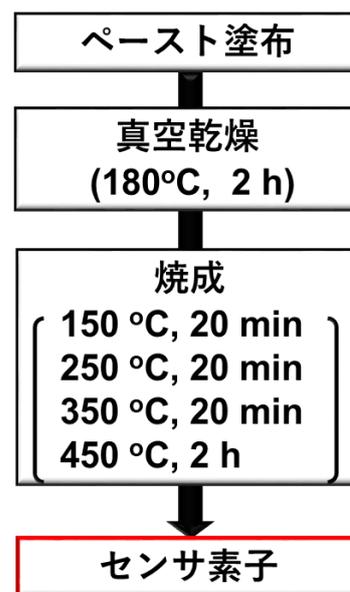


Fig.2.7 MEMS センサ素子の作製方法

た。その後、センサ素子を測定装置に取り付け、素子上のヒータを用いて Air 流通下で 150、250、350°C となるよう電圧印加することで加熱し、最後に 450°C で 2 時間加熱した。

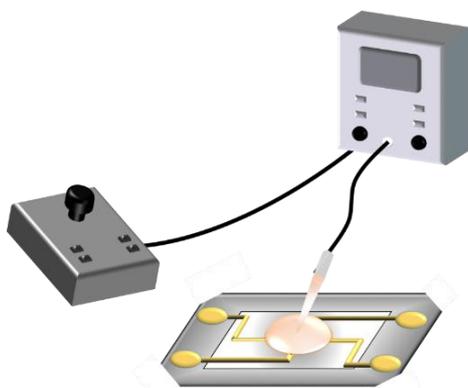


Fig.2.8 MEMS 素子基板上へのペースト塗布操作のモデル図

2.4.2 センサ特定の評価方法

2.4.1 で作製した素子の被検ガスに対するセンサ特性について電気抵抗値の応答を測定した。抵抗値測定は、高感度ガスセンサ試験装置((株)九州計測器)を使用した。高感度ガスセンサ試験装置は、ヒータ電圧印加部と電圧測定部から構成されている。ヒータ電圧印加部は、電圧印加により素子のヒータ温度を調節する役割を担っている。Table.2.4 は印加電圧とヒータ温度の関係を示している。一方、電圧測定部は電気回路における電源部の電圧印加および基準抵抗にかかる電圧を読み取る役割を担っている。

Table.2.4 印加電圧とヒータ温度の関係

印加電圧 / V	ヒータ温度/°C
1.99	500
1.80	450
1.61	400
1.42	350
1.23	300
1.04	250

次に、Fig.2.9 にセンサ素子の抵抗値測定のための電気回路図を示す。また、Fig.2.10 に電気抵抗測定装置の概略図を示す。2.4.1 の手順で作製したセンサ素子をソケット部に挿入し、センサ素子が入っているチャンバー中にガス流量が 100 mL/min となるように設定し、センサの電気抵抗値を測定した。ここで、直列回路に加わる電圧を 4 V に設定し、基準抵抗に加わる電圧値から、式(2.3)を導入しセンサ素子の抵抗値を計算した。なお、R はセンサ素子の抵抗値、r は基準抵抗の抵抗値、V は出力電圧値、E は回路に印加する電圧値を表している。

$$R = r(E/V - 1) \tag{2.3}$$

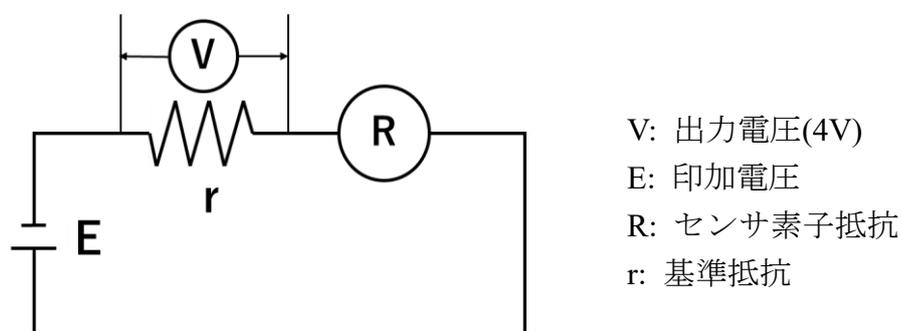


Fig.2.9 電気抵抗値測定のための電気回路図

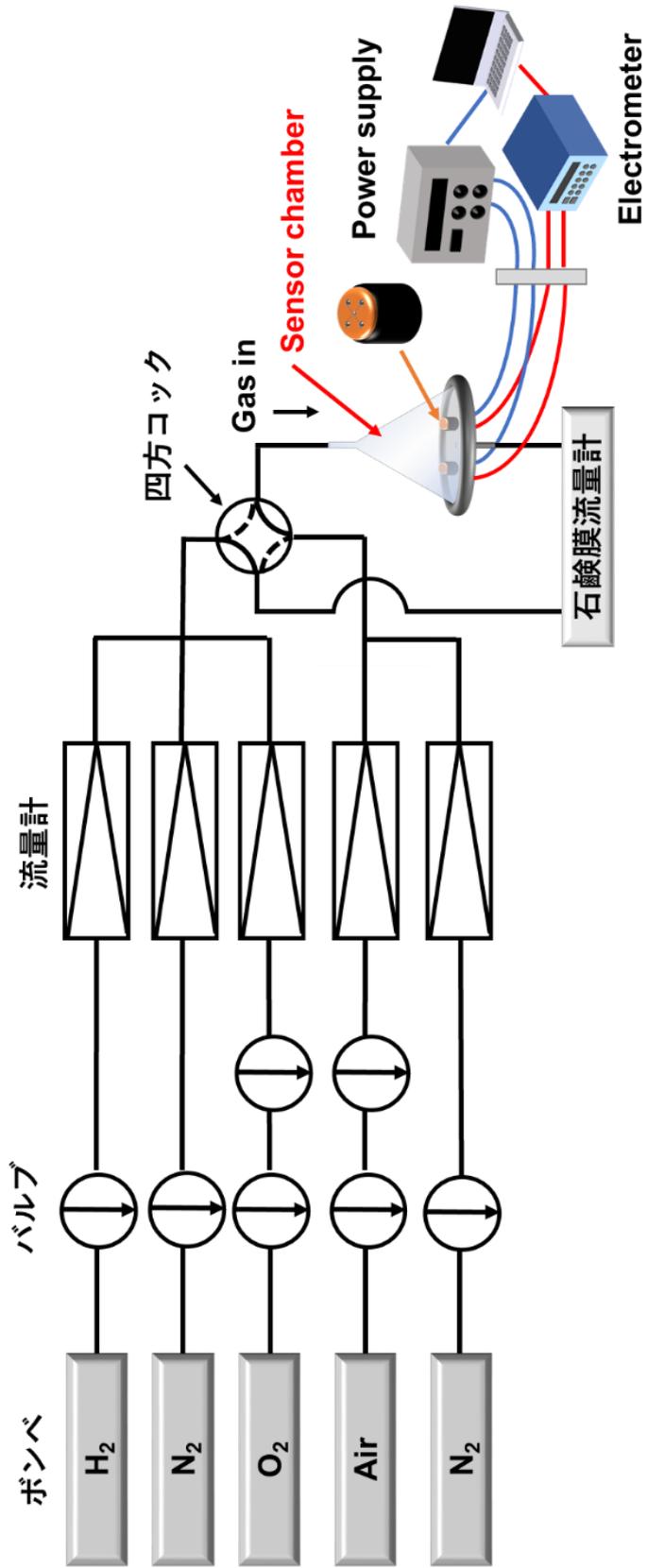


Fig.2.10 電気抵抗値測定装置の概略図

Table.2.5 に本研究で用いるセンサの電気抵抗値測定条件を示す。なお、測定前のセンサ材料膜表面には、直前の測定により水や炭化水素などのセンサ感度を低下させるガス分子が吸着している可能性がある。そのため、本測定の直前に前処理として素子上のヒータにより 500 °C で 10 min 加熱を行うことで吸着物を除去し、各測定におけるセンサ材料の表面状態をなるべく統一させた。Fig.2.11 に前処理および測定の概略図を示す。測定雰囲気は乾燥雰囲気とし、水酸基の影響を抑えることができると考えた。ヒータ温度は 200~450 °C の範囲で測定した。温度が低くなりすぎるとセンサの抵抗値が高くなり、正確な抵抗値が測定できない。一方で、高温で長時間加熱すると絶縁膜が劣化することを考慮した。加えて、1.2.3 節に既述したように、吸着酸素の温度域を考慮しこの温度域に設定した。本研究における被検ガスは 1 ppm C₂H₅OH を選択し、ガス流量を 100 mL/min とした。駆動方法はパルス加熱を用いており、ヒータ ON/OFF の切り替えを数十 m 秒で行うことが可能とし、加熱を断続的に繰り返す方法である。パルス駆動条件において、ヒータ ON 時間を 5 秒に固定し、ヒータ OFF 時間を 60 秒とした。なお、抵抗値の読み取り間隔は 0.05 sec とした。

Table.2.5 測定条件

測定雰囲気	Dry
駆動方法	パルス加熱
パルス駆動条件	ヒータ ON : 5 sec、OFF : 60 sec
読み取り間隔	0.05 sec
ヒータ作動温度	200、250、300、350、400、450 °C
Pre-heating 温度	200、250、300、350 °C
Interval time	5 s, 60 s
被検ガス	1 ppm C ₂ H ₅ OH
ガス流量	100mL / min

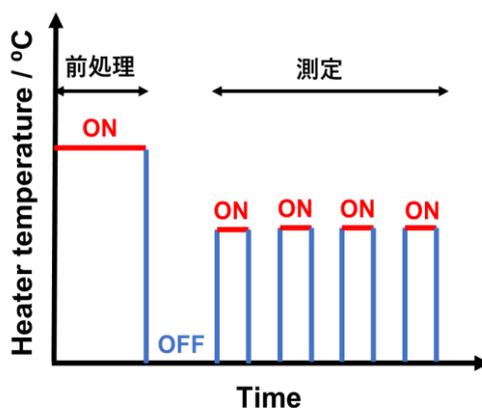


Fig.2.11 前処理および測定の概略

次に、本研究で用いるセンサ感度の定義について説明する。Fig.2.12 にパルス加熱を用いた電気抵抗値測定モデル図を示す。このモデル図では、(a) 電気抵抗値変化、(b) 大気中および被検ガス中の1パルス間における電気抵抗値変化を示す。測定は、空気中で抵抗値が安定するまで保持した後、被検ガスに切り替えて同様に安定するまで保持した。最後に、再度空気に切り替えて抵抗値を回復させた。本研究で用いるパルス加熱では、通常用いる定常加熱と異なって、1パルス間における被検ガス中の電気抵抗値がヒータ ON とともに急激に上昇し一定になるという特異的な挙動をとる。

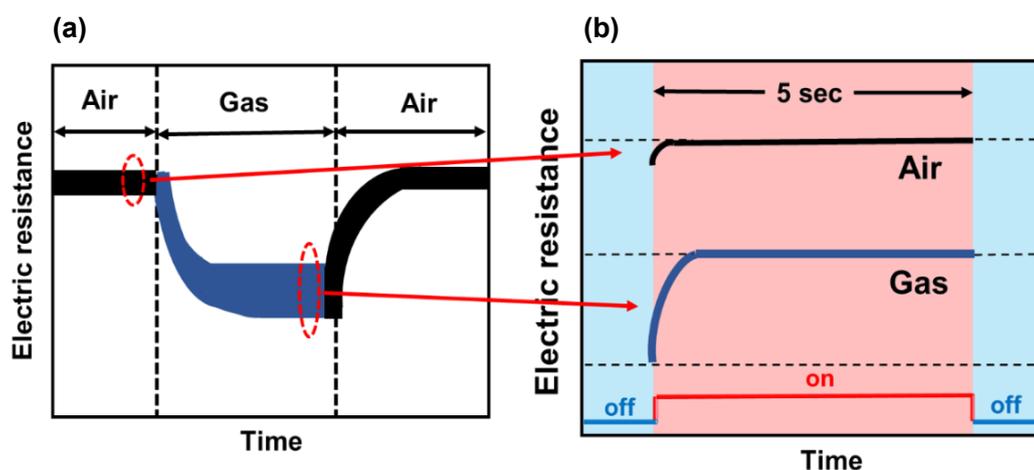


Fig.2.12 (a)電気抵抗値変化、(b)空気中及び被検ガス中の1パルス間における電気抵抗値変化

ここで、空気中のパルス加熱終期の電気抵抗値を R_a 、可燃性共存下におけるパルス加熱初期の電気抵抗値を $R_{g,i}$ 、パルス加熱終期の電気抵抗値を $R_{g,e}$ とし、次の3種のセンサ感度を定義している。Fig.2.13 に Fig.2.12 のパルス加熱における(b)空気中および被検ガス中での1パルス間の電気抵抗値変化を用いたセンサ感度の定義を示す。1つ目は、従来の半導体ガスセンサにおけるセンサ感度の定義と同様に R_a と $R_{g,e}$ の比を終期センサ感度 $S_e (=R_a/R_{g,e})$ とし、2つ目は R_a とパルス加熱初期の電気抵抗値 $R_{g,i}$ の比を初期センサ感度 $S_i (=R_a/R_{g,i})$ とした。また3つ目はパルス加熱初期の電気抵抗値 $R_{g,i}$ との比を初期センサ感度 $S_p (=R_{g,e}/R_{g,i})$ とした。これらの3種の定義において、Fig.2.10 と同様の抵抗値変化を示すと仮定すると、 S_i は S_e に比べて極めて大きな値となり、実質的にセンサ感度の向上が期待できる。これまでに新規センサ感度 S_i を利用することでサブ ppb レベルのトルエンを検出可能であることを報告している^{(69),(70)}。

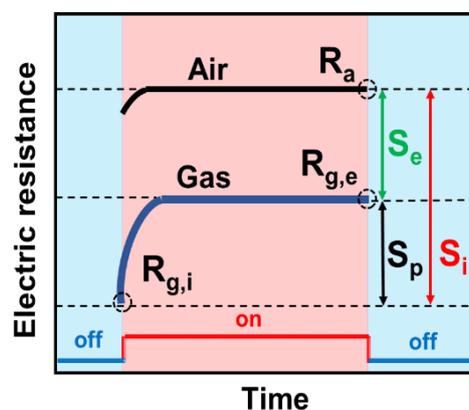


Fig.2.13 パルス加熱駆動におけるセンサ感度 S_e 、 S_i 、 S_p の定義

第 3 章

MEMS 型ガスセンサのパルス駆動による センサ特性への影響

3.1 緒言

3.2 センサ材料とセンサ素子の評価

3.3 BLF 導入によるシングル-パルス加熱駆動のセンサ特性へ及ぼす影響

3.3.1 作動温度による Air 中の電気抵抗値への影響

3.3.2 エタノールガスに対するセンサ特性

3.4 第 3 章のまとめ

3.1 緒言

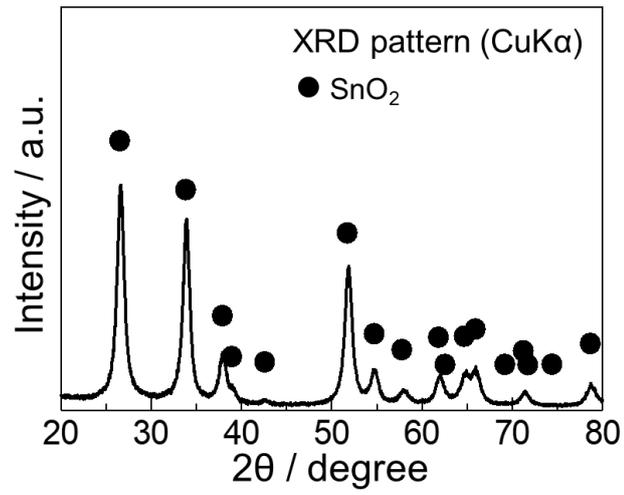
第1章でも既述したように、パルス加熱中の1パルス間の特異的な電気抵抗値変化は、(1)ヒータ OFF 時間における感応膜内部の被検ガス濃度の増加および抵抗値増加、(2)ヒータ ON 初期における膜内部へ拡散したガスの燃焼反応による電気抵抗値の減少、(3)ヒータ ON 終期の燃焼反応平衡および電気抵抗値の増加の3ステップによって引き起こされると考えられる。さらに、新規センサ感度 S_i を用いることでサブ ppb レベルのトルエンを検知可能であることを報告している。このように、分子サイズの大きいガスのヒータ OFF 時における膜内部への拡散効果は大きく、センサ感度の向上が得られる。しかしながら、ガスの分子サイズが大きいと、 SnO_2 の表面上のみでは不完全燃焼もしくは部分酸化反応が起こりやすく、粒子表面に副生成物が蓄積することがあります。これは、ガス検知を妨害するためセンサ感度の減衰をもたらす。この問題を改善するために十分に燃焼反応を行うことが重要であり、その方法としてセンサ膜内への外因的な酸素供給が有効と考えらる。そこで、我々は温度変化による酸素吸脱着特性を持つペロブスカイト型酸化物を SnO_2 と複合化し、外因的にセンサ膜内に酸素を供給する材料設計を提案した。本章では、測定で用いる作動温度領域で優れた酸素吸脱着特性を持つペロブスカイト酸化物の $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BLF)が、パルス加熱を用いることでどのようにセンサ特性に影響を与えるか検討した。なお、本研究では、定常加熱において燃焼活性の低く、拡散が起きにくいことが考えられるエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を選択した。

3.2 センサ材料とセンサ素子の評価

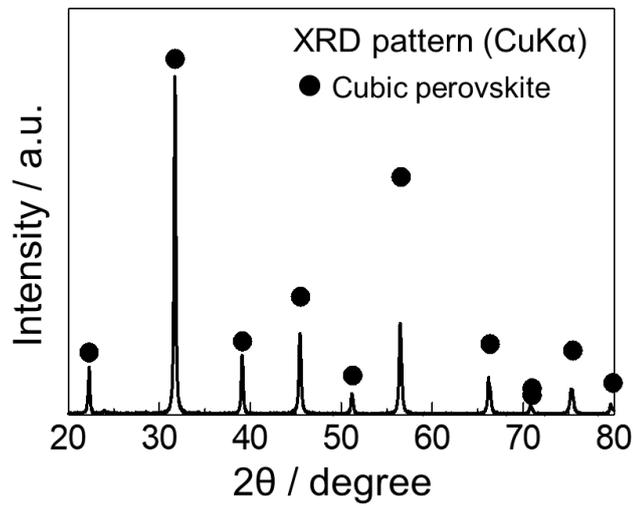
第2章にて示した水熱処理法および AMP 法を用いて調製した SnO_2 (600 °C 焼成) および BLF (900 °C 焼成) 乾燥粉末、また、センサ測定用に MEMS 素子作製条件と同じ条件でグリセリン混合・乾燥・焼成した BLF- SnO_2 粉末の XRD パターンを Fig.3.1 に示す。各試料の回折ピークは、 SnO_2 ピーク (JCPDS:41-1445) および立方晶を有するペロブスカイトの単相ピーク (ICSD:50907) に帰属された。BLF- SnO_2 においても、データベースと一致しており、不純物は確認されなかった。次に、Sherrer の式より算出した結晶子径を Table.3.1 に示す。 SnO_2 粉末の結晶子径は 7.5 nm、BLF の結晶子径は 60 nm で構成されていることが確認できた。

Table.3.1 各粉末試料の結晶子径

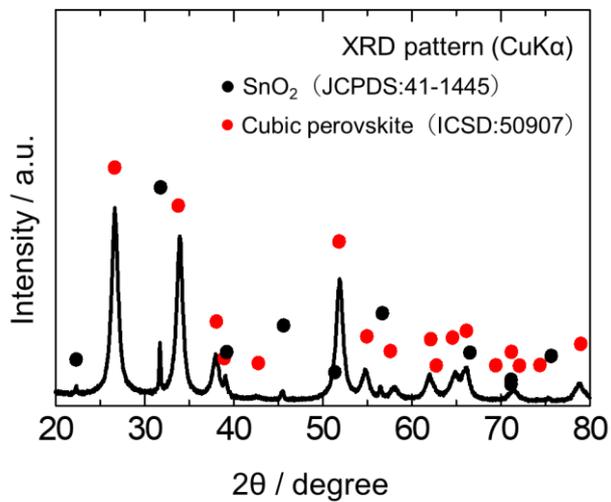
試料	結晶子径 / nm
SnO_2	7.5
BLF	60



(a) SnO₂



(b) BLF



(c) BLF- SnO₂

Fig.3.2 XRD パターン

次に、Fig.3.3 に水熱処理後の SnO₂ sol の LPA 測定結果を示す。この結果から平均粒子径が 1.7nm であり、単分散 sol であることが確認できた。

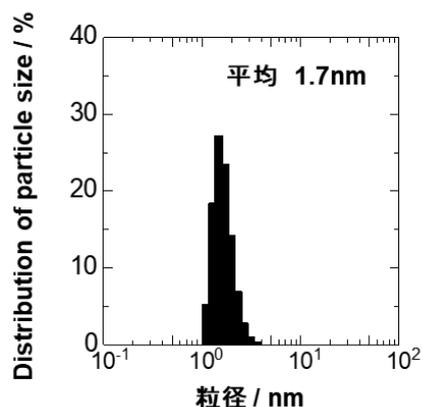


Fig.3.3 SnO₂ sol の LPA 測定結果

次に、BET 法によって得られた各試料の比表面積を Table.3.2 に示す。SnO₂ 粉末、BLF 粉末は XRD によって得られた結晶子径と比較すると、結晶子径の上昇によって、比表面積が減少していることがわかる。しかしながら、それらの粉末を複合化すると比表面積が上昇している。また、Fig.3.4 に BJH 法によって得られた細孔分布曲線を示す。さらに、Fig.3.5 に BET 法によって得られた吸脱着等温曲線を示す。

Table.3.2 各試料の比表面積

試料	比表面積 / m ² g ⁻¹
SnO ₂	20.2
BLF	6.0
BLF-SnO ₂	28.4

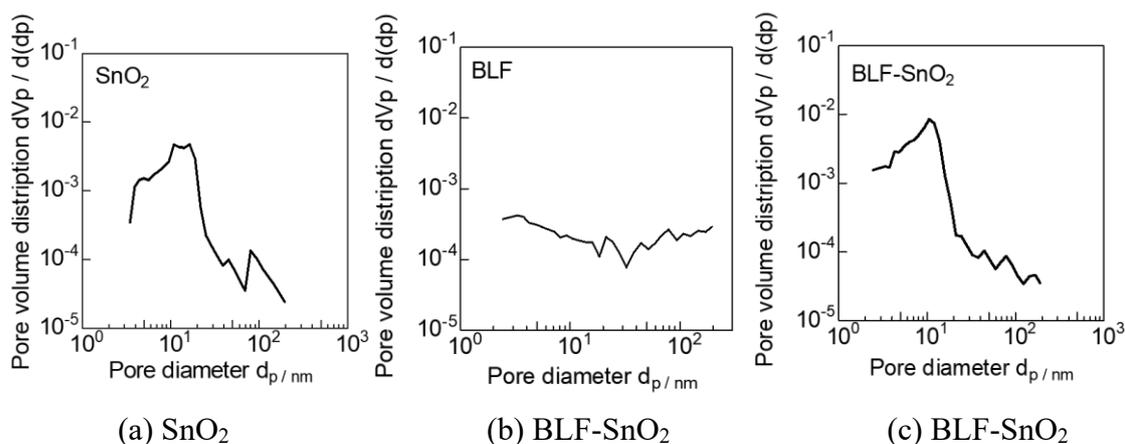


Fig.3.4 BJH 法による細孔分布曲線

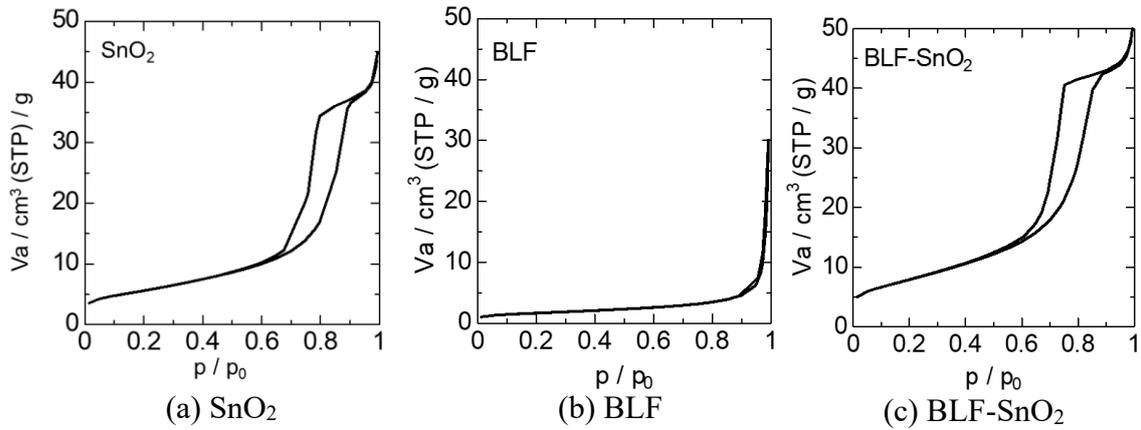


Fig.3.5 BET 法による各試料の吸脱着等温曲線

レーザー顕微鏡を用いてセンサ素子膜の厚さを測定した。Fig.3.6 に BLF-SnO₂ 複合センサ素子の三次元像を示す。高さプロファイルから、膜厚 27 μ m のセンサ感応膜であることが確認されました。

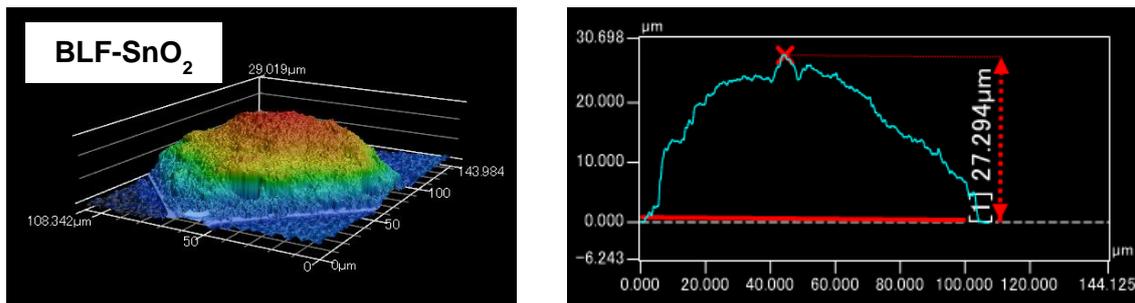


Fig.3.6 レーザー顕微鏡による BLF-SnO₂ の三次元増および高さプロファイル

Fig.3.7 に BLF および BLF-SnO₂ の SEM 像を示す。これより、BLF の周りに SnO₂ が添加されていることが確認される。

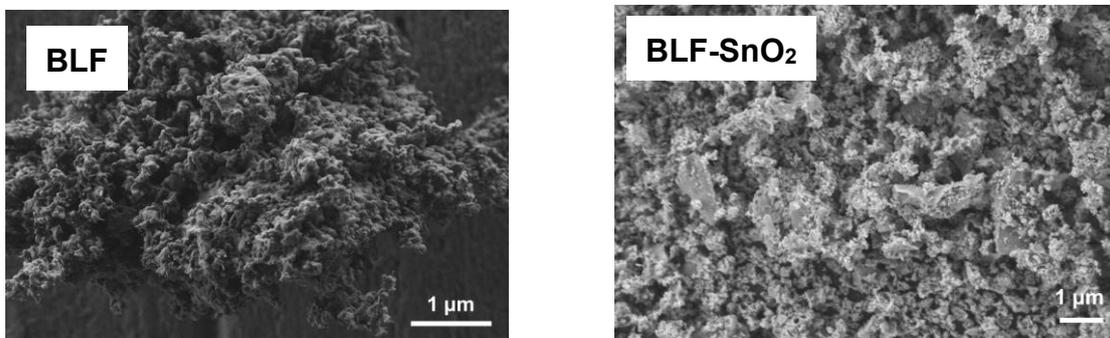


Fig.3.7 BLF および BLF-SnO₂ の SEM 像

次に MEMS 素子の BLF-SnO₂ 表面の SEM 像、EDS による元素分析結果を Fig.3.8 に示す。これより、BLF が SnO₂ 表面で分散していることがわかる。

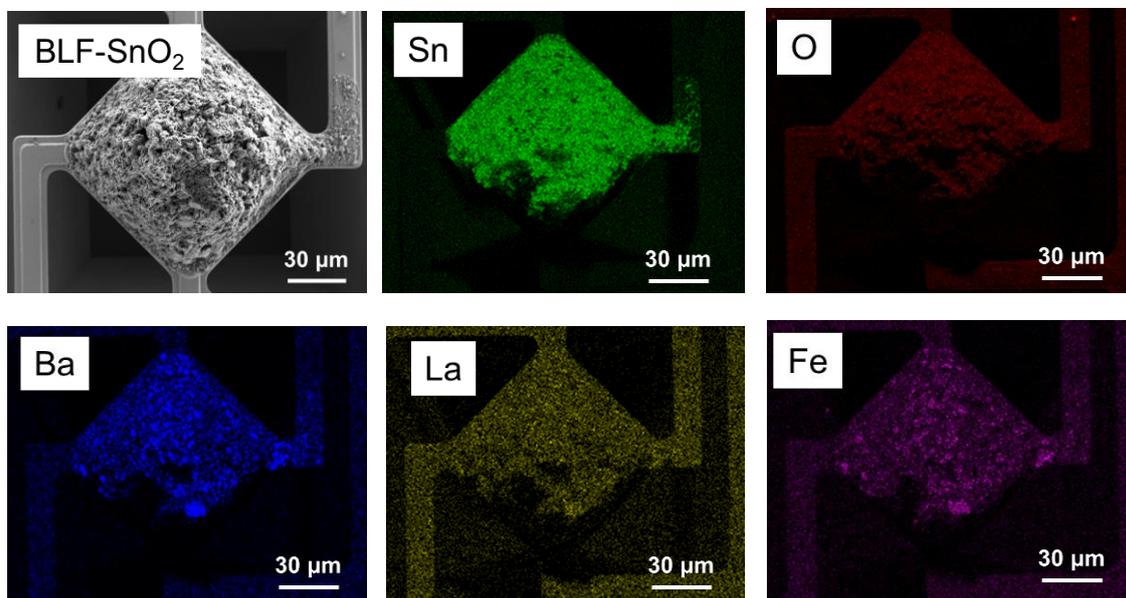


Fig.3.8 BLF-SnO₂ の SEM 像および EDS による元素マッピング

次に、本研究で用いるペロブスカイト型酸化物の昇温に伴う酸素収脱着特性の評価を行った。Fig.3.9 に、N₂ 雰囲気気下における昇温に伴う重量減少を、Fig.3.10 には Fig.3.9 の微分値を示す。なお、DTG は変化量を表しており、本研究においてこの DTG を簡易的な O₂-TPD として考えている。この結果より、N₂ 雰囲気気下において、200 °C から徐々に酸素を放出し、350 °C 付近で最も多く酸素を放出することが読み取れる。

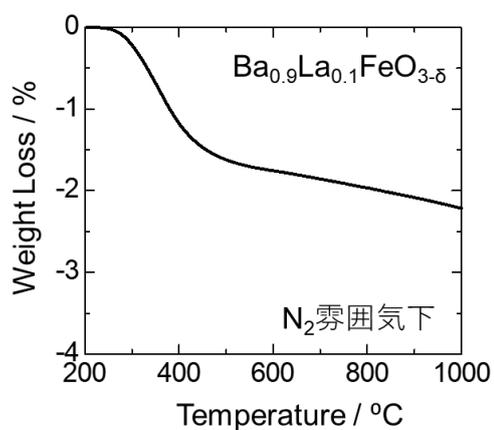


Fig.3.9 N₂ 雰囲気気下における昇温に伴う重量減少

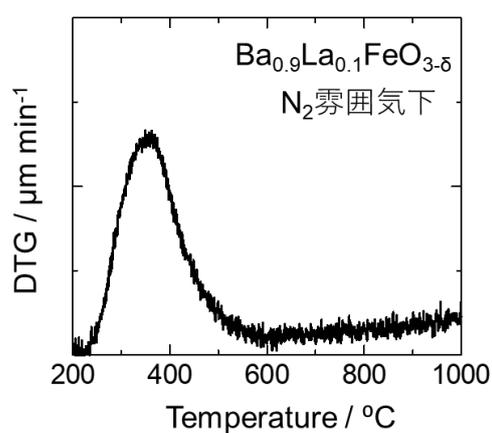


Fig.3.10 N₂ 雰囲気気下における昇温に伴う重量減少の微分値 DTG

続いて、Air 雰囲気気下での昇温に伴う酸素収脱着特性の評価を行った。Fig.3.11 に、Air 雰囲気気下における昇温に伴う重量減少を、Fig.3.12 には Fig.3.11 の微分値を示す。Fig.3.12 より、N₂ 雰囲気気下よりも DTG が低温側にシフトし、さらに高温側まで酸素を放出する挙動が確認された。

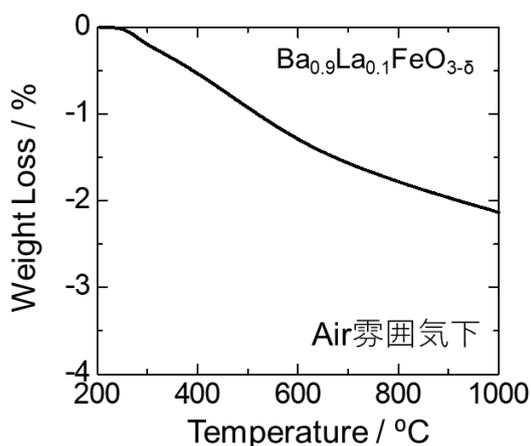


Fig.3.11 Air 雰囲気気下における昇温に伴う重量減少

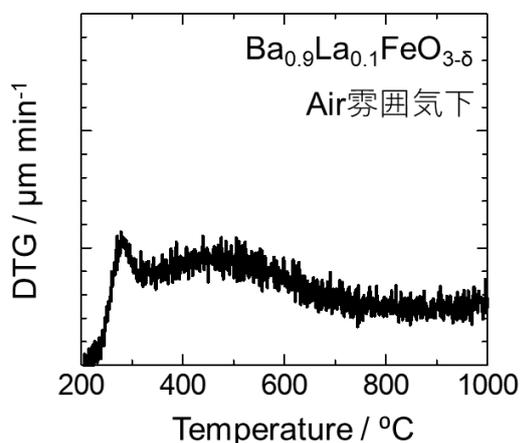


Fig.3.12 Air 雰囲気気下における昇温に伴う重量減少の微分値 DTG

次に、Fig.13 に BLF の Air 雰囲気気下における温度スイングによる温度と重量変化の関係を示した。黒線は TG による重量変化、赤線は温度変化を表している。ここで、スイング温度範囲を BLF の酸素収脱着特性が著しい 200~500 °C に設定した。これより、温度スイングによって酸素を収脱着していることが確認された。

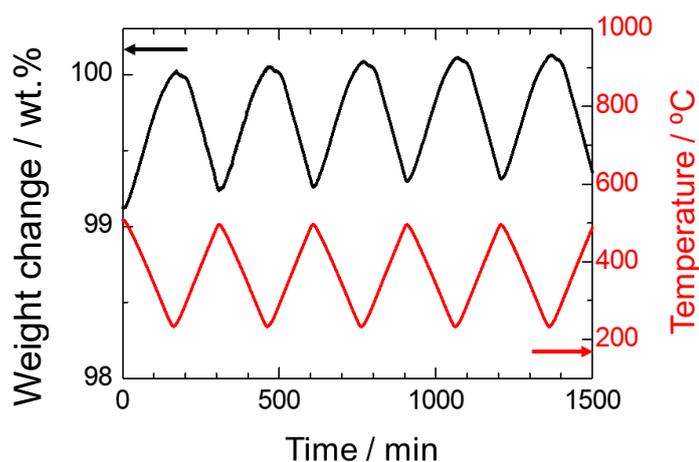


Fig.3.13 BLF の温度スイング測定結果

Fig.3.14 に四重極型質量分析計を用いて測定した、SnO₂、BLF、BLF-SnO₂に対する酸素昇温脱離(O₂-TPD)の結果を示す。この結果より、BLFは100℃付近、BLF-SnO₂は250℃付近から、SnO₂は400℃付近から酸素脱離ピークが確認された。よって、BLFおよびBLF-SnO₂は、BLFからの酸素放出に由来するものと考えられる。

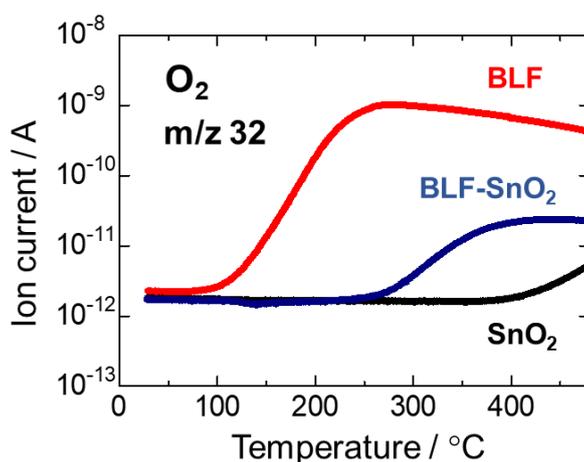


Fig.3.14 O₂-TPD 測定結果

Fig.3.15 に、SnO₂、BLF、BLF-SnO₂に対する 96 ppm C₂H₅OH-TPR の測定結果を示す。CO₂に対する結果から、BLFはCO₂脱離に由来するピークがみられなかったのに対して、SnO₂、BLF-SnO₂は、250℃付近でCO₂脱離に由来するピークが確認できた。すなわち、SnO₂が250℃付近でC₂H₅OHを燃焼することがわかった。また、C₂H₅OHの脱離に関する結果から、BLFは100℃付近で、SnO₂、BLF-SnO₂は、150℃付近でC₂H₅OHの脱離ピークがみられた。つまり、BLF、SnO₂ともにC₂H₅OHを吸着していることを現わしている。この結果から、MEMSセンサ測定におけるヒータOFF時に、C₂H₅OHを試料表面に吸着可能であることが示唆される。

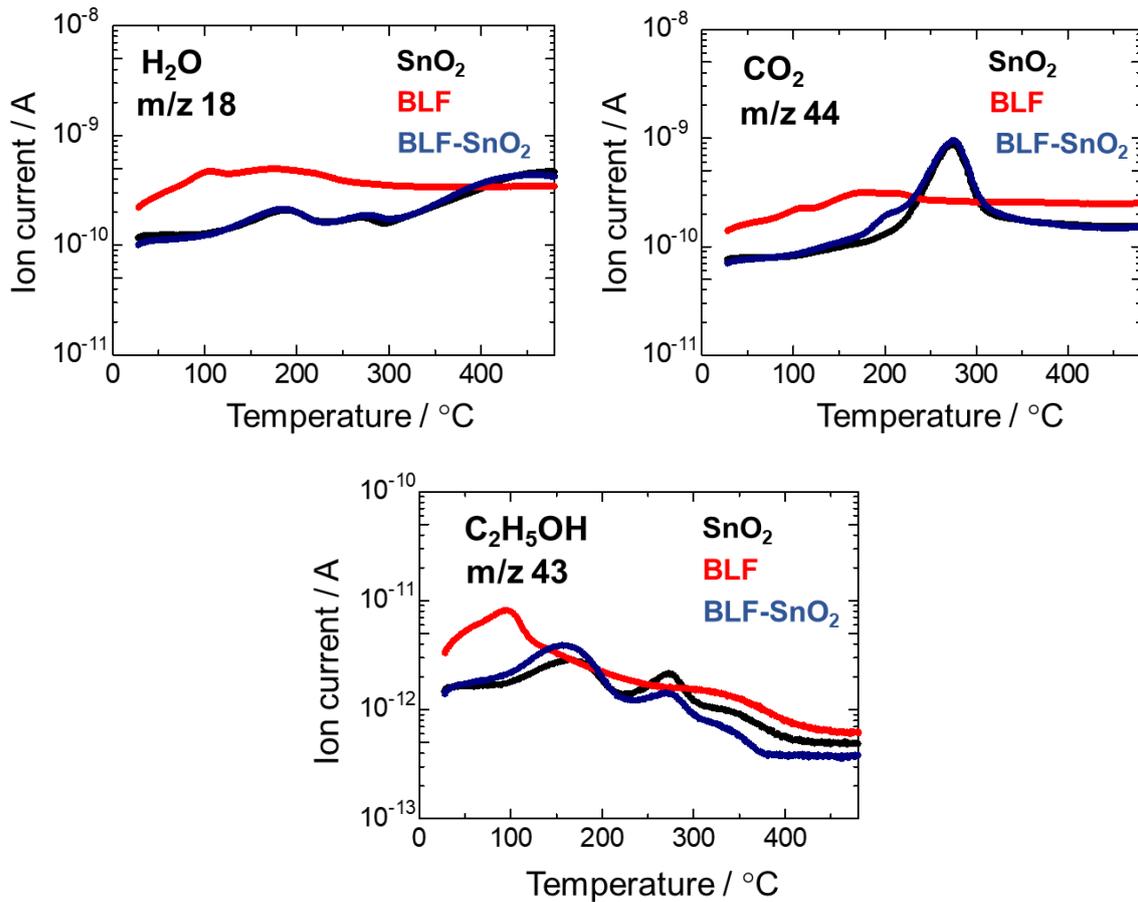


Fig.3.15 96 ppm C₂H₅OH-TPR 測定結果

3.3 BLF 導入によるシングルパルス加熱駆動のセンサ特性へ及ぼす影響

本節では、作製した SnO₂ および BLF-SnO₂ MEMS 型センサ素子を用いてシングルパルス加熱駆動におけるセンサ特性を検証した。我々は、これまでにヒータ OFF 時の膜内部へのガスの拡散および濃縮によって極低濃度トルエンガスのセンサ感度 S_i を向上することに成功している。本研究では、温度変化による酸素吸脱着特性を持つ BLF を複合化することで燃焼活性の低いエタノールガスに対する高感度化を試みた。

3.3.1 作動温度による Air 中の電気抵抗値への影響

まず、1 ppm C₂H₅OH 流通下のセンサ作動温度 x °C (250, 300, 350)、Interval time 5 s における電気抵抗値変化を測定した。Fig.3.16 に(a)SnO₂ および(b)BLF-SnO₂ の Air 中の 1 パルス間の電気抵抗値変化 Fig.3.16 より、SnO₂ は作動温度の上昇によって空気中の電気抵抗値が減少していることがわかる。これは、温度上昇によって酸素の脱離が起こっているためと考えられる。BLF-SnO₂ は、450 °C で電気抵抗値が減少している。これは、SnO₂ 同様に酸素の脱離によるものであると考えられる。しかしながら、250

°C よりも 350 °C の方が、電気抵抗値が高い。これは、BLF からの酸素放出が 350 °C の方が良好であるからだと考えられる。また、BLF-SnO₂ は SnO₂ よりも空気中の電気抵抗値が高い。これは、BLF の酸素放出により SnO₂ 表面への酸素吸着量が増大したこと、BLF と SnO₂ の p-n 接合に起因すると考えられる。

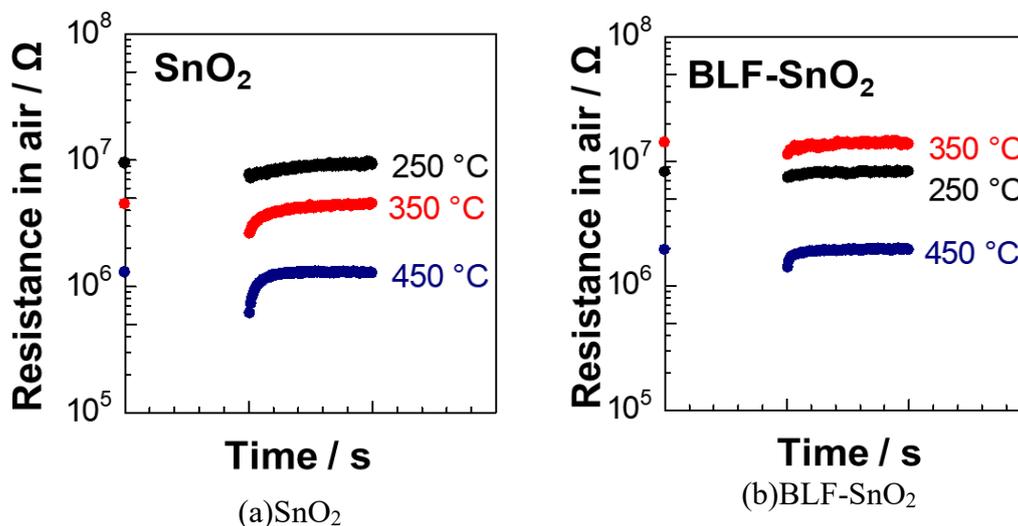


Fig.3.16 Air 中の 1 パルス間の電気抵抗値変化

3.3.2 エタノールガスに対するセンサ特性

Fig.3.17 に(a)SnO₂ および(b)BLF-SnO₂ の 1 ppm C₂H₅OH 中の 1 パルス間の電気抵抗値変化を示す。Fig.3.17 より、SnO₂ は 250 °C で最も抵抗値が減少していることがわかる。これは、Air 中での負電荷吸着酸素量が増大したことで、燃焼反応が促進されたことに起因すると考えられる。一方で、BLF-SnO₂ では、450 °C で Air 中での抵抗値が最も減少している。これは、BLF からの酸素放出量の増大につれて酸素欠陥が増大し、キャリア濃度が減少したことに起因すると考えられる。Fig.3.18 に SnO₂ および BLF-SnO₂ の 1 ppm C₂H₅OH に対する S_i、S_e、S_p の結果を示す。Fig.3.18 より、250 °C の SnO₂ が最もセンサ感度 S_i を示したことがわかる。これは、250 °C で Air 中の酸素吸着量が増大し、C₂H₅OH 共存下で燃焼活性が高い温度⁽¹²⁵⁾であるため酸化反応が促進され、大幅に電気抵抗値が減少したことに起因すると考えられる。一方、BLF-SnO₂ は 350 °C で最も高し S_i、S_e を示した。これは、Air 中での酸素吸着量が増大したことに起因すると考えられる。また、これまでの報告により、ガス種によって燃焼反応が促進される温度が異なるため、作動温度を変化させることでガス選択性を持たせることが可能であると示唆される⁽¹²⁴⁾。

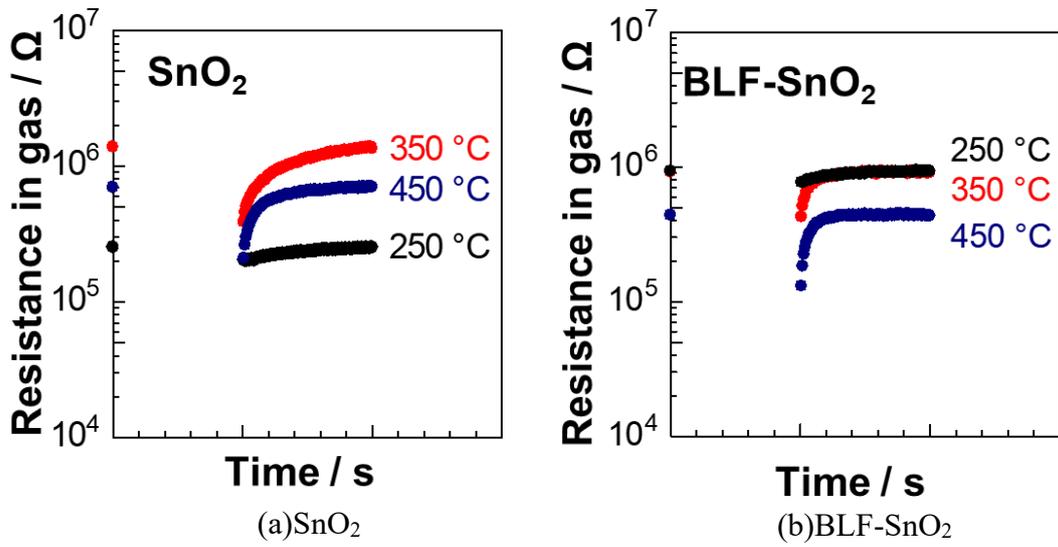


Fig.3.17 1 ppm C₂H₅OH 中の 1 パルス間の電気抵抗値変化

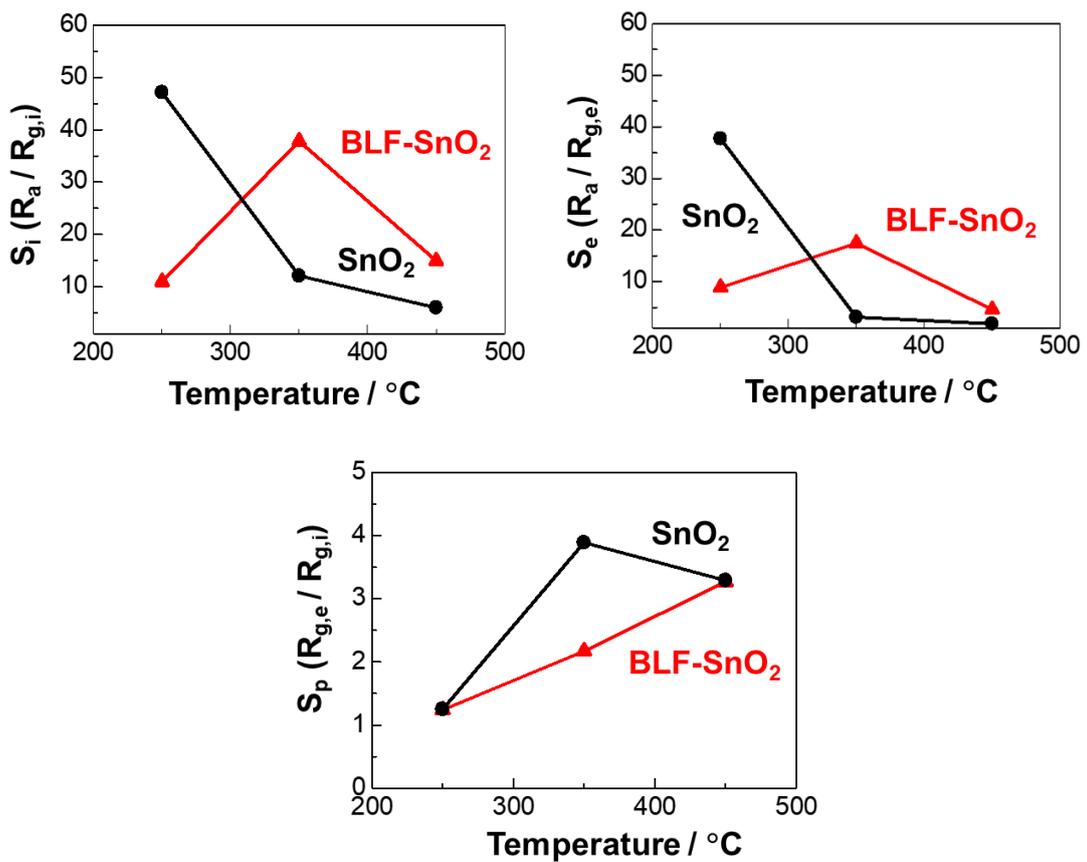


Fig.3.18 1 ppm C₂H₅OH に対するセンサ感度

3.4 第3章のまとめ

本章では、 SnO_2 および BLF- SnO_2 の材料評価、作製した MEMS 型ガスセンサの評価を行った。また、難燃性物質に対するセンサ感度向上のために、酸素供給材料として導入した BLF のパルス駆動によるセンサ特性へ及ぼす影響について調査した。

本実験で得られた SnO_2 、BLF の結晶子径は 7.5nm, 60nm で、MEMS 素子上の膜厚は μm であった。また、SEM/EDS より、膜がドーム状に均一に素子上に塗布されていることや BLF が SnO_2 上に分散されていることが確認できた。また、本実験で用いた BLF の酸素収脱着特性を TG/DTA を用いて簡易的に調査した。その結果、 200°C から徐々に酸素を放出し、 350°C 付近で最も多く酸素を放出することが確認された。

次に、作製した MEMS 素子を用いて、シングルパルス加熱駆動 (Interval time 5 s) での $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ に対するセンサ特性を調査した。 SnO_2 のみでは、 250°C で最も高い Si、Se を示した。一方、BLF- SnO_2 では、 350°C で最も高い Si、Se を示した。両者ともに Air 中の抵抗値が最も高い値を示していたことから、Air 中の酸素吸着量の増大に起因していると考えられた。この結果より、更なる高感度化には、 SnO_2 への酸素吸着量が重要であることが明らかとなった。そこで、次に、負電荷吸着酸素量の増加に伴うセンサ感度の向上を目指す。これまでの報告により、センサ作動加熱の前に Pre-heating を行うダブルパルス加熱駆動を用いることで、 SnO_2 表面に吸着した OH 基や不純物などが除去され、負電荷酸素量の増加が可能であることがわかっている。

次章では、ダブルパルス加熱駆動条件が、 SnO_2 および BLF- SnO_2 センサの空気中の電気抵抗値へどのような影響を及ぼすか検証した。また、ダブルパルス加熱駆動の前処理条件として、pre-heating 温度と interval time の効果を明らかにした。

第4章

Pre-heating 導入による O₂ 吸着への影響

4.1 緒言

4.2 Pre-heating による SnO₂ 粒子への O₂ 吸着の影響

4.2.1 Pre-heating 温度による O₂ 吸着への影響

4.2.2 Interval time による O₂ 吸着への影響

4.3 ペロブスカイト型酸化物の添加における前処理による O₂ 吸着の影響

4.3.1 Pre-heating 温度による酸素収脱着特性への影響

4.3.2 Interval time による酸素収脱着特性への効果

4.4 第4章まとめ

4.1 緒言

第 3 章では、 SnO_2 および BLF- SnO_2 MEMS ガスセンサのシングル-パルス加熱駆動を用いて、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ に対するセンサ特性について検討した。その結果、センサ作動温度を変化させることで、 SnO_2 、BLF- SnO_2 ともに Air 中の抵抗値が上昇し、センサ感度 S_i 、 S_e が向上した。この結果より、センサ感度向上のために Air 中の酸素吸着量を増大させることが重要であることが明らかとなった。そこで、本章では、pre-heating による酸素吸着量の増大を目指して、ダブル-パルス加熱駆動による、pre-heating 温度依存性および interval time 依存性について検討した。

4.2 Pre-heating による SnO_2 粒子への O_2 吸着の影響

本節では、 SnO_2 粒子に対して、ダブル-パルス加熱駆動による pre-heating 温度および interval time が Air 中の電気抵抗値にどのような影響を及ぼすか検討した。本節では、センサ作動温度を 250°C に設定し、pre-heating 温度を $450, 400, 350, 300, 250^\circ\text{C}$ 、interval time を $5, 60\text{ s}$ に設定した。

4.2.1 Pre-heating 温度による O_2 吸着への影響

Fig.4.1 は、本検討で用いたダブル-パルス加熱駆動条件を示す。ここでは、interval time を 5 s に設定、pre-heating 温度を $450, 400, 350, 300, 250^\circ\text{C}$ の 5 つを選択し、センサ作動温度 250°C に対する MEMS 型 SnO_2 ガスセンサへの電気抵抗値への効果を検討した。

Fig.4.2 に pre-heating 温度の変化による Air 中 1 パルス間における電気抵抗値変化を示す。この結果より、pre-heating 温度の上昇に伴って作動温度 250°C での電気抵抗値が上昇し、 $450, 400^\circ\text{C}$ で最大値を示すことがわかった。これは、これは第 1 章の 1.2.3 節における山添氏が報告した O_2 吸着を考慮した TPD の結果から SnO_2 では 400°C の pre-heating を行うことにより、表面に吸着した分子状酸素(O_2)は負電荷吸着酸素(O^- , O^{2-})に変化することが考えられる。すなわち、pre-heating 温度が上昇するにつれて、分子状吸着酸素(O_2)は負電荷吸着酸素(O^- , O^{2-})に変化していくことが考えられる。そのため $450, 400^\circ\text{C}$ の pre-heating によって、負電荷吸着酸素量が增大するため、低濃度 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 検知の高感度化が期待される。また本実験で用いた Air ボンベ中には、数 ppm の炭化水素や H_2O が存在していることが考えられる。パルス加熱駆動では、室温まで冷却した際にクヌーセン拡散モデルに従って、膜内部まで被検ガスが拡散し、

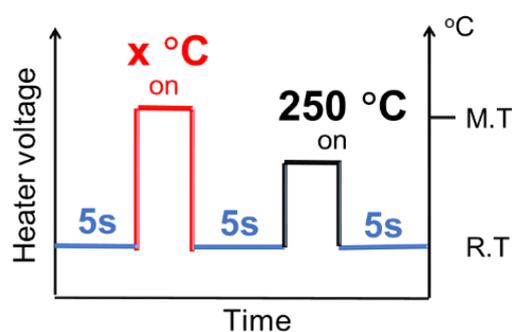


Fig.4.1 ダブル-パルスによる pre-heating 温度条件(interval time 5 s)

吸着系のガスであれば感応膜表面に吸着する可能性が示唆される。感応膜に吸着した場合、パルス加熱による温度の上昇に従い吸着ガスの脱離、燃焼反応を引き起こす可能性が考えられる。このことを考慮すると、1.2.3 節で既述したように H₂O は室温時に吸着し、pre-heating 温度に伴った H₂O の脱離が引き起こされる可能性がある。つまり、H₂O 吸着量に伴って、電気伝導度に大きく影響することが考えられる。また、炭化水素の場合も同様に、室温時の拡散及び吸着した後、pre-heating 時には燃焼反応が引き起こされ、電気伝導度の変化が引き起こされている可能性がある。

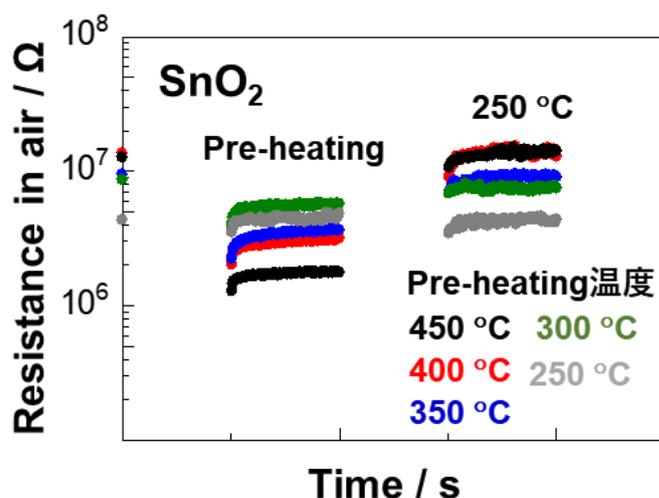


Fig.4.2 MEMS 型 SnO₂ ガスセンサにおける Air 中 1 パルス間における電気抵抗値挙動の pre-heating 温度依存性(interval time 5 s)

4.2.2 Interval time による O₂ 吸着への影響

Fig.4.3 に本検討で用いたダブル-パルス加熱駆動条件を示す。ここでは、interval time を 60 s に長くした。Pre-heating 温度は、450, 400, 350, 300, 250 °C の 5 つを選択し、センサ作動温度 250 °C に対する MEMS 型 SnO₂ ガスセンサへの電気抵抗値への効果を検討した。Fig.4.4 に interval time 60 s の際の pre-heating 温度の変化による Air 中 1 パルス間における電気抵抗値変化を示す。また、Fig.4.5 に interval time 5 s, 60 s に対する pre-heating 温度の空気中の電気抵抗値 R_a の変化を示す。この結果より、pre-heating 温度上昇にともなって、

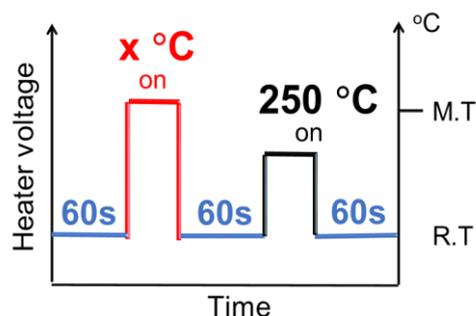


Fig.4.3 ダブル-パルスによる pre-heating 温度条件(interval time 60 s)

Air 中の電気抵抗値も上昇していることがわかる。これは、4.2.1 節で既述のように、pre-heating 温度の上昇に伴う分子状吸着酸素(O_2)の負電荷吸着酸素(O^- , O^{2-})への変化、 H_2O の脱離に起因すると考えられる。一方で、interval time 5 s と 60 s による結果を比較すると、60 s の方が、わずかに Air 中の電気抵抗値が上昇していることがわかる。これは、interval time が長くなることで、空気中の酸素が SnO_2 表面へ吸着したことによる、負電荷吸着酸素量の増大に起因すると考えられる。

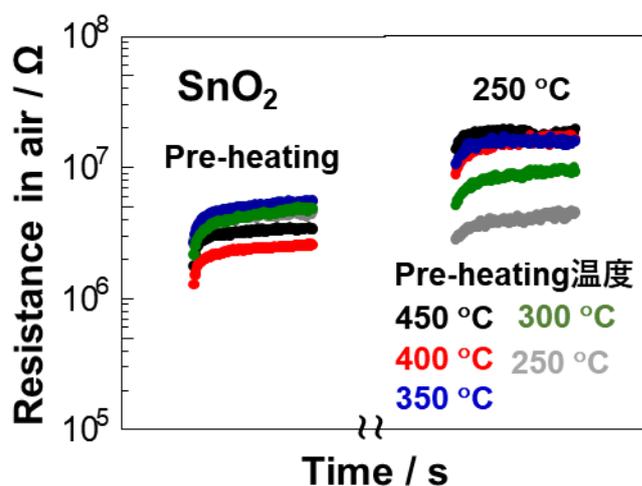


Fig.4.4 MEMS 型 SnO_2 ガスセンサにおける Air 中 1 パルス間における電気抵抗値挙動の pre-heating 温度依存性(interval time 60 s)

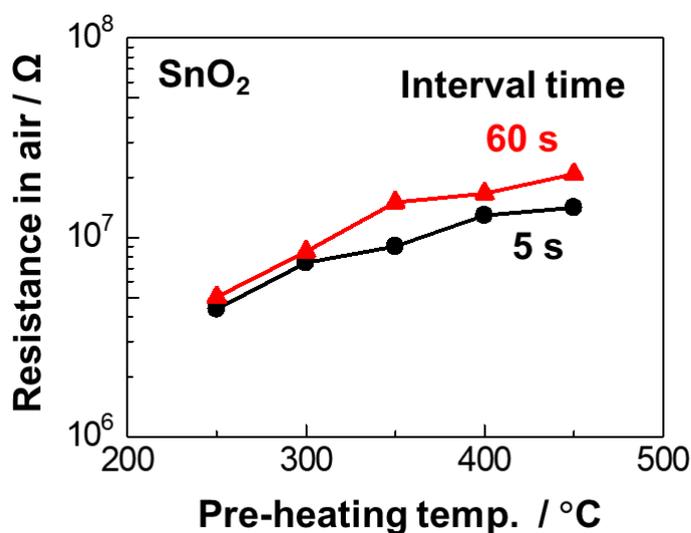


Fig.4.5 MEMS 型 SnO_2 ガスセンサにおける Air 中の電気抵抗値(R_a)に対する interval time 依存性

4.3 ペロブスカイト型酸化物の添加における前処理による O₂ 吸着の影響

本節では、酸素供給材料として BLF を複合化した SnO₂ に対して、ダブルパルス加熱駆動による pre-heating 温度および interval time が Air 中の電気抵抗値にどのような影響を及ぼすか検討した。本検討では、センサ作動温度を 250 °C に設定し、pre-heating 温度を 450, 400, 350, 300, 250 °C、interval time を 5, 60 s に設定した。

4.3.1 Pre-heating 温度による酸素収脱着特性への影響

ここでは、Fig.4.1 に示したように、interval time を 5 s、pre-heating 温度を 450, 400, 350, 300, 250 °C の 5 つを選択し、センサ作動温度 250 °C に対する MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサへの電気抵抗値への効果について調査した。Fig.4.6 に pre-heating 温度の変化による Air 中 1 パルス間における電気抵抗値変化を示す。この結果より、SnO₂ 同様に pre-heating 温度の上昇に伴って作動温度 250 °C での電気抵抗値が上昇することがわかった。これは、Fig.3.14 に示した O₂-TPD の結果より、BLF-SnO₂ は 250 °C から 400 °C にかけて、酸素放出量が増大していることが確認された。そのため 400 °C の pre-heating によって、負電荷吸着酸素量が増大したと考えられる。ここで、pre-heating 450 °C では、温度が高いにもかかわらず、400 °C と比較すると空気中の電気抵抗値が減少している。これは、BLF からの酸素放出量が多いにもかかわらず、温度が高いことで、SnO₂ 表面からの脱離が起きたことに起因すると考えられる。さらに、本実験で用いた Air ボンベ中に存在する数 ppm の炭化水素や H₂O と燃焼反応を引き起こし、吸着した酸素を消費した可能性があり、電気抵抗値が 400 °C よりも低下したと考えられる。

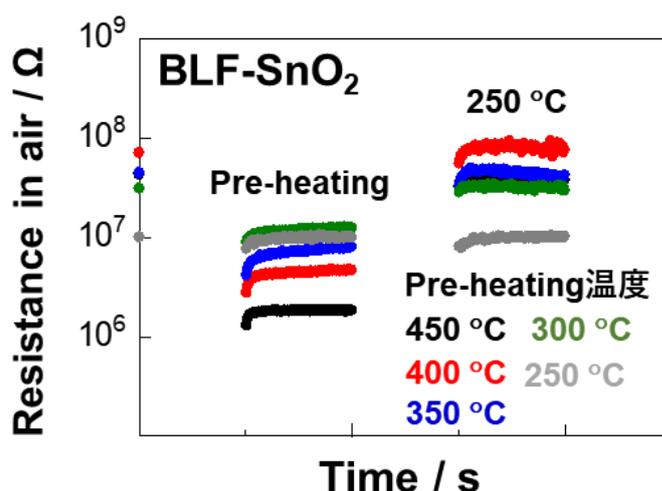


Fig.4.6 MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおける Air 中 1 パルス間における電気抵抗値挙動の pre-heating 温度依存性(interval time 5 s)

4.3.2 Interval time による酸素収脱着特性への効果

本検討では Fig.4.3 に示したダブルパルス加熱駆動条件を用いており、interval time を 60 s とした。pre-heating 温度は、450, 400, 350, 300, 250 °C の 5 つを選択し、センサ作動温度 250 °C に対する MEMS 型 SnO₂ ガスセンサへの電気抵抗値への効果を検討した。Fig.4.7 に interval time 60 s の際の pre-heating 温度の変化による Air 中 1 パルス間における電気抵抗値変化を示す。また、Fig.4.8 に interval time 5 s, 60 s に対する pre-heating 温度の空気中の電気抵抗値 R_a の変化を示す。この結果より、interval time の違いによる空気中の電気抵抗値にあまり変化がなく、interval time による効果は小さいことがわかる。つまり、空気中の抵抗値は、pre-heating 温度による効果が大きいことを示した。

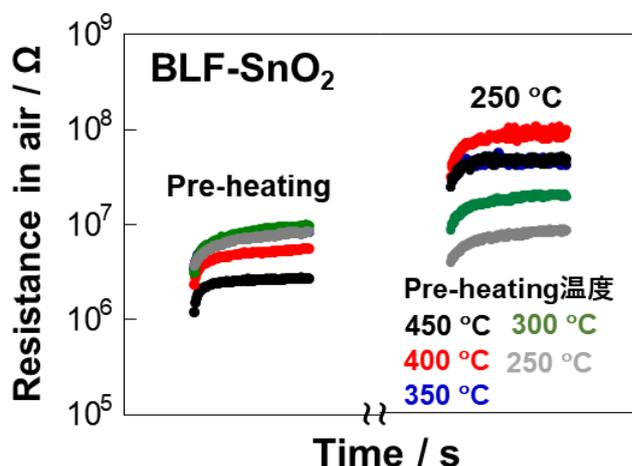


Fig.4.7 MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおける Air 中 1 パルス間における電気抵抗値挙動の pre-heating 温度依存性(interval time 60 s)

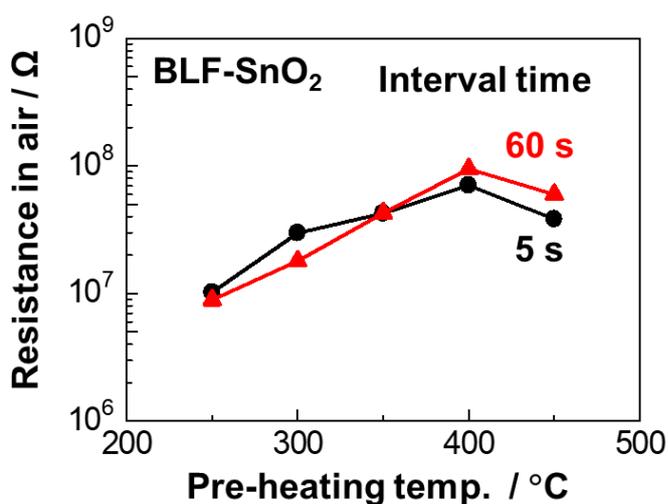


Fig.4.8 MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおける Air 中の電気抵抗値(R_a)に対する pre-heating 温度および interval time 依存性

次に、SnO₂ および BLF-SnO₂ において、空気中の電気抵抗値(R_a)に対する pre-heating 温度および interval time 依存性を Fig.4.9 にまとめた。この結果より、BLF-SnO₂ は SnO₂ 単独よりも interval time に関わらず、空気中の電気抵抗値が上昇していることがわかる。これは、以下の二つの理由が考えられる。1つは、p 型半導体である BLF と n 型半導体である SnO₂ を複合化することで、SnO₂ 内部に p-n 接合が生じ、電子空乏層が形成されたことに起因すると考えられる。もう1つは、BLF の酸素収脱着特性による SnO₂ 表面の負電荷吸着酸素量の増大に起因すると考えられる。

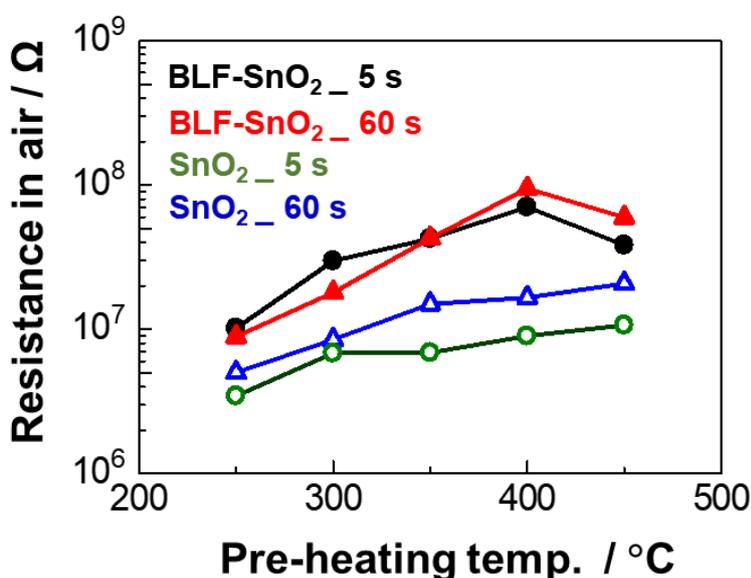


Fig.4.9 SnO₂ および BLF-SnO₂ センサにおける Air 中の電気抵抗値(R_a)に対する pre-heating 温度および interval time 依存性

4.4 第4章まとめ

本章では、センサ感度向上において重要である酸素吸着量の増大を目指して、ダブルパルス加熱駆動による、pre-heating 温度依存性および interval time 依存性について検討した。その結果、SnO₂、BLF-SnO₂ ともに、pre-heating 温度が上昇するにつれて、空気中の電気抵抗値が上昇することがわかった。これは、pre-heating 温度の上昇によって、表面に吸着した分子状酸素(O₂)が負電荷吸着酸素(O⁻, O²⁻)に変化することによって起因すると考えられる。さらに、BLF を複合化することで、その効果が大きくなった。これは、BLF の酸素収脱着による効果と p-n 接合による効果であると推定した。また、interval time が長くなるにつれて、SnO₂、BLF-SnO₂ ともに、わずかに空気中の電気抵抗値が上昇した。これは、interval time が長くなることで、SnO₂ 表面への負電荷吸着酸素量が増大したことに起因すると考えられる。

次章では、本章で検討したダブルパルス加熱駆動の前処理条件による空気中の電

気抵抗値の変化が、 C_2H_5OH に対するセンサ検知特性にどのような影響を及ぼすか検討した。また、ダブル-パルス加熱駆動の前処理条件として、本章と同様に、**pre-heating** 温度および **interval time** による効果を調査し、難燃性物質である C_2H_5OH のセンサ感度向上に重要な因子を明らかにした。

第 5 章

BLF-SnO₂ を用いたダブル - パルス による低濃度 C₂H₅OH の検知

- 5.1 緒言
- 5.2 SnO₂ 粒子の pre-heating 導入による低濃度 C₂H₅OH に対するセンサ特性
 - 5.2.1 pre-heating 温度による C₂H₅OH 検知へ及ぼす影響
 - 5.2.2 Interval time による C₂H₅OH 検知へ及ぼす影響
- 5.3 BLF-SnO₂ の pre-heating 導入による低濃度 C₂H₅OH に対するセンサ特性
 - 5.3.1 pre-heating 温度による BLF 複合の効果
 - 5.3.2 Interval time による BLF 複合の効果
- 5.4 センサ作動温度および pre-heating 温度によるセンサ特性
- 5.5 本章のまとめ

5.1 緒言

第 4 章において、 SnO_2 および BLF- SnO_2 ガスセンサのダブル-パルス加熱による pre-heating 温度依存性及び interval time 依存性について検討した。その結果、pre-heating 温度が上昇するに伴って、センサ作動温度 250°C における 1 パルス間の電気抵抗値は増大し、 SnO_2 、BLF- SnO_2 ともには高温側で高い電気抵抗値を示した。この結果は、高温で pre-heating を印加することにより、表面に吸着した分子状酸素(O_2)は負電荷吸着酸素(O^- , O^{2-})に変化することを示している。また、BLF- SnO_2 の場合、BLF の酸素吸脱着および p-n 接合による効果があらわれ、 SnO_2 よりも高い電気抵抗値を示した。さらに、interval time 依存性について調査した結果、interval time が長くなるにつれて、わずかに空気中の電気抵抗値が増大した。この結果は、長い interval time により、 SnO_2 表面への酸素吸着量が増大したことに起因すると考えた。そこで、本章では、第 4 章で得られた結果を基に、 SnO_2 および BLF- SnO_2 における低濃度 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ に対する電気抵抗値変化の pre-heating 導入による効果について調査した。

5.2 SnO_2 粒子の pre-heating 導入による低濃度 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ に対するセンサ特性

本節では、 SnO_2 粒子において、ダブル-パルス加熱駆動による pre-heating 温度および interval time が $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 検知に対してどのような影響をもたらすか検討した。本検討では、センサ作動温度を 250°C に設定し、pre-heating 温度を $450, 400, 350, 300, 250^\circ\text{C}$ 、interval time を $5, 60\text{ s}$ に設定した。

5.2.1 pre-heating 温度による $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 検知へ及ぼす影響

本検討では、interval time を 5 s に設定、pre-heating 温度を $450, 400, 350, 300, 250^\circ\text{C}$ の 5 つを選択し、センサ作動温度 250°C に対する MEMS 型 SnO_2 ガスセンサにおける、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 検知への効果を検討した。Fig.5.1 に 1 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ に対するセンサ感度 S_i , S_e , S_p の pre-heating 温度依存性を示す。また、Fig.5.2 に 4.2.1 で得られた空気中の電気抵抗値 R_a とセンサ感度 S_i の pre-heating 温度依存性を示す。この結果より、初期センサ感度 S_i は pre-heating 温度 300°C で高い値を示し、空気中の電気抵抗値 R_a との相関性がないことがわかった。一方、初期センサ感度 S_i と、膜内部への濃縮量を意味する S_p は同様の傾向を示した。この結果より、pre-heating 温度 300°C で SnO_2 膜内部の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ガス濃縮量が増大していることが考えられる。また、 300°C を超える pre-heating 温度の上昇に伴って、 S_p が減少していることから、高温の pre-heating によって、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ガスが酸化され、膜内部へ濃縮されなかったことが考えられる。

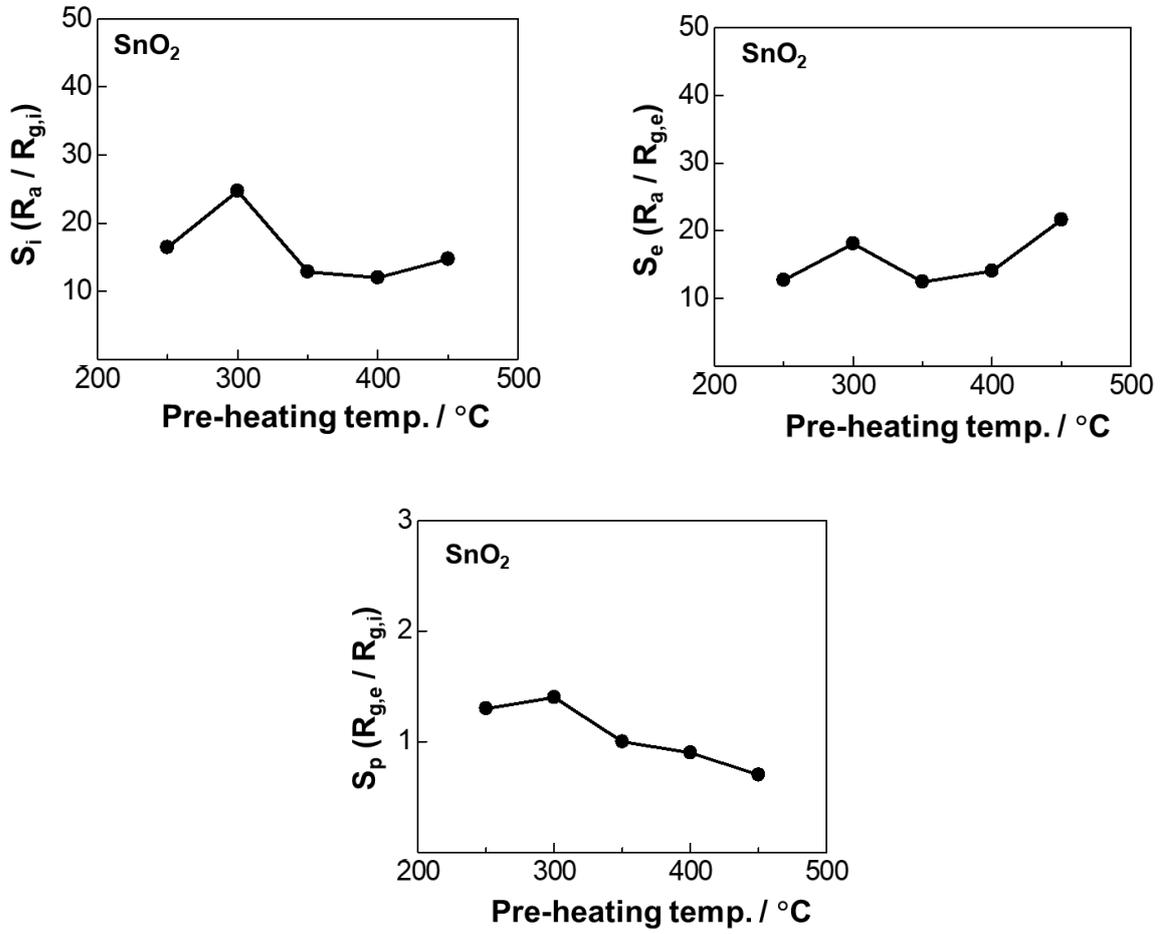


Fig.5.1 MEMS 型 SnO₂ ガスセンサにおけるセンサ感度 S_i , S_e , S_p の pre-heating 温度依存性

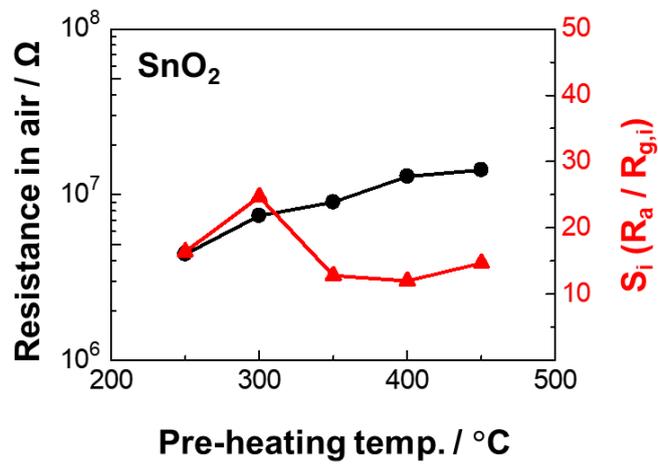


Fig.5.2 MEMS 型 SnO₂ ガスセンサにおける Air 中の電気抵抗値とセンサ感度 S_i の pre-heating 温度依存性

5.2.2 Interval time による C₂H₅OH 検知へ及ぼす影響

本検討では、interval time を 60 s に長くし、pre-heating 温度を 450, 400, 350, 300, 250 °C の 5 つを選択、センサ作動温度 250 °C に対する MEMS 型 SnO₂ ガスセンサの C₂H₅OH 検知への効果を検討した。Fig.5.3 に 1 ppm C₂H₅OH に対するセンサ感度 S_i, S_e, S_p の interval time 依存性を示す。4.2.2 の Fig.4.5 に示したように、interval time を長くしても空気中の電気抵抗値に大きな差があらわれなかったのに対して、初期センサ感度 S_i は interval time が長いほど高くなる傾向がみられた。また、その傾向は、pre-heating 温度 300 °C 以上で起こっており、300 °C で最も高い初期センサ感度 S_i を示し、S_p と pre-heating 温度の間においても同様の傾向がみられた。すなわち、interval time を長くすることで膜内部へのガス濃縮量が増大すると考えられる。

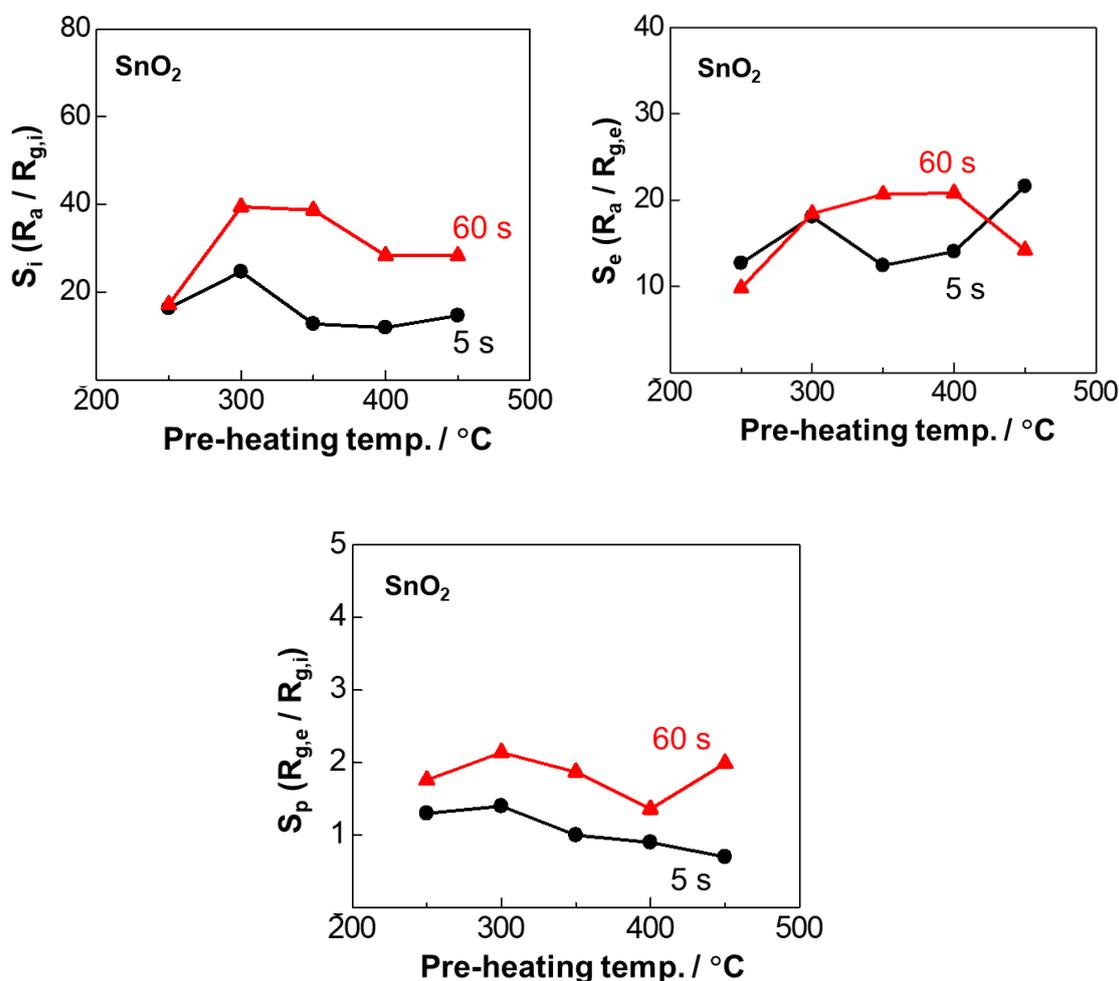


Fig.5.3 MEMS 型 SnO₂ ガスセンサにおけるセンサ感度 S_i, S_e, S_p の interval time 依存性

5.3 BLF-SnO₂ の pre-heating 導入による低濃度 C₂H₅OH に対するセンサ特性

本節では、BLF 導入によって、ダブルパルス加熱駆動の pre-heating 温度および interval time が C₂H₅OH 検知に対してどのような影響をもたらすか検討した。本検討では、センサ作動温度を 250 °C に設定し、pre-heating 温度を 450, 400, 350, 300, 250 °C、interval time を 5, 60 s に設定した。

5.3.1 pre-heating 温度による BLF 複合の効果

本検討では、interval time 5 s、pre-heating 温度 450, 400, 350, 300, 250 °C、センサ作動温度 250 °C に対する MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおける、1 ppm C₂H₅OH 検知への効果を検討した。Fig.5.4 に、センサ感度 S_i 、 S_e 、 S_p と pre-heating 温度依存性について示した。また、Fig.5.5 に Air 中の電気抵抗値とセンサ感度 S_i の pre-heating 依存性を示した。この結果より、Air 中の電気抵抗値およびセンサ感度 S_i とともに、pre-heating 温度の上昇にともなって高い値を示す傾向がみられた。一方で、初期センサ感度 S_i と S_p は逆の関係性を示し、pre-heating 温度の昇温に伴って、膜内部へのガス濃縮量が減少することが考えられる。よって、BLF-SnO₂ のセンサ感度は、Air 中の酸素吸着量による効果が大きいといえる。

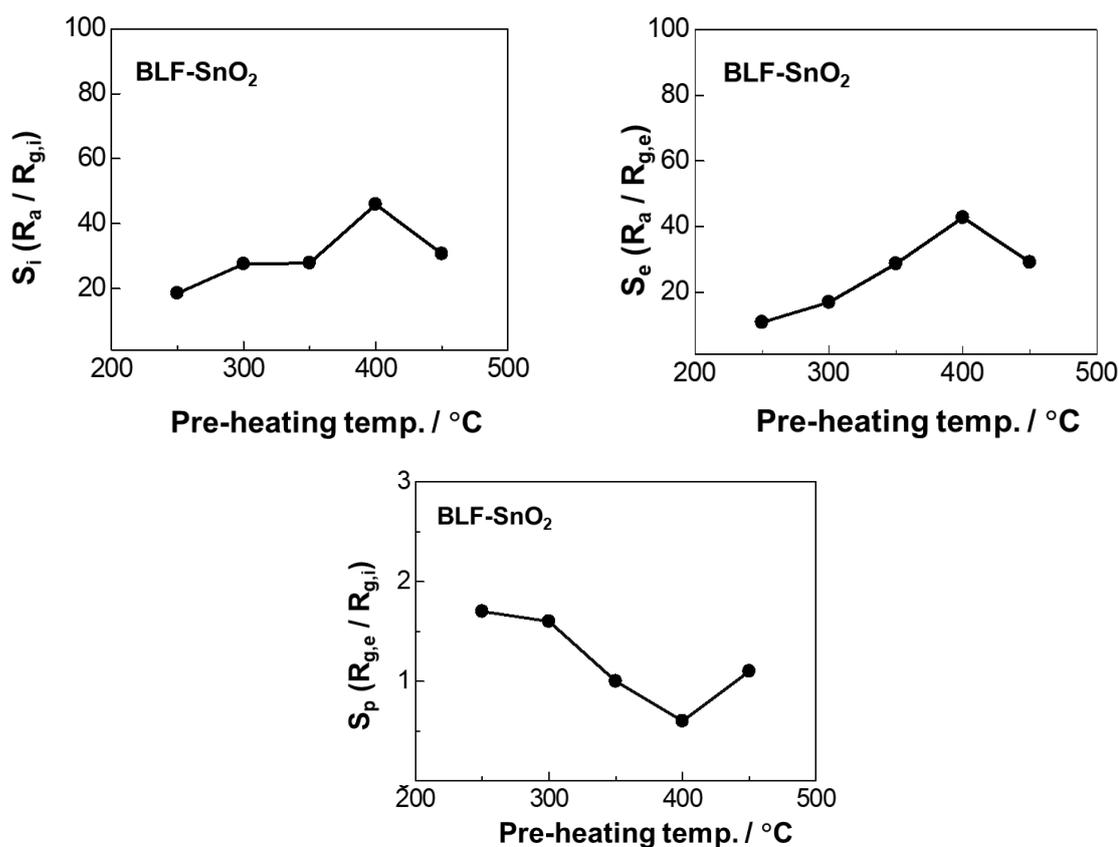


Fig.5.4 MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおけるセンサ感度 S_i 、 S_e 、 S_p の pre-heating 温度依存性

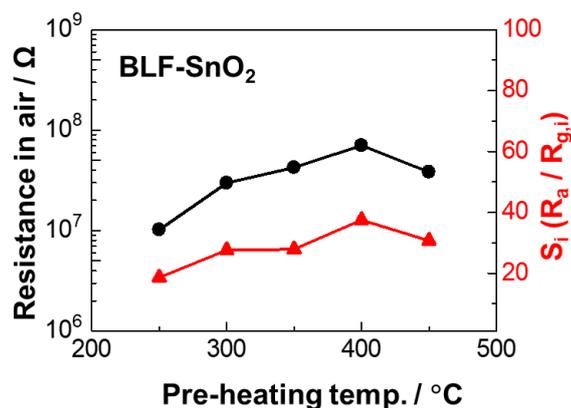


Fig.5.5 MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおける Air 中の電気抵抗値とセンサ感度 S_i の pre-heating 温度依存性

5.3.2 Interval time による BLF 複合の効果

本検討では、interval time 60 s、pre-heating 温度 450, 400, 350, 300, 250 °C、センサ作動温度 250 °C に対する MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおける、1 ppm C₂H₅OH 検知への効果を検討した。Fig.5.6 に、センサ感度 S_i , S_e , S_p における interval time 依存性について示した。この結果より、interval time 5 s の場合と同様に、pre-heating 温度の昇温に伴って、空気中の電気抵抗値および初期センサ感度 S_i が上昇、 S_p が減少する傾向を取ることが確認された。しかしながら、4.2.2 の Fig.4.5 に示したように、interval time を長くしても空気中の電気抵抗値に大きな差があらわれなかったのに対して、初期センサ感度 S_i は大幅に向上する傾向がみられた。すなわち、interval time を長くすることで膜内部へのガス濃縮量が著しく増大すると考えられる。Fig.5.7 に、SnO₂ および BLF-SnO₂ ガスセンサにおけるセンサ感度 S_i の interval time 依存性を示した。この結果より、SnO₂ よりも BLF-SnO₂ ガスセンサを用いて、interval time を長くすることで、1 ppm C₂H₅OH に対する初期センサ感度が著しく向上することがわかった。これは、BLF の酸素収脱着および p-n 接合による Air 中の抵抗値の増大、interval time が長くなることによる SnO₂ 膜内部へのガス拡散・濃縮量の増大によって、C₂H₅OH ガスの酸化反応が促進されたことに起因すると示唆される。

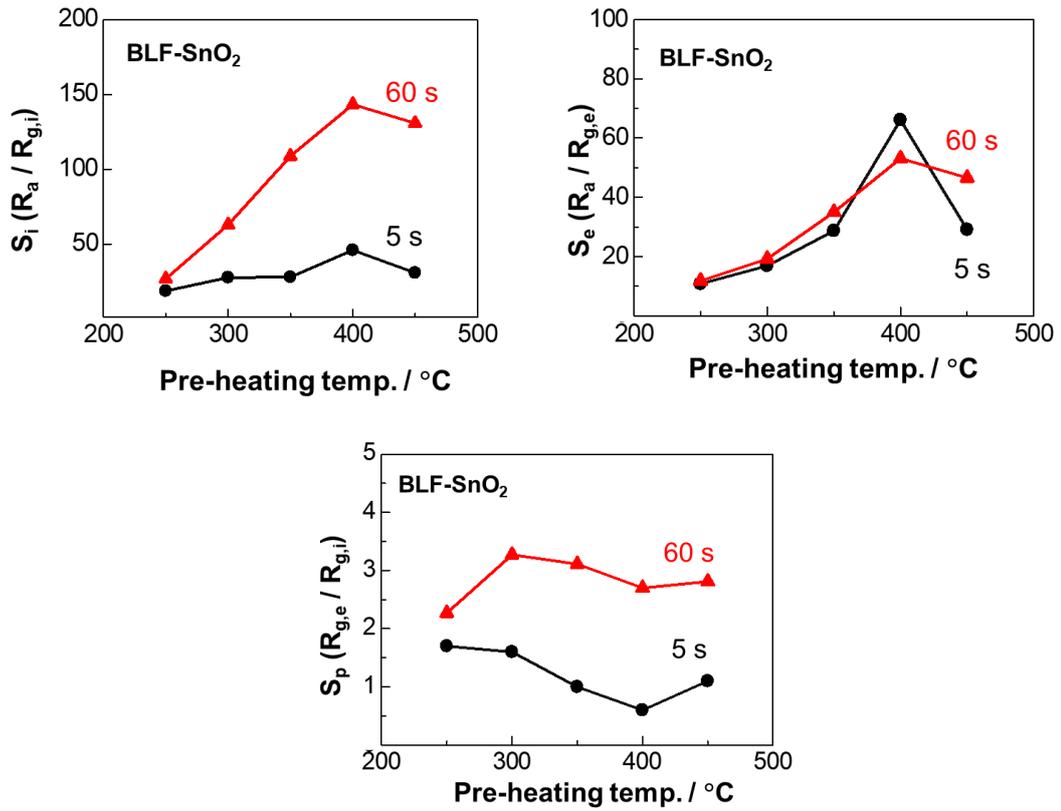


Fig.5.6 MEMS 型 BLF-SnO₂ ガスセンサにおけるセンサ感度 S_i, S_e, S_p の interval time 依存性

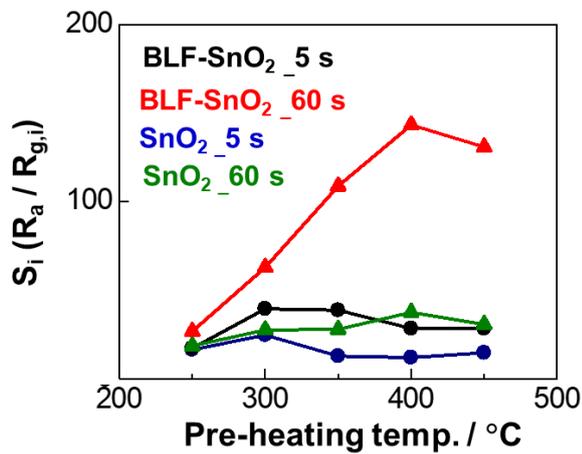


Fig.5.7 MEMS 型 SnO₂ および BLF-SnO₂ ガスセンサにおけるセンサ感度 S_i の interval time 依存性

5.4 センサ作動温度および pre-heating 温度によるセンサ特性

Fig.5.8 に、SnO₂ センサの空気中の抵抗値、センサ感度 S_i のセンサ作動温度および pre-heating 温度との関係を示す。センサ作動温度が低く、pre-heating 温度が高くなるほど空気中の抵抗値が高くなる傾向がみられた。1.2.3 節で述べたように、金属酸化物の酸素吸着サイトに水酸基が吸着しており、負電荷吸着酸素量が減少し、電気抵抗値は低下すると推定される。Pre-heating 温度が高くなることで、水酸基が脱離し、SnO₂ 表面がリフレッシュされたため、酸素吸着量が増大し、空気中の電気抵抗値が上昇したと考えられる。また、センサ作動温度が低い方が、電気抵抗値が上昇したのは、半導体の温度変化による伝導度の違いに起因すると考えられる。半導体は、伝導帯と価電子帯との間のバンドギャップの存在により、電子が移動できないので抵抗が高い状態となる。一方、温度の上昇により、価電子帯の電子が伝導帯に励起するため、電流が発生する。すなわち、抵抗値が低下する。このような半導体の電気特性によって、センサ作動温度が低温の場合、電気抵抗値が高くなったと考えられる。次に、初期センサ感度 S_i に対しては、センサ温度 250 °C において、すべての pre-heating 温度で高いセンサ感度 S_i を示した。その後、センサ作動温度 300 °C > 350 °C > 200 °C の順でセンサ感度 S_i を示した。空気中の抵抗値が最も高い値を示した 200 °C のセンサ感度が最も低い値を示したのは、200 °C では、C₂H₅OH の酸化反応が十分でないことが原因でると考えられる。つまり、200 °C の次に空気中の抵抗値が高く、C₂H₅OH の酸化反応に必要な温度を超えているセンサ作動温度 250 °C で高いセンサ感度 S_i を示したと考えられる。

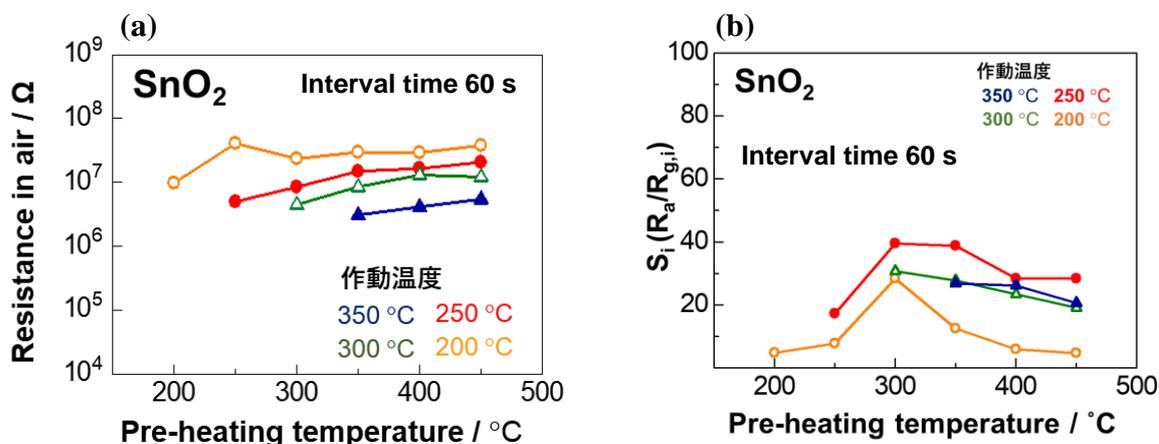


Fig.5.8 MEMS 型 SnO₂ センサにおける(a) 空気中の抵抗値、(b) センサ感度 S_i のセンサ作動温度および pre-heating 温度依存性

Fig.5.9 に BLF-SnO₂ センサにおける空気中の抵抗値、センサ感度 S_i のセンサ作動温度および pre-heating 温度の関係を示す。空気中の電気抵抗値に関して、200 °C, 250 °C > 300 °C > 350 °C の順に電気抵抗値を示した。SnO₂ センサでは、センサ作動温度 200 °C で最も高い電気抵抗値を示したのに対して、BLF-SnO₂ では 200 °C, 250 °C のセンサ作動温度ともに、抵抗値が高く、大きな変化がみられなかった。これは、BLF の酸素放出によるものだと考えられる。Fig.3.14 に示した O₂-TPD 測定結果より、BLF-SnO₂ は

250 °C から酸素放出が確認されており、BLF から放出された酸素が SnO₂ 表面へ吸着したことで抵抗値が増大したと考えられる。センサ作動温度 300 °C, 350 °C においても SnO₂ 単独よりも電気抵抗値が上昇した。この現象も BLF からの放出酸素による SnO₂ 表面への酸素吸着量増大に起因すると考えられる。さらに、センサ感度 S_i に関して、センサ作動温度 250 °C において最も高い S_i を示した。これは、SnO₂ 同様に空気中の電気抵抗値が高く、C₂H₅OH を酸化するにあたって十分な温度であったためと考えられる。

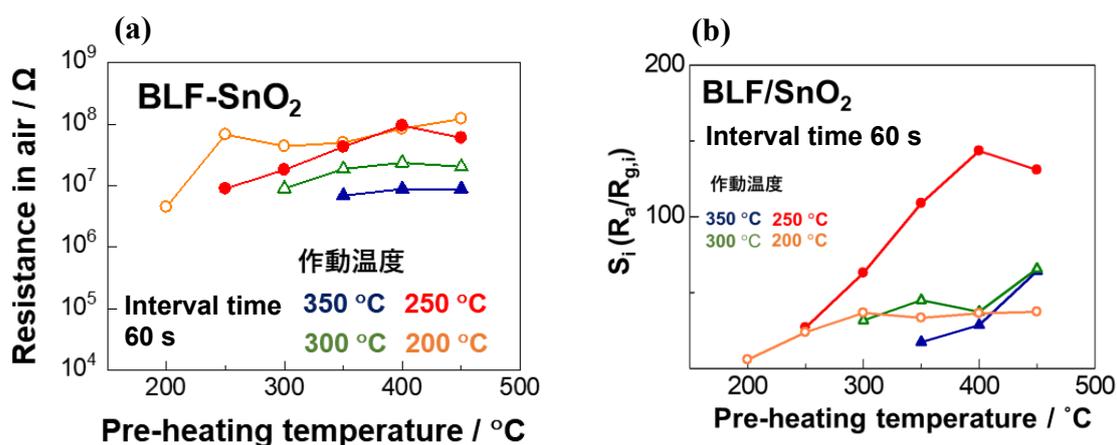


Fig.5.9 MEMS 型 BLF-SnO₂ センサにおける(a) 空気中の抵抗値、(b) センサ感度 S_i のセンサ作動温度および pre-heating 温度依存性

5.5 本章のまとめ

本章では、第 4 章において、SnO₂ および BLF-SnO₂ ガスセンサのダブル-パルス加熱駆動による pre-heating 温度依存性及び、interval time 依存性における吸着酸素の影響を検討した。その結果、pre-heating 温度が昇温するに従って、250 °C における 1 パルス間の Air 中の電気抵抗値は増大し、SnO₂、BLF-SnO₂ ともには高温側で高い電気抵抗値を示した。また、BLF-SnO₂ の場合、BLF の酸素収脱着および p-n 接合による効果があられ、SnO₂ よりも高い電気抵抗値を示した。さらに、interval time が長くなるにつれて、わずかに空気中の電気抵抗値が上昇した。これらは SnO₂ 表面への負電荷吸着酸素量に伴うものであることが考えられる。そこで、本章では、第 4 章で測定した結果を基に、SnO₂、BLF-SnO₂ における低濃度 C₂H₅OH ガスに対するセンサ特性の前処理依存性について調査した。

SnO₂ ガスセンサを用いた場合、pre-heating 温度 300 °C で初期センサ感度が向上しており、Air 中の電気抵抗値とセンサ感度の pre-heating 温度による相関性はみられず、pre-heating 温度の上昇により SnO₂ 表面へのガス濃縮量が減少することが示唆された。また、interval time を長くすることで、SnO₂ 表面へのガス濃縮量が増大することがわかった。BLF-SnO₂ ガスセンサを用いた場合、SnO₂ と異なり、pre-heating 温度 400 °C で初期センサ感度が向上した。これは、Air 中の電気抵抗値とセンサ感度の間に相関

性があり、pre-heating 温度の昇温に伴う SnO₂ 表面への酸素吸着量の増大に影響されると考えられる。さらに、interval time を長くすることで、SnO₂ 表面へのガス濃縮量が増大し、初期センサ感度が著しく向上することが示唆された。さらに、センサ作動温度を 250 °C に設定することで、空気中の電気抵抗値が向上、C₂H₅OH の酸化反応が可能な温度であるため、センサ感度が向上すると考えられる。

以上の結果から、BLF を複合化し、センサ作動温度を C₂H₅OH の酸化反応が可能な 250°C、pre-heating 温度を BLF の酸素吸脱着特性に優れ、Air 中の電気抵抗値が上昇する 400 °C に設定し、interval time を長くすることで、被検ガスの SnO₂ 膜内部への濃縮量が増大し、低濃度 C₂H₅OH に対する高感度化が可能となった。

第 6 章

総括

酸化物半導体を用いたガスセンサは広く研究されており、中でも両性酸化物である SnO₂ は低濃度のガスに対して高感度で長期安定性に優れているという特徴があり、ガスセンサ材料として有用である。我々はこれまで Receptor function、Transducer function、Utility factor の 3 つの材料設計指針を融合した高感度ガスセンサを提案してきた。これまでの報告で、この材料設計指針を融合した Pd 担持 SnO₂ クラスタ粒子を合成し、数 ppb レベルの揮発性有機化合物(VOC)を検知できることを報告した。我々は、難燃性ガスの更なる高感度化のため Utility factor の展開を試みており、小型の MEMS 型ガスセンサに注目した。この MEMS 型ガスセンサでは、ヒータの ON/OFF を瞬時に切り替えるパルス加熱駆動が可能であり、このパルス駆動を用いることで素子冷却時においてガスの拡散性が向上し、極微量トルエンガスのセンサ感度向上を可能とした。しかしながら、難燃性物質は SnO₂ のみ酸化反応が不十分であり、外因的に酸素を供給することで、酸化反応を促進し、さらなるセンサ感度向上が可能であると考えた。そこで、本研究では、温度変化による酸素収脱着特性を持つペロブスカイト型酸化物を SnO₂ へ添加、さらにパルス加熱駆動条件を最適化し、空気中の O₂ の負電荷吸着量を向上させ、C₂H₅OH ガスに対するセンサ感度の高感度化を試みた。

第 1 章では、まず初めにセンサの説明から始まり、半導体ガスセンサの検知原理について述べた。次に、従来のガスセンサにおける高性能化をもたらす設計指針、そして本研究で用いる MEMS 技術について説明している。その後 MEMS 型ガスセンサについての特徴を述べ、最後に本研究の目的を示した。

第 2 章では、センサ材料の調製法と作製したセンサ材料の評価方法を示した。そして最後にセンサのガス応答の測定方法及び評価方法について説明した。

第 3 章では、SnO₂ および BLF-SnO₂ の材料評価、作製した MEMS 型ガスセンサの評価を行った。また、難燃性物質に対するセンサ感度向上のために、酸素供給材料として導入した BLF のパルス駆動によるセンサ特性への影響について調査した。

本実験で得られた SnO₂、BLF の結晶子径は 7.5nm、60nm で、MEMS 素子上の膜厚は約 27 μ m であった。また、SEM/EDS より、膜がドーム状で素子上に塗布されていることや BLF が SnO₂ 上に分散されていることが確認できた。また、本実験で用いた BLF の酸素収脱着特性を四重極型質量分析計を用いて調査した。その結果、BLF-SnO₂ は、250 $^{\circ}$ C から徐々に酸素を放出し、400 $^{\circ}$ C 付近で最も多く酸素を放出することが確認された。

次に、作製した MEMS 素子を用いて、シングルパルス加熱駆動 (Interval time 5 s) での C₂H₅OH に対するセンサ特性を調査した。SnO₂ のみでは、250 $^{\circ}$ C で最も高い S_i、S_eを示した。一方、BLF-SnO₂ では、350 $^{\circ}$ C で最も高い S_i、S_eを示した。両者ともに Air 中の抵抗値が最も高い値を示していたことから、Air 中の酸素吸着量の増大に起因していると考えられた。この結果より、更なる高感度化には、SnO₂ への酸素吸着量が重要であることが明らかとなった。

第 4 章では、センサ感度向上において重要である酸素吸着量の増大を目指して、ダブルパルス加熱駆動による、pre-heating 温度依存性および interval time 依存性について検討した。その結果、SnO₂、BLF-SnO₂ ともに、pre-heating 温度が上昇するにつれて、空気中の電気抵抗値が上昇することがわかった。これは、pre-heating 温度の上昇によ

って、表面に吸着した分子状酸素(O_2)が負電荷吸着酸素(O^- , O^{2-})に変化することに起因すると考えられる。さらに、BLFを複合化することで、空気中の電気抵抗値が大きくなった。これは、BLFの酸素収脱着による効果とp-n接合による効果であると推定した。また、interval timeが長くなるにつれて、 SnO_2 、BLF- SnO_2 ともに、わずかに空気中の電気抵抗値が上昇した。これは、interval timeが長くなることで、 SnO_2 表面への負電荷吸着酸素量が増大したことに起因すると考えられる。

第5章では、第4章で得られた前処理条件を基に、 C_2H_5OH に対するセンサ特性を調査した。 SnO_2 ガスセンサを用いた場合、pre-heating温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ で初期センサ感度が向上した。しかしながら、Air中の電気抵抗値とセンサ感度の温度相関性はなく、pre-heating温度の変化における SnO_2 表面へのガス濃縮量に影響することが示唆された。また、interval timeを長くすることで、その効果が大きくなることがわかった。BLF- SnO_2 ガスセンサを用いた場合、 SnO_2 と異なり、pre-heating温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ で初期センサ感度が向上した。これは、Air中の電気抵抗値とセンサ感度の間に相関性があり、pre-heating温度の昇温に伴う SnO_2 表面への酸素吸着量の増大に影響されると考えられる。さらに、interval timeを長くすることで、 SnO_2 表面へのガス濃縮量が増大し、初期センサ感度が著しく向上することが示唆された。さらに、センサ作動温度の温度を $250\text{ }^\circ\text{C}$ に設定することで、空気中の電気抵抗値が向上、 C_2H_5OH の酸化反応が可能な温度であるため、センサ感度が向上すると考えられる。

以上の結果から、BLFを複合化し、センサ作動温度を C_2H_5OH の酸化反応が可能な $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、pre-heating温度をBLFの酸素収脱着特性に優れ、Air中の電気抵抗値が上昇する $400\text{ }^\circ\text{C}$ に設定し、interval timeを長くすることで、被検ガスの SnO_2 膜内部への濃縮量が増大し、低濃度 C_2H_5OH に対する高感度化が可能となった。今後、このモデルを利用することで、他の難燃性物質に対する感度向上が可能になると期待できる。

参考文献

- (1) 気象庁 オゾン層観測関連資料(2000).
- (2) 環境省 行政資料 地球温暖化対策(2001).
- (3) 環境庁 環境白書(1992).
- (4) 公害等調整委員会年次報告(2000).
- (5) 株式会社石油産業新聞社 「歴史を綴ったエピソード」
<http://www.sekiyusangyo.co.jp/news/rekishirekisshi01.html>
- (6) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502(1962)
- (7) Taguchi, N (1962) Published patent application in Japan, S37-47677, Oct.
- (8) ガスセンサの進歩と新たな応用
<http://www.scej.org/docs/publication/journal/backnumber/8108-open-article.pdf>
- (9) 福長脩 他、セラミックス機能化ハンドブック、(株)エヌ・ティー・エス、226 (2011).
- (10) 新コスモス電機、「新コスモス電機 50 周年記念誌」(2013)
- (11) 田口尚義、特公昭 45-38200 (出願昭 37)
- (12) P. H. Shaver, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 225 (1967).
- (13) J. C. Loh, 特公昭 43-28560, Fr. 1545292 (出願昭 42).
- (14) T. Y. Tien, H. L. Stadler, E. F. Gibbons, P. J. Zacmanidis, *Ceram. Bull.*, **54**, 280 (1970).
- (15) S. Matsushima, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1987**, 2001 (1987).
- (16) G. J. Maclay, K. W. Jelly, S. N. Esfahani, M. Formosa, *Sens. Actuators.*, **14**, 331 (1988).
- (17) 清山哲郎、化学センサ実用便覧、フジ・テクノシステム(1986).
- (18) C. Wongchoosuk, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, *Sens. Actuators B*, **147**, 392 (2010).
- (19) F. Gong, Y. Gong, H. Liu, M. Zhang, Y. Zhang, F. Li, *Sens. Actuators B*, **223**, 384 (2016).
- (20) B. Mondal, B. Basumatari, J. Das, C. Roychaudhury, H. Saha, N. Mukherjee, *Sens. Actuators B*, **194**, 389 (2014).
- (21) N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **5**, 7 (1991).
- (22) T. Akamatsu, T. Itoh, N. Izu, W. Shin, *Sens. Actuators B*, **13**, 12467 (2013).
- (23) A. Debbe, R. Moos, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**, 5 (2006).
- (24) N. Yamazoe, N. Miura, *MRS Bull.*, **24**, 37 (1999).
- (25) H. T. Giang, H. T. Duy, P. Q. Ngan, G. H. Thai, D. T. A. Thu, D. T. Thu, N. N. Toan, *Sens. Actuators B*, 183, 550 (2013).
- (26) M. Breedon, N. Miura, *Sens. Actuators B*, **182**, 40 (2013).
- (27) H. Kaneko, H. Taimatsu, Y. Miyoshi, K. Kawabata, T. Kusano, *Sens. Actuators B*, **13**, 151

- (1993).
- (28) M. Tong, Y. Li, S. Tang, F. Han, *Adv. Mater. Res.*, **462**, 619 (2012).
- (29) K. Bodenhofer, A. Hlerlemann, J. Seemann, B. Koppenhoefer, W. Gopel, *Nature*, **387**, 577 (1997).
- (30) 清山哲郎、塩河二郎、鈴木周一、笛木和雄、化学センサー、講談社(1982年3月)
- (31) 末松昂一、博士論文(九州大学)、SnO₂ ナノ粒子を用いた半導体ガスセンサの応答メカニズムに関する研究 (2012).
- (32) Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3654 (2004).
- (33) M. C. Carotta, A. Cervia, V. Natale, S. Gherard, A. Giberti, V. Guid, D. Puzzovio, *Sens. Actuators B*, **137**, 164 (2009).
- (34) T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo, *Sens. Actuators B*, **133**, 321 (2008).
- (35) F. Gong, Y. Gong, H. Liu, M. Zhang, Y. Zhang, F. Li, *Sens. Actuators B*, **223**, 384 (2016).
- (36) Y. S. Kim, I. S. Hwang, S. J. Kim, C. Y. Lee, J. H. Lee, *Sens. Actuators B*, **135**, 298 (2008).
- (37) N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.*, **86** (1979), 335.
- (38) P. K. Clifford, D.T. Tuma, *Sens. Actuator.*, **3**, 233 (1982).
- (39) Y. Mizokawa, S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 779 (1975).
- (40) 田中虔一、触媒、(1975).
- (41) S. Lenaerts, J. Roggen, G. Maes, *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol. Spectros.*, **51**, 883 (1995).
- (42) B. Gillot, C. Fey, and D. Delafosse, *J. Chem. Phys.*, **73**, 19 (1976).
- (43) K. Suematsu, M. Yuasa, T. Kida, N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, B123 (2014)
- (44) N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, *Sens. Actuators B*, **4**, 283 (1983).
- (45) N. Yamazoe, K. Shimanoe, *Sens. Act. B Chem.*, **128**, 566 (2008).
- (46) 作花濟夫、ゾル - ゲル法の科学、(1988).
- (47) 江藤守總、機器分析の基礎、(1998).
- (48) K. S. W. Sing, *Pure and App. Chem.* **57**, 603 (1985).
- (49) L. Sangaletti, L. E. Depero, B. Allieri, F. Pioselli, R. Angelucci, A. Poggi, A. Tagliani, S. Nicoletti, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2073 (1999).
- (50) Y. D. Wang, X. H. Wu, Q. Su, Y. F. Li, Z. L. Zhou, *Solid-State Electronics*, **45**, 347 (2001).
- (51) R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, *Thin Solid Films*, **304**, 339 (1997).
- (52) A. Diéguez, A. R. Rodríguez, J. R. Morante, J. Kappler, N. Bârasan, W. Göpel, *Sens. Actuators B*, **60**, 125 (1999).

- (53) A. B. Mohamad, S. E. Iyuke, W. R. W. Daud, A. A. H. Kadhun, Z. Fisal, M. F. A. Khatib, A. M. Shariff, *J. Mole. Struct.*, **550**, 511 (2000).
- (54) A. Kawahara, K. Yoshihara, H. Katsuki, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Actuators B*, **65**, 17 (2000).
- (55) A. K. Mukhopadhyay, P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, *Ceram. Int.*, **26**, 123 (2000).
- (56) J. C. S. López, A. Fernández, *Acta mater.*, **48**, 3761 (2000).
- (57) 宗宮重行、水熱処理反応法による超微粒子の合成, 57 (1984).
- (58) 尾崎 ほか編、触媒調製化学、講談社サイエンティフィク(1980).
- (59) 「財」新世代研究所編、湿式プロセスハンドブック、日刊工業新聞社(1996).
- (60) 西原正夫編著、高圧流体技術、丸善(1992).
- (61) A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Materials Research Innovations*, **4**, 3-26 (2000).
- (62) E. Capoen, M.C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Lofberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse, R. N. Vannier, *Solid State Ionics*, **177**, 483 (2006).
- (63) T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, **135**, 631 (2000).
- (64) P. Cousin, R.A. Ross, *Materials Science and Engineering A*, **130**, 119 (1990).
- (65) B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J.O'Connor, *Chemical Review*, **104**, 3893 (2004).
- (66) Y. Teraoka, S. Nanri, I. Moriguchi, S. Kagawa, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Chemistry Letters*, **10**, 1202 (2000).
- (67) Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Journal of Alloys and Compounds*, **193**, 70 (1993).
- (68) 多和田尚吾、昇温脱離・反応スペクトル分析
http://www.shikizai.org/Journal/backnumber/vol86/01/20_25.pdf
- (69) K. Suematsu, W. Harano, T. Oyama, K. Watanabe, K. Shimanoe, *Anal. Chem.*, **90**, 11219 (2018).
- (70) K. Suematsu, W. Harano, Y. Hiroshima, K. Watanabe, K. Shimanoe, *Proc. MDPI*, **24**, 14 (2019).
- (71) 山添 昇、電子技術、25, 44 (1983).
- (72) N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, *Sens. Actuators*, **4**, 283 (1983).
- (73) N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Elec. Soc.*, **155**, J85 (2008).
- (74) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **3**, 147 (1991).
- (75) P. H. Rogers, K. D. Benkstein, and S. Semancik, *Anal. Chem.*, **84**, 22, (2012).
- (76) D.E. Williams, P.T. Moseley, B.C. Tofield, Adam Hilger, Brisrol, in *Solid State Gas Sensors*, (1987).
- (77) D.E. Williams, K. F. E. Pratt, *Sens. Actuators B*, **70**, 214 (2000).
- (78) B.Kamp, R. Merle, J. Maier, *Sens. Actuators B*, **77**, 534 (2001).
- (79) D. E. Williams, K. F. E. Pratt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **94**, 3494 (1998).

- (80) D.E. Williams, K. F. E. Pratt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 1961 (1995).
- (81) N. Matsunaga, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **83**, 216 (2002).
- (82) T. Kida, K. Suematsu, K. Hara, K. Kanie, and A. Muramatsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 51 (2016).
- (83) N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, *Cat. Surv. Asia*, **7**, 63 (2003).
- (84) G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **80**, 125 (2001).
- (85) 株式会社メムス・コアホームページ
(<http://www.mems-core.com/service/mems.html>)
- (86) 平成 25 年度産業動向調査報告書環境センサネットワークの産業動向と今後の展望、一般財団法人マイクロマシンセンサ産業動向委員会
http://mmc.la.coocan.jp/research/report/report-list/PDFreportMokuji/2013_02.pdf
- (87) 触媒学会編 触媒講座② 固体物性と触媒作用
- (88) M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, **101**, 1981 (2001).
- (89) S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chem. Rev.*, **114**, 10292 (2014).
- (90) 日本化学会編、ペロブスカイト関連化合物機能の宝庫、学会出版センター、1997 年
- (91) T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 394 (1982).
- (92) S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Appl. Catal.*, **209**, 345 (2001).
- (93) N. Miura, H. Ikeda, A. Tsuchida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 3091 (2016).
- (94) H. Ikeda, A. Tsuchida, J. Morita, N. Miura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 6501 (2016).
- (95) Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 893 (1984).
- (96) R. Bell, J. Millar, G. J. Drennan, *Solid State Ionics*, **131**, 211 (2000).
- (97) T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 394 (1982).
- (98) 張華民、寺岡靖剛、山添昇、表面化学、第 8 卷、23 (1987).
- (99) C. Oliva, M. Allieta, M. Scavini, C. Biffi, I. Rossetti, L. Forni, *Inorg. Chem.*, **51**, 8433 (2012).
- (100) S. Royer, D. Duprez, *Catal. Chem*, **3**, 24 (2011).
- (101) I. S. Yakovleva, L. A. Isupova, S. V. Tsybulya, A. V. Chemysh, N. N. Boldyreva, G. M. Alikina, V. A. Sadykov, *J. Mater. Sci.*, **39**, 5517 (2004).
- (102) H. Falcon, J. Baranda, J. M. Campos-Martin, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2195 (2000).
- (103) H. Falcon, M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.*, **26**, 131 (2000).
- (104) K. Izawa, *Electrochemistry*, **84**, 282 (2015).
- (105) K. Yoshioka, T. Tanihira, K. Shinnishi, K. Kaneyasu, *Chem. Sensors*, **23**, 16 (2007).

- (106) 世界初ニオイ検出チェッカー-KunKunbody 製品紹介 コニカミノルタホームページ、<https://kunkunbody.konicaminolta.jp/>
- (107) R. Bogue, *Sensor Review*, **33**, 300 (2013).
- (108) F. Röck, N. Barsan, and U. Weimar, *Chem. Rev.*, **108**, 2, (2008).
- (109) P. H. Rogers, K. D. Benkstein, and S. Semancik, *Anal. Chem.*, **84**, 22, (2012).
- (110) K. Suematsu, W. Harano, T. Oyama, Y. Shin, K. Watanabe, K. Shimanoe, *Anal. Chem.*, **90**, 11219 (2018).
- (111) I. Simon, N. Bârsan, M Bauer, U Weimar, *Sens. Actuators B*, **73**, 1 (2001).
- (112) H.L. Vine, US Patent 3906473 (1975).
- (113) H. Eicker, US Patent 4012692 (1977).
- (114) T. Amamoto, T. Yamaguch, Y. Matsuura and Y. Kajiyama, *Sens. Actuators B*, 581 (1993).
- (115) Y. Sun, X. Huang, F. Meng, J Liu, *Sensors*, **4**, 95 (2004).
- (116) R. Triantafyllopoulou, C. Tsamis, *Phys. Status. Solidi (A)*, **205**, 2643 (2008).
- (117) M. Schweizer-Berberich, M. Zdralek, U. Weimar, W. Gopel, T. Viard, D. Martinez, A. Seube, A. Peyre-Lavigne, *Sensors Actuators, B Chem.*, **65**,1(2000).
- (118) M. Jaegle, J. WoËllenstein, T. Meisninger, H. BoËttner, G. MuËller, T. Becker, C. Bosch-v. BraunmuËhl, *Sens. Actuators B*, **57**, 130 (1999).
- (119) K. Watanabe, T. Oyama, K. Suematsu, Maiko Nishibori, K. Shimanoe, *ICE*. **8**, 247, (2017).
- (120) W. Harano, T. Oyama, K. Suematsu, K. Watanabe, M. Nishibori, K. Shimanoe, *Chem. Sens.* **33**, 49 (2017).
- (121) W. Harano, T. Oyama, K. Suematsu, K. Watanabe, M. Nishibori, K. Shimanoe, *Chem. Sens.* **34**, 49 (2018).
- (122) T. Sasahara. M. Nishimura, H. Ishihara, K. Toyoda, T. Sunayama, S. Uematsu, T. Ozawa, K. Ogino, M. Egashira, *Electrochem.* **71**, 457 (2003).
- (123) T. Hyodo, T. Hiura, K. Nagae, K. Kamata, T. Ueda, Y. Shimizu, *Chem. Sens.* **35**, (2018).
- (124) G. Singh, Virpal, R. C. Singh, *Sens. Actuators B*, **282**, 373 (2019).
- (125) D. Chen, J. Yi, *J. Nanopart Res*, **20**, 65 (2018).

謝辞

本研究の遂行にあたりまして、多大なご指導、ご鞭撻を賜り、普段の学生生活におきましても温かく丁寧にご指導頂きました九州大学総合理工学府教授 島ノ江 憲剛先生に心より御礼申し上げます。

実験全般におきまして、終始丁寧にご指導頂きました九州大学総合理工学府准教授 渡邊 賢先生に厚く御礼申し上げます。

研究について温かく丁寧なご指導、多くのご助言を頂きました九州大学総合理工学府 序助教授 末松 昂一先生に心より深く感謝申し上げます。研究や学生生活においていつも近くで細かく支援していただきました。厚く御礼申し上げます。

SEM について、いつも丁寧にご指導頂きました九州大学総合理工学府助教授 山崎 重人先生に心から感謝いたします。

研究室の運営だけでなく、健康面など日々の生活で様々な面倒を見て下さった秘書 久富 典子様心から感謝致します。

研究や健康面等、面倒を見て下さったテクニカルスタッフ 星野 朋美様に心から感謝いたします。

同期として苦楽を共にし、切磋琢磨し合った内山瑛人君、神田崇仁君、藤野高彰君、溝江翔平君、宮野陽君に感謝申し上げます。

研究だけでなくスポーツや飲み会、プライベートなど楽しい日々を分かち合えた研究室の先輩方、そして後輩の皆さんに心から感謝致します。

最後に、学生生活を送るにあたって、多くの協力を頂き支えてくれた両親に心より感謝します。

令和2年 2月