

電子科学研究科:

GD

K

0004502753

R

369

静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

# 酸化物半導体を用いた窒素酸化物ガスセンサ に関する研究



2004 年 1 月

大学院電子科学研究科  
電子材料科学専攻

山田 靖

## 要旨

自動車等から排出される有害ガスの中で、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )は人体や動植物に対して毒性が高いだけでなく、高温では空気中の  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  から生成されてしまうこと、また一度大気中に放出されると酸化性ガスであるために容易に除去できないことから、一層の低減が必要となっている。本論文は、自動車等から排出される  $\text{NO}_x$  を検知するセンサに関し、酸化物半導体を用いた抵抗変化型センサについての研究成果である。

第 1 章では自動車の排ガス規制や処理方法について説明し、続いて第 2 章では酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構を述べ、それに基づいた  $\text{NO}_x$  センサの研究指針を記している。第 3 章では、耐熱性が要求される用途に向けて、薄膜  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  を用いた抵抗変化型センサを作製し、その  $\text{NO}_2$  検知特性や耐熱性を調べた結果を述べている。このセンサは数十から数百 ppm の  $\text{NO}_2$  を検知できることがわかったが、還元性雰囲気における耐熱性は  $600^\circ\text{C}$  程度と十分ではなかった。そこで第 4 章では、5 価金属元素を添加した薄膜  $\text{TiO}_2$  を用いたセンサを作製し、良好な  $\text{NO}_2$  検知特性に加えて、 $800^\circ\text{C}$  以上の耐熱性があることを見出すと共に、電子物性的な考察により、その元素添加による挙動が説明できることを示している。第 5 章では、大気環境用の ppm レベルの  $\text{NO}_2$  センサ材料に関して、新たな  $\text{Zn-Sn-Sb-O}$  系の材料を見出した結果について述べており、この材料系では、組成を変えることによりセンサ抵抗と  $\text{NO}_2$  感度を制御できることを示し、また主な結晶系を明らかにした。さらに多元スパッタリング法と真空装置を用いないスクリーン印刷法の 2 種類の方法で同様なセンサを作製できることを示している。第 6 章では  $\text{SnO}_2$  を用いた  $\text{NO}_2$  センサの高機能化に関して、センサ温度の過渡変化時の波形特性量から  $\text{NO}_2$  濃度を検知する新しい方法や、接触燃焼型センサとの組合せによる  $\text{NO}_2$  選択性の改良について述べている。そして、最後の第 7 章で全体を総括している。

以上のように、本研究では  $\text{NO}_x$  濃度を検知する高耐熱あるいは高感度なセンサを見出し、また、その動作機構や高機能化についても示した。

## Abstract

Resistive-type nitrogen oxide sensors using metal-oxide semiconductors have been studied.

A thin film  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  sensor was fabricated using a multi-target sputtering system for an application of high-temperature exhaust gas. The detecting characteristics of  $\text{NO}_2$  and the high temperature durability were measured, consequently the fabricated sensor showed good sensitivity for several tens and hundreds ppm of  $\text{NO}_2$  and heat-resistance of  $600^\circ\text{C}$  in reducing gases was obtained. Thin film  $\text{TiO}_2$  sensors with pentavalent additives were also fabricated by containing constituent metals such as Nb, Ta and an annealing. It is obtained that the sensor has excellent heat-resistance up to  $800^\circ\text{C}$ . In addition the  $\text{NO}_2$  detecting characteristics seem to be determined by the electronic properties by analytical measurements and a numerical calculation.

A new gas-sensing material of Zn-Sn-Sb-O was found for domestic use of ppm-level  $\text{NO}_2$  detection. The fabrication processes being useful for practical manufacturing are studied, consequently multi-target sputtering method and screen printing method are developed. Resistance of the sensor and sensitivity of  $\text{NO}_2$  are varied by the composition of the materials, and potentialities for detecting  $\text{NO}_2$  emitted by a kerosene heater are also observed.

Advanced  $\text{NO}_2$  detecting approaches using  $\text{SnO}_2$  sensor are also studied. A new method of detection for  $\text{NO}_2$  concentration using transient resistance response on temperature change of the sensor was studied. Therefore it has been obtained that  $\text{NO}_2$  concentrations can be determined by the transient resistance change. In addition, it has been found that  $\text{NO}_2$  selectivity is much improved using the  $\text{SnO}_2$  sensor with a calorimetric hydro-carbon sensor.

## 目次

第1章 序論	- 1 -
1.1 経済成長と大気汚染	- 1 -
1.2 自動車における排ガス浄化	- 2 -
1.3 排ガス浄化におけるガスセンサの役割と課題	- 9 -
1.4 窒素酸化物ガスセンサの研究状況	- 10 -
1.5 本研究の目的および概要	- 11 -
1.6 参考文献	- 13 -
第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構	- 15 -
2.1 はじめに	- 15 -
2.2 酸化物半導体の伝導機構	- 15 -
2.3 酸化物半導体へのガス吸着と伝導度変化	- 18 -
2.4 NO <sub>x</sub> センサの研究指針	- 21 -
2.5 まとめ	- 23 -
2.6 参考文献	- 23 -
第3章 スピネル Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 薄膜排ガス用 NO <sub>x</sub> センサ	- 24 -
3.1 はじめに	- 24 -
3.2 実験	- 25 -
3.2.1 センサ材料	- 25 -
3.2.2 センサ構造	- 26 -
3.2.3 ガス検知特性の測定	- 27 -
3.3 結果および考察	- 28 -

3.3.1 NO <sub>2</sub> 検知特性	- 28 -
3.3.2 エンジン排ガス中における特性	- 32 -
3.3.3 耐熱性	- 33 -
3.4 まとめ	- 36 -
3.5 参考文献	- 37 -
<b>第 4 章 TiO<sub>2</sub> 薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構</b>	<b>- 38 -</b>
4.1 はじめに	- 38 -
4.2 センサの試作	- 38 -
4.2.1 センサ材料	- 38 -
4.2.2 センサ構造	- 40 -
4.3 NO <sub>2</sub> 検知特性	- 42 -
4.4 動作機構	- 47 -
4.4.1 アレニウスプロット	- 47 -
4.4.2 数値計算による挙動の解析	- 49 -
4.4.3 還元性雰囲気へ NO <sub>2</sub> を添加した場合の挙動	- 52 -
4.5 耐熱性	- 54 -
4.6 まとめ	- 55 -
4.7 参考文献	- 55 -
<b>第 5 章 Zn-Sn-Sb-O 系大気環境用 NO<sub>2</sub> センサ</b>	<b>- 56 -</b>
5.1 はじめに	- 56 -
5.2 スパッタリング法による薄膜センサ	- 57 -
5.2.1 実験	- 57 -
5.2.2 結果および考察	- 60 -

5.3 スクリーン印刷法による厚膜センサ	- 66 -
5.3.1 実験	- 66 -
5.3.2 結果および考察	- 69 -
5.4 まとめ	- 75 -
5.5 参考文献	- 76 -
 第 6 章 SnO <sub>2</sub> を用いた NO <sub>2</sub> センサの高機能化	- 77 -
6.1 はじめに	- 77 -
6.2 センサの過渡温度特性を用いた高機能化	- 78 -
6.2.1 方法	- 78 -
6.2.2 結果および考察	- 81 -
6.3 接触燃焼型センサとの組合せによる高機能化	- 89 -
6.3.1 方法	- 89 -
6.3.2 結果	- 92 -
6.4 まとめ	- 95 -
6.5 参考文献	- 96 -
 第 7 章 本論文の要約と結論	- 97 -
 本博士論文を構成する論文リスト	-101 -
その他の論文リスト	-102 -
国際会議リスト	-103 -
 謝辞	-104 -

## 第1章 序論

## 第1章 序論

### 1.1 経済成長と大気汚染

20 世紀の後半、高度経済成長の幕開けと共に、道路を走る自動車からは鼻につく臭いが漂うようになり、また都市部の工場の煙突からは大量の煙が排出される様子が見られるようになった。これらは工業の発展と共に顕著となり、そこに住む人々や動植物に悪い影響を及ぼし始めた。

これはいわゆる「大気汚染」であり、日本においては、1960 年頃から大都市部を中心に急速に広がった。この原因は、主に化石燃料の燃焼排ガス中に含まれる有害ガス成分によるものである。

燃焼は、燃料と空気中の酸素( $O_2$ )が反応することによって大きなエネルギーが生じ、熱や光を生じる。そして、炭化水素の場合、その反応が完結する状態、いわゆる「完全燃焼」であれば、反応後に生成されるものは無害な二酸化炭素( $CO_2$ )と水蒸気である。しかし、一般に燃焼系には部分的に酸素が不足する状態があり、その部分からは未燃成分である一酸化炭素(CO)や炭化水素が発生する。また、たとえ理想的な完全燃焼であっても、その燃焼が高温の場合には、空気中の窒素( $N_2$ )と  $O_2$  との化学平衡<sup>[1]</sup> により窒素酸化物( $NO_x$ )を生ずる。

これらの反応生成物である  $NO_x$ 、CO、炭化水素は、いずれも人体や動植物にとって有害である。またこの中で、 $NO_x$  は一般に NO と  $NO_2$  の混合状態であるが、大気中に排出された NO は常温において  $O_2$  と反応し  $NO_2$  に変化していく。その結果生じた  $NO_2$  は、Table 1.1 に示すように極めて有害であり、許容濃度は 5 ppm 程度と低い。さらに、 $NO_2$  は  $O_2$  と同様の酸化性のガスであるために、通常の大気中において還元されることは無い。従って、人間や動物が  $NO_2$  を直接吸って呼吸器等に障害を招くだけでなく、そのまま大気中に残留した後、雨に混ざり酸性雨となり、植物を枯らしたり湖沼に生息する魚介類に悪影響を及ぼしたりすることがある。<sup>[2]</sup>

## 第1章 序論

### 1.2 自動車における排ガス浄化

そのような状況の中で、自動車から排出される $\text{NO}_x$ 等の有害ガスの量を規制する動きが出てきた。その規制は現在も強化の一途であるが、歴史的に有名なものとして、アメリカにおける1970年のマスキー法や、日本における昭和53年(1978年)排ガス規制がある。これらの規制は、規制値に合致しない自動車を販売することができないものであり、当時の自動車メーカーは、極めて困難な状況の中で排ガス浄化に関する技術開発を行なった。Table 1.2<sup>[3]</sup>に自動車排ガス規制の経緯を示す。

Table 1.1 Properties of nitrogen oxides. <sup>[2]</sup>

$\text{N}_2\text{O}$	Nitrous Oxide	No color, Toxic	
NO	Nitric Oxide	No color, To be oxidized at room temperature.	
$\text{NO}_2$	Nitrogen Dioxide	No color, very toxic $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ( $\text{NO}_2$ rich at high temperature) $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ ( $> 500^\circ\text{C}$ )	
$\text{N}_2\text{O}_3$	Nitrogen trioxide	Red, $\text{NO}_2 + \text{NO}$ at room temperature	Not exist in exhaust gas
$\text{N}_2\text{O}_4$	Nitrogen Tetroxide	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	
$\text{N}_2\text{O}_5$		Solid phase at room temperature	



Table 1.2 History of exhaust gas regulation. <sup>[3]</sup>

	1960	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005
US	○ Air pollution control act	○ Clean air act	○ Muskie act	○ Clean air act ○ CAFE	○ Gas guzzler tax	○ 84 act ○ OB D I	○ New clean air act	○ LEV Tier1 ○ OB D II		○ LEV II Tier2
EU						○ US84		○ STEP1 ○ STEP2	○ STEP3	○ STEP4
Japan		○ First exhaust gas act		○ S51 act	○ S53 act	○ S60 act	○ Revised exhaust gas act		○ Post S53 act	

アメリカにおけるマスキー法や日本における昭和 53 年規制の後も、自動車の台数が急速に増加したため、その後も排ガス規制は強化された。アメリカでは自動車の台数が多く、大気汚染が深刻なカリフォルニア州を中心に、Table 1.3<sup>[4]</sup> および Fig. 1.1<sup>[3]</sup>に示すように LEV(Low Emission Vehicle)と呼ばれる段階的な排ガス規制が実施されている。また、日本においても Table 1.4<sup>[4]</sup> に示すように、昭和 53 年当時に比べ一層の厳しい規制となっている。

Table 1.3 Automotive exhaust gas regulation in California State. (g/mile)<sup>[4]</sup>

	Year	NMOG	CO	NO <sub>x</sub>
Current		0.25	3.4	0.4
TLEV	1994	0.125	3.4	0.4
LEV	1996	0.075	3.4	0.2
ULEV	1998	0.040	1.7	0.2
ZEV	2003	0	0	0

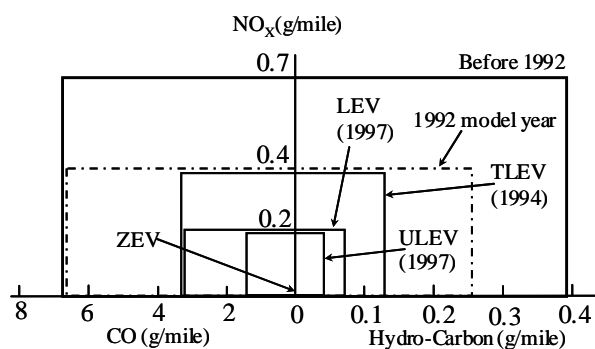
TLEV: Transitional Low Emission Vehicle

LEV: Low Emission Vehicle

ULEV: Ultra Low Emission Vehicle

ZEV: Zero Emission Vehicle

NMOG: Non Methane Organic Gases



TLEV (Transitional Low Emission Vehicle)

LEV (Low Emission Vehicle)

ULEV (Ultra Low Emission Vehicle)

ZEV (Zero Emission Vehicle)

Fig. 1.1 Exhaust gas regulation in California State. <sup>[3]</sup>

## 第1章 序論

これらの規制に対し、排ガスの低減に貢献した画期的な技術が三元触媒排ガス浄化システムである。このシステムは、前述した3つの有害ガス成分である $\text{NO}_x$ 、CO、炭化水素を同時に浄化し無害化できる三元触媒を用いたもの<sup>[4-7]</sup>である。

Table 1.4 Automotive exhaust gas regulation in Japan. (g/km) <sup>[4]</sup>

Regulation (Year)	Hydro-carbon	CO	$\text{NO}_x$
1978 (Showa 53)	0.25	2.1	0.25
2000	0.08	0.7	0.08

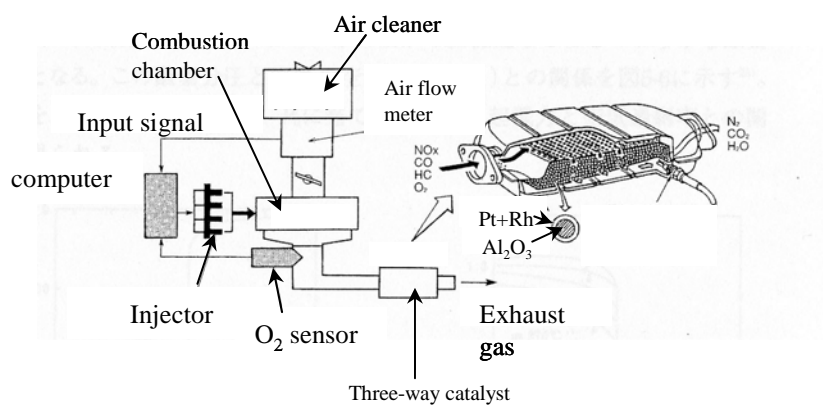


Fig. 1.2 Exhaust gas conversion system with three-way catalyst. <sup>[4]</sup>

## 第1章 序論

この三元触媒は、 $\text{NO}_x$ 、CO、炭化水素を同時に浄化できる性質を有するものの、3成分全てを浄化できる条件はFig.1.3に示すように、排ガスの空燃比が理論空燃比(通常14.5前後)付近の極めて狭い範囲に限られており<sup>[3]</sup>、空燃比が理論空燃比からわずかにずれると、その浄化率は大幅に低下してしまうといった課題があった。そこで、何らかの手段で空燃比を検知し、エンジン制御系にフィードバックをかける必要があった。

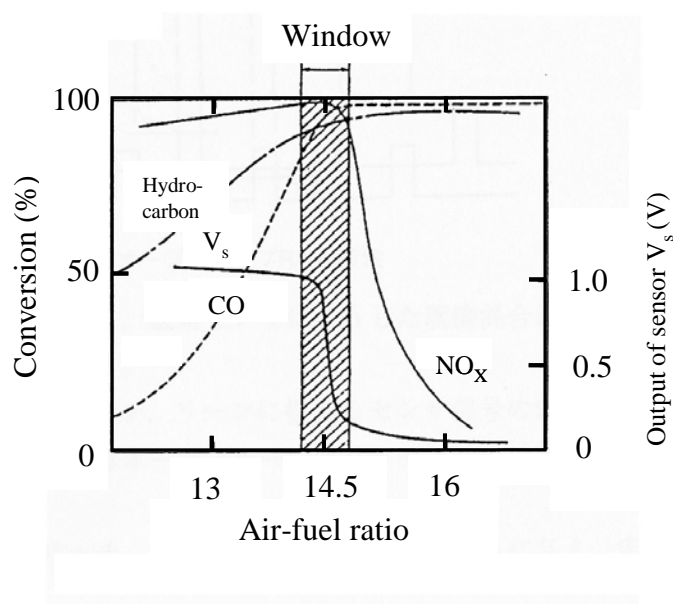


Fig. 1.3 Typical characteristics of three-way catalyst. <sup>[3]</sup>

そこで、その空燃比を検知する手段として用いられたものが理論空燃比検知用  $\text{O}_2$  センサである。理論空燃比の前後では、燃料過剰の状態から空気過剰の状態に移るために、酸素分圧は大幅に変化する。そこで、酸素分圧に対応した出力特性を持つ  $\text{ZrO}_2$  固体電解質を用いたセンサが開発され、理論空燃比を高精度に検知できるようになった。このセンサは、濃淡電池式の原理に基づいており、Fig. 1.4 に示すように検知極が燃料過剰の状態では、比較極(大気に露出)との間の酸素濃度差により 1 V 前後の起電力を出力する。一方、検知極が空気過剰の状態では、比較極との間の酸素濃度差が小さいために、起電力は 0 V 程

## 第1章 序論

度となるものである<sup>[3]</sup>。

実際のシステムでは、この  $O_2$  センサ出力が急変する理論空燃比を挟んで、閉ループによりフィードバック制御を行っているために、 $O_2$  センサの出力は、通常 1～3 Hz の周期的な電圧出力となっている。

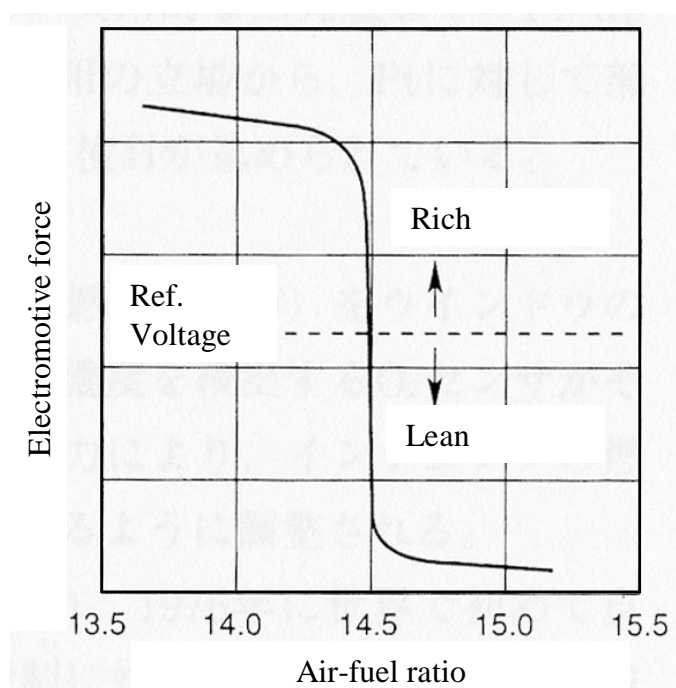


Fig. 1.4 Typical characteristics of  $O_2$  sensor. <sup>[3]</sup>

この三元触媒と  $O_2$  センサを用いた理論空燃比制御のシステムはマスキー法や昭和 53 年排ガス規制に耐えうるものとして全世界で広く採用され、現在でも多くの自動車に用いられている。

一方、排ガスの問題に加え低燃費化の動きもあり、理論空燃比ではなく空気過剰の希薄燃焼領域(リーンバーン)を用いたエンジンシステム<sup>[4]</sup>が開発された。このシステムにおいては、Fig. 1.5 に示すように燃費が改善されると共に、エンジンから排出される  $NO_x$  も低減できる。この場合、 $NO_x$ 、CO、炭化水素の中で、還元性ガスである CO と炭化水素は酸化触媒により

## 第1章 序論

比較的容易に浄化することができるが、酸化性ガスである $\text{NO}_x$ については、前述した三元触媒を用いることができないために $\text{NO}_x$ を低減することが課題であった。

そのような中で開発されたものが、リーン $\text{NO}_x$ 触媒と呼ばれる吸蔵還元型の触媒<sup>[3][8]</sup>である。これは、Fig. 1.6 に示すように、 $\text{NO}_x$ を酸化性雰囲気のまま触媒を構成する特殊な物質に一定時間吸蔵し、その後極めて短い時間だけ還元性雰囲気に切り替えることにより $\text{NO}_x$ を還元するものであり、一部の市販車に採用されている。

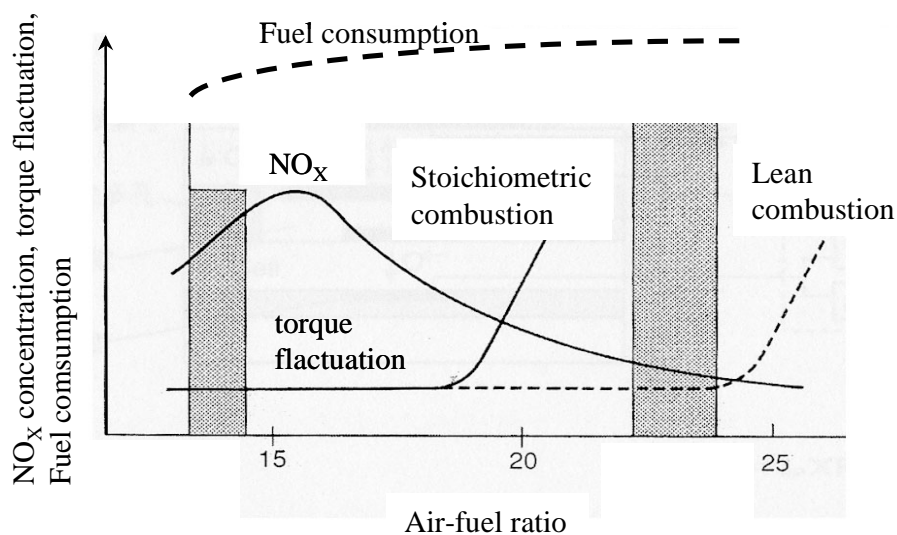


Fig. 1.5 Characteristics of lean-burn engine system. <sup>[4]</sup>

## 第1章 序論

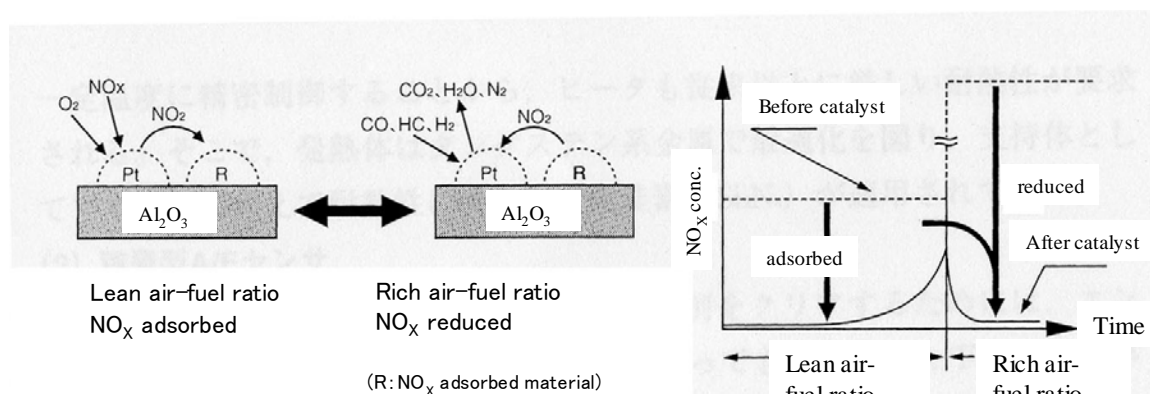


Fig. 1.6 Properties of nitrogen oxides catalyst for lean-burn engine system. <sup>[3]</sup>

### 1.3 排ガス浄化におけるガスセンサの役割と課題

前項で述べたように、三元触媒排ガス浄化システムでは、理論空燃比を検知するものとして  $\text{O}_2$  センサが広く用いられている。このセンサには、従来から知られている  $\text{ZrO}_2$  の固体電解質を用いた濃淡電池型のものや、別の方式のものとして大気極を必要としない酸化物半導体である  $\text{TiO}_2$  を用いた抵抗変化型のものも用いられている。

これらの  $\text{O}_2$  センサは、未燃成分の共存がない理想的な状態では理論空燃比を極めて高い精度で検知できるが、実際のエンジンでは未燃成分が共存しているために、その濃度によっては検知した空燃比が理論空燃比と若干異なり、その結果、三元触媒が有効に機能する領域から逸脱してしまうという課題がある。また、センサ特性の個体間差や高温に曝されることによる経時変化といった課題もある。それを解決する一つの方法として、触媒の前後に  $\text{O}_2$  センサを取り付け、二重にフィードバック制御を行なう方法<sup>[3]</sup>が開発されており、一部の車両では採用されている。しかし、使用しているセンサの検知対象が本来検知すべき  $\text{NO}_x$ 、CO、炭化水素の有害成分でなく  $\text{O}_2$  であり、あくまでも間接的な方法であることには変わりない。

## 第1章 序論

また、前節で述べた希薄燃焼システムに用いられている吸蔵還元型  $\text{NO}_x$  触媒では、エンジン条件や触媒の劣化状況によって触媒の  $\text{NO}_x$  吸蔵量が異なるために、触媒を制御するタイミングが変わってくる。しかし現状ではそれを検知する方法がなく、あらかじめ記憶されたデータに基づいて制御を行っているが、 $\text{NO}_x$  を浄化する還元性ガスが不足すると  $\text{NO}_x$  の浄化が不十分となり、一方、過剰になると燃費が低下する。従って、必要十分な制御には、センサを用いて  $\text{NO}_x$  濃度を直接検知することが望ましい。

さらに、自動車から排出された有害ガスは、他の自動車の搭乗者や沿道の住民に悪影響を及ぼす。そこで一部の車では、エアコンディショナーの空気取り入れ口付近にガスセンサを設け、空気の汚れ度合いに基づいて自動車の外部の空気を取り入れるか、または、内部の空気を循環させるかを切り替えているものがある。このシステムは、現時点ではごく一部の車両でしか採用されていないが、 $\text{NO}_x$  等の排ガスの有害性や環境・健康問題のクローズアップにより、今後普及することが予想される。この場合も、空気中に含まれる有害な排ガスを直接検知するセンサが重要な役割を果たすことは言うまでもない。

### 1.4 窒素酸化物ガスセンサの研究状況

自動車の排ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  の有害性は指摘されてきたものの、その  $\text{NO}_x$  濃度を検出する方法としては、1990 年以前には小型なセンサというものはほとんど見あたらず、化学発光法や赤外吸収法等の光学式分析計や、ザルツマン法という湿式な方法が知られている程度であった。これらの方法は、いわゆる分析法であり、大型でかつ高価であるために自動車に直接取り付けられるようなものではなかった。 $\text{NO}_x$  センサとして発表された研究例は、定岡らのフタロシアニンを用いたセンサ<sup>[9]</sup>や、Chang の  $\text{SnO}_2$  を用いたセンサ<sup>[10][11]</sup>が、先駆的なものであると思われる。

その後 1990 年代に入って、環境問題がクローズアップされるのと共に、急速に  $\text{NO}_x$  センサの研究が始められ、日本および欧州で盛んになった。その検知方法としては、広く可燃性ガスセンサとして用いられている酸化物半導体等を用いた抵抗変化式のものに加え、固体



## 第 1 章 序論

電解質を用いた起電力式のもの<sup>[12]</sup>も発表され、1995 年頃からは固体電解質を用いた電流式のもの<sup>[13][14]</sup>も発表され始めた。その他に、有機半導体材料を用いたもの<sup>[15][16]</sup>や、LB 膜を用いたもの<sup>[17][18]</sup>、半導体の接合部の変化を用いたもの<sup>[19][20]</sup>、静電容量の変化を用いたもの<sup>[21]</sup>等、多くの検知方法および材料の研究に加え、その動作機構の解析に関する研究も始まった。

これらのセンサはそれぞれ特徴があるが、酸化物半導体を用いた抵抗変化型のものは、センサの構造が簡単で低コスト化の期待がある。また、表面への吸着現象を用いていることから、低濃度領域で高感度という利点がある。

この抵抗変化型のセンサは、感ガス材料である金属酸化物の抵抗値からガス濃度を推定するものである。それらの中で多くのものは酸素欠陥に伴い酸化物中に一定の自由電子が存在し n 型半導体になっているものであり、NO<sub>2</sub> 等の酸化性ガスと接触することによりガスに電子を奪われ、抵抗が増加するといった原理に基づくものである。また通常は数百℃で動作させ、その温度における化学平衡に基づき、酸化物半導体へのガスの吸着量が決まるものと推定されている。

酸化物半導体を用いた NO<sub>x</sub> センサとしては、これまでに、SnO<sub>2</sub><sup>[9][11][22]</sup>、ITO<sup>[23]</sup>、YBCO<sup>[24][25]</sup>、WO<sub>3</sub><sup>[26][27]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[28][29]</sup>、Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub><sup>[30][31]</sup>を用いた研究例があるが、自動車エンジン排ガス中でのガス検知特性を示した結果や耐熱性を定量的に示したものはほとんど見あたらない。また、種々のセンサ材料を用いた研究がなされているものの、その動作機構については十分解明されておらず、研究途上の段階にあるものが多い。

### 1.5 本研究の目的および概要

本研究は、酸化物半導体を用いた抵抗変化型 NO<sub>x</sub> センサに関して行ったものである。

第 1 章では、自動車における排ガス浄化や排ガスセンサに関する経緯と現状についてまとめ、解決すべき技術課題について述べている。また第 2 章では、酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構について、その概要を記す。

## 第1章 序論

第3章および第4章では、自動車の排ガス管に直接装着するガスセンサを目的とし、主としてセンサ材料に関する研究結果について述べる。第3章では、スピネル型結晶である薄膜  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  をベースとした抵抗変化型センサについて、基本的な  $\text{NO}_2$  検知特性に加え、共存ガスの影響や、エンジン排ガス中において測定した結果を示す。また、還元性雰囲気における耐熱性についても実験的に測定した結果について記す。第4章では、一層の耐熱性を求めて、薄膜  $\text{TiO}_2$  を用いた  $\text{NO}_2$  センサについて検討した結果を述べる。この中では、5価金属元素を添加した際の  $\text{NO}_2$  検知特性について電子物性的にその挙動を考察することを試みる。

第5章では、大気環境用の低濃度  $\text{NO}_2$  センサに関して新たな多元系の金属酸化物による研究結果について述べる。ここでは、Zn、Sn、Sbの3種類の金属元素からなる材料に着目し、これらの組成比と  $\text{NO}_2$  検知特性との関係について考察する。また、センサの作製方法についても検討し、多元スパッタリング法に加え真空装置を用いない方法としてスクリーン印刷法を用いた作製を試みる。

第6章では、 $\text{SnO}_2$  を用いた  $\text{NO}_2$  センサの高機能化を行なった研究結果について述べる。従来のセンサでは、センサを一定温度で動作させた際のセンサ抵抗からガス濃度を推定しているが、ここではセンサ温度を積極的に変化させ、過渡温度変化時に得られた特異的なセンサ抵抗波形に着目し、その波形特性量と  $\text{NO}_2$  濃度との間に得られた相関関係について述べる。さらに、その波形特性量に関して、センサ材料による比較やガスの吸着・脱離特性との関係についても考察する。また、接触燃焼型の炭化水素センサと組合せ、 $\text{NO}_2$  の選択性を高める方法についても述べる。

最後にこれらをまとめた結論を第7章に示す。

以上の研究により、酸化物半導体を用いた抵抗変化型  $\text{NO}_x$  センサを排ガス管に直接装着し、排ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検知する可能性があることを示す。また、大気環境用の低濃度  $\text{NO}_2$  を検知する新たな材料系を見いだしたことを述べる。さらに、抵抗変化型  $\text{NO}_x$  センサを高機能化する新しい方法を提案する。

## 第1章 序論

### 1.6 参考文献

- [1] 長哲郎他「NO<sub>x</sub>の化学」共立出版 (1978) 58.
- [2] 嶋村晴夫他「自動車排ガス公害 その実態と対策」化学工業社 (1971) 19.
- [3] 太田実「自動車用センサ」山海堂 (2000) 4.
- [4] 西尾兼光「エンジン制御用センサ」山海堂 (1999) 77.
- [5] J. A. Harrington, et. al., SAE Paper 730476 (1973).
- [6] W. R. McDonald, SAE Paper 780654 (1978).
- [7] H.S. Gandhi, et. al., SAE Paper 760201 (1976).
- [8] K. Kato, et. al., TOYOTA Technical Review 44(2) (1994) 30.
- [9] Y. Sadaoka, et.al., Denki Kagaku 46 (1978) 597.
- [10] S.C. Chang, IEEE Electron Devices ED-26, 12 (1979) 1875.
- [11] S. C. Chang, J. Vac. Sci. Technol., A1(2) (1983) 296.
- [12] N. Miura, et. al., J. Electrochem. Soc., 143-2 (1996) L33.
- [13] N. Miura, et. al., Sensors and Actuators B 35-26 (1996) 124.
- [14] N. Kato, et. al., SAE Paper 960334 (1996).
- [15] C. G. Choi, et. al., Sensors and Actuators B, 32 (1996) 77.
- [16] P. S. Barker, et. al., Thin Solid Films, 284-285 (1996) 94.
- [17] M. Morisawa, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L1622.
- [18] S. R. Kim, et. al., Sensors and Actuators B, 40 (1997) 39.
- [19] N. Koshizaki, et. al., Denki Kagaku 64-12 (1996) 1293.
- [20] M. Egashira, et. al., Chemical Sensor 12-2 (1996) 70.
- [21] T. Ishihara, et. al., Denki Kagaku 64-12 (1996) 1321.
- [22] G. Sberveglieri, et. al., Sensors and Actuators B, 8 (1992) 79.
- [23] G. Sberveglieri, et. al., Sensors and Actuators, 15 (1988) 235.
- [24] X. J. Huang, et. al., Sensors and Actuators B, 22 (1994) 211.

## 第 1 章 序論

- [25] S. Kudo, et. al., Sensors and Actuators B, 23 (1995) 219.
- [26] M. Akiyama, et. al., Chemistry Letters, (1991) 1611.
- [27] M. Akiyama, et. al., Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 619.
- [28] K. Satake, et. al., Sensors and Actuators B, 20 (1994) 111.
- [29] J. Huusko, et. al., Sensors and Actuators B, 15-16 (1993) 245.
- [30] S. Matsushima, et. al., J. of Ceramic Society of Japan, 103 [3] (1995) 302.
- [31] N. Hiratsuka, et. al., J. of Ceramic Society of Japan, 104 [11] (1996) 1048.

## 第 2 章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

## 第 2 章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

### 2.1 はじめに

抵抗変化型のガスセンサとは、感ガス部である酸化物半導体の電気抵抗がセンサ近傍のガスの濃度に対応して変化するものであり、その感ガス部の酸化物半導体には、 $\text{SnO}_2$  や  $\text{ZnO}$  等が用いられている。これらは、1960 年代に入ってから清山らによって研究が盛んになり<sup>[1]</sup>、現在では家庭用の可燃性ガス警報器のガスセンサとして世の中で広く用いられている。これらの酸化物半導体は、一般に常温においての伝導率はかなり低く、半導体と呼ぶには相応しく無いが、 $200\sim 400^\circ\text{C}$  程度に加熱することにより伝導率が高くなり、半導体的な性質になるものである。また、この伝導率の変化には、半導体表面へのガス吸着や反応速度等の複雑な表面現象が関与し、センサ抵抗値、ガス感度および応答性が決まってくる。

本章では、酸化物半導体の伝導機構と、ガスセンサとしての動作機構の概要について述べ、それに基づいた  $\text{NO}_x$  センサとしての研究指針について述べる。

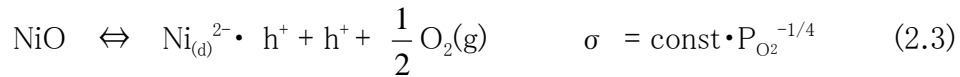
### 2.2 酸化物半導体の伝導機構

広く世の中で用いられている Si や Ge といった半導体では、3 価の B や Al を添加して p 型半導体に、また 5 価の P、Sb、As を添加し n 型半導体とする。しかし、ガスセンサとして用いる酸化物半導体では事情が異なる。それは、一般に金属酸化物では金属イオンと酸素イオンの組成が化学量論組成からずれており、その結果生ずる格子欠陥がドナーやアクセプタとなるからである。いくつかの金属酸化物のバンドギャップや移動度を Table 2.1 に示す<sup>[1]</sup>。 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  などは酸素イオンに比べて金属イオンが過剰な n 型半導体であり、一方、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{NiO}$  などは金属イオンが不足した p 型半導体である。

例えば  $\text{ZnO}$  では格子間に Zn イオン(Frenkel 型欠陥)が生じドナーとなる。また  $\text{NiO}$  では Ni の空孔を生じアクセプタになるということが知られている。また、これらの欠陥濃度は雰囲気中の  $\text{O}_2$  分圧によって大きく変化し、それに伴い伝導率も大きく変わる。例えば、 $\text{ZnO}$  や  $\text{NiO}$

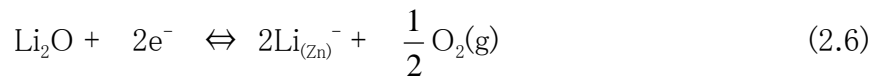
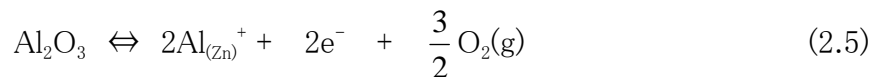
## 第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

の場合、式(2.1)～(2.4)に示すような平衡が考えられる。<sup>[1]</sup>



ここで、 $e^{-}$ は伝導電子、 $h^{+}$ は正孔、(i)は格子間原子、(d)は空孔を示す。各平衡式に対して電気伝導率( $\sigma$ )は右側に示したように  $\text{O}_2$  分圧( $P_{\text{O}_2}$ )に依存する。

次に酸化物半導体への元素添加による伝導率の制御について述べる。Si や Ge の場合と同様に、原子価の異なる元素を添加することにより伝導率を制御できることが知られており、原子価制御と呼ばれている。例えば、ZnO に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{Li}_2\text{O}$  を添加すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合は式(2.5)に示すように電子濃度が高くなる結果伝導率が増加し、一方、 $\text{Li}_2\text{O}$  の場合は式(2.6)に示すように電子濃度が低くなって伝導率が低くなる。



ここで  $\text{Al}_{(\text{Zn})}$  および  $\text{Li}_{(\text{Zn})}$  は Zn 格子点に置換した Al および Li を示す。このようにして酸化物半導体の伝導率を制御することができる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に  $\text{TiO}_2$  を添加した場合、その添加量と共に伝導率が増加するが、0.1 mol% の  $\text{TiO}_2$  の添加により伝導率が  $10^4$  倍も増加することが知られている。<sup>[2]</sup>

## 第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

Table 2.1 Properties of metal oxide semiconductor. <sup>[1]</sup>

Material		Band gap (eV)	Mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
			Electron	Hole
	Si	1.1	1600	400
	Ge	0.68~0.72	3800	1800
n	SnO <sub>2</sub>	3.5~3.7	160	
	TiO <sub>2</sub>	3.05~3.8	0.2	
	ZnO	3.2	200	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	0.1	
	CdO	2.1		
	SrTiO <sub>3</sub>	2.2	6	
p	CoO	4		0.1
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			0.1
	Cu <sub>2</sub> O	2.1		

前述の内容は半導体内部についてのものであるが、半導体表面には表面準位、格子欠陥、吸着原子に起因する表面準位等の種々の準位が存在し、それらがドナーやアクセプタレベルとして半導体内部と電子の授受を行う。例えば、半導体内部のフェルミ準位より低い位置にアクセプタ準位として働く表面準位がある場合、半導体内部の電子は表面準位へ移動し、表面と内部のフェルミ準位が等しくなるまで続き、その結果、半導体表面は負に帯電

## 第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

し、エネルギー帯はFig. 2.1に示すように上へ湾曲したものとなる。一方表面準位がドナーとして働く場合は、下へ湾曲する。

前述したZnOの場合はn型半導体であり、表面へガスが負電荷吸着する場合は電子濃度が減少し、伝導率が低下することになる。

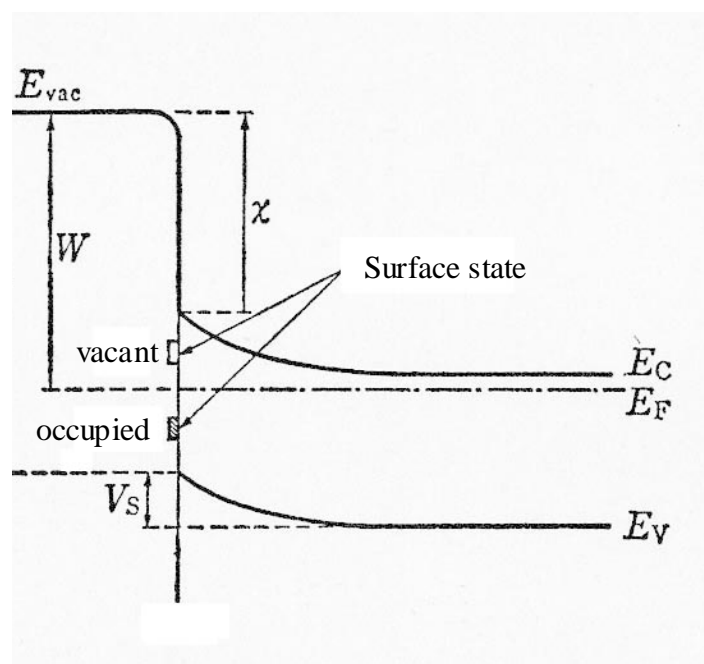


Fig. 2.1 Energy band of semiconductor surface.<sup>[1]</sup>

$W$ : Work function,  $\chi$ : Electron affinity

### 2.3 酸化物半導体へのガス吸着と伝導度変化

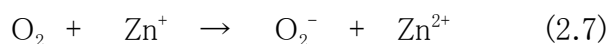
半導体表面へガス分子が吸着する際、半導体とガス分子(あるいは解離したラジカル)との間に電子の授受が起こるか、あるいはそれほど顕著な電子の移動を伴わない場合でも、半導体表面と吸着分子との間に電荷の偏差を生じる。吸着分子の電子親和力が半導体の仕事関数より大きければ吸着分子は半導体から電子を受容して陰イオン(負電荷吸着)となり、一方、吸着分子のイオン化ポテンシャルが半導体の電子親和力より小さければ吸着分子は



## 第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

電子を半導体に与えて陽イオン(正電荷吸着)となる。従って、吸着分子の電子親和力、イオン化ポテンシャル、半導体の仕事関数、電子親和力等がわかれば伝導率変化があらかじめ推測できるが、現時点では十分なデータは知られておらず、実験的に伝導率変化から挙動を推定することとなる。一般に、 $O_2$  は負電荷吸着し、 $H_2$ 、 $CO$ 、炭化水素は正電荷吸着することが知られている。なお、実際のガス吸着は正または負電荷を帯びない吸着も考えられ、例えば  $O_2$  についても解離吸着(原子状吸着)もあれば非解離吸着(分子状吸着)もあるとされている。 $NO_x$  の検知においては、有害性が高い上に大気中での平衡状態にある  $NO_2$  が対象となるが、 $NO_2$  は電子受容性が極めて高く、 $O_2$  と同様に負電荷吸着するものと思われる。<sup>[1][3-5]</sup>

吸着の形態はいくつかの種類があるが、例えば  $O_2$  の場合は Fig. 2.2 に示すように side-on 型と end-on 型が知られており、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$  等ではほとんど side-on 型である。<sup>[1]</sup> 例として  $ZnO$  の場合、 $O_2^-$  の生成に必要な電子は  $Zn^+$  から供給され、



となる。

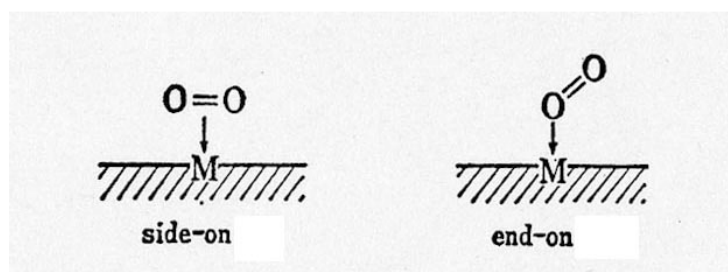


Fig. 2.2 Adsorbing properties of metal oxide semiconductor. <sup>[1]</sup>

(M: Metal, O: Oxygen)

ところで実際のセンサ素子では、ガス濃度の変化を検知するため、上述のガス吸着に伴う伝導率の変化を最大限引き出せる形態が望まれる。一般に、ガスセンサ用の酸化物半導体では粉末を焼結させた多結晶体か、薄膜であつても微結晶の集合体と見なせる。このような場合には、Fig. 2.3 および Fig. 2.4 に示すように、結晶粒界の接触部あるいはネックが存在し、表面部における伝導率の変化が強調される。

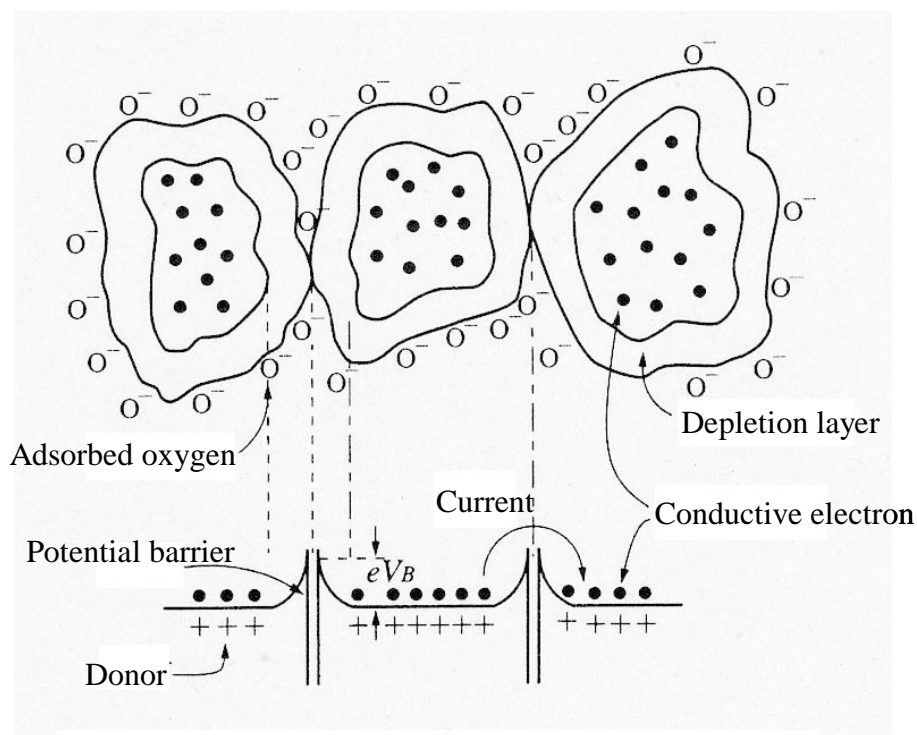


Fig. 2.3 Mechanism of gas sensor using metal oxide semiconductor. <sup>[3]</sup>

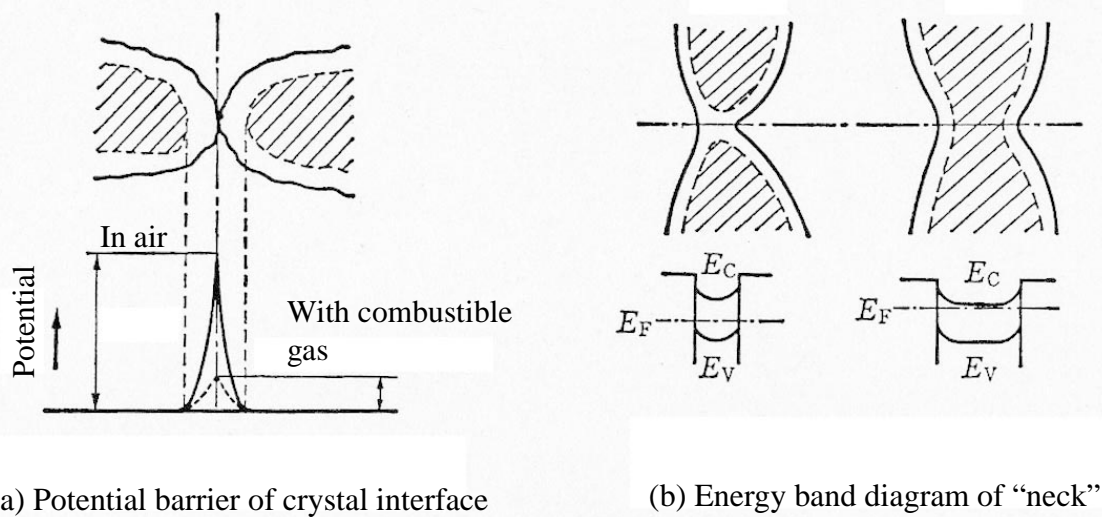


Fig. 2.4 Energy band diagram of crystal interface. <sup>[1]</sup>

## 第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

### 2.4 NO<sub>x</sub> センサの研究指針

以上の酸化物半導体の伝導機構とガス検知機構に基づき、NO<sub>x</sub> センサとしての研究指針について以下に述べる。

センサには、最も基本的な性能として、NO<sub>x</sub> の濃度変化に対する抵抗変化、すなわち感度が要求される。感度を得るためには、吸着したガスへ電子が移動するための一定量の電子濃度が必要である。その電子濃度は低すぎると電子を供与できず、逆に高すぎると電子の移動が電子濃度の大きな変化となって現れないために、抵抗変化が見られなくなる。従って、電子濃度は必要十分な条件であることが必要である。また、ガスの吸着現象を利用しているために、前節で述べたように粒界のネックのような伝導を支配している部分が多いネット状の形態が望ましい。一般的に基板加熱をすることなくスパッタリングにより成膜したものは非結晶となっていることが多いが、成膜後に数百℃以上で熱処理すれば多結晶化することが知られている。従って、成膜後に高温で熱処理をすればそのような形態が得られるものと思われる。

次にセンサには応答特性が要求される。特にエンジン等の排ガス管に直接装着するものは、秒オーダーの応答性が必要である。抵抗変化型のガスセンサでは、センサ表面へのガスの吸着・脱離平衡を用いているために、センサ近傍のガス濃度が変化した後、速やかに次の平衡に達することが求められる。一般に、高温になると平衡までの応答時間が短くなるため、ガスセンサを高温で動作させれば良い。しかし、高温になるとガスの吸着・脱離平衡が脱離側へ移動し感度が低くなる。従って、感度と応答時間はトレードオフとなるために、用途によって使い分ける必要がある。そこで、検知対象が比較的高濃度で速い応答が必要な排ガス用センサでは高温で、また、検知対象が低濃度であるが応答性はそれほど要求されない大気環境用センサでは低温で動作させることになる。

続いてガスの選択性であるが、排ガス中の NO<sub>x</sub> を検知する場合には、燃焼装置から同時に排出される CO や炭化水素といった還元性ガスの濃度変化の影響をできる限り受けないことが望ましい。ここで、酸化物半導体を用いた抵抗変化型センサの場合、酸化性ガスであ

## 第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

る  $\text{NO}_x$  と還元性ガスである  $\text{CO}$  および炭化水素では検知機構が異なる点が注意すべきことである。Fig. 2.5 に示すように、 $\text{NO}_2$  は n 型の酸化物半導体と接触すると表面に化学吸着し電子の移動がガス側へ起こる。しかし  $\text{CO}$  や炭化水素の場合はすでに表面に吸着している  $\text{O}_2$  と反応し酸化物を生じる。その結果電子が  $\text{O}_2$  から酸化物半導体側へ再び移動することが生じる。すなわち  $\text{NO}_x$  を選択的に検知させるには、 $\text{CO}$  や炭化水素の酸化反応を起こりにくくすれば良いこととなる。そのためには触媒活性を低くすれば良いことになり、例えば触媒活性の高い Pt 電極を感ガス膜の上部には形成せず、感ガス膜の下側に形成することや、触媒活性の低い Au 電極を用いる方法が考えられる。但しセンサの作製の過程で高温の熱処理を行う場合には Au の融点( $1064^\circ\text{C}$ )以下に留める必要がある。

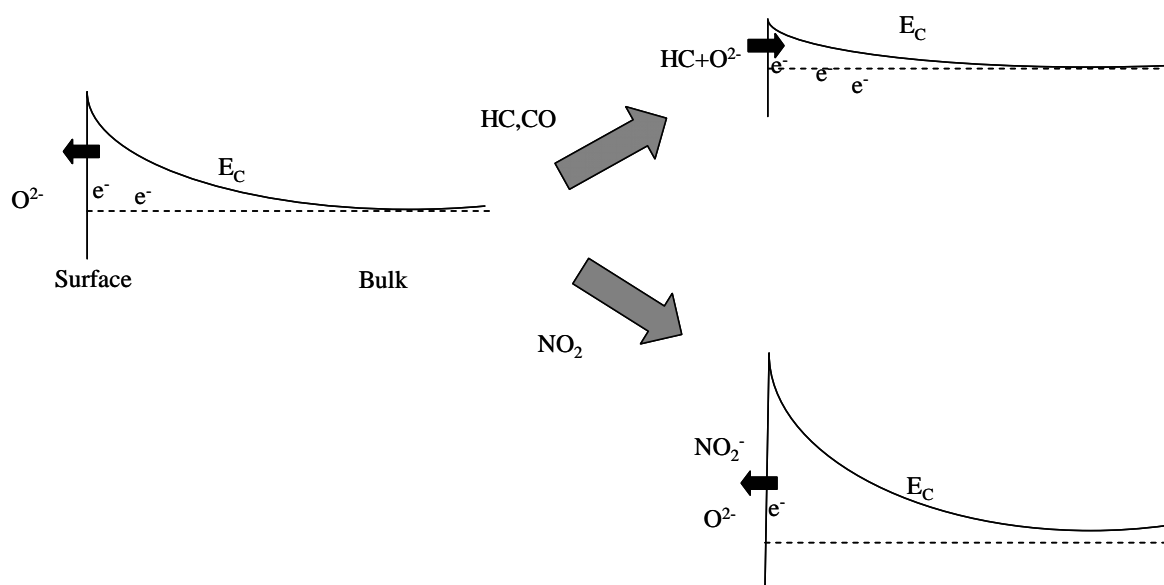


Fig. 2.5 Differences of resistance change mechanism for  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  and Hydro-carbon (HC).

## 第2章 酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構

最後に耐熱性の確保に関して述べる。ガスセンサに用いる酸化物の融点は、多くのものでは  $1000^{\circ}\text{C}$  以上と高く、通常問題になることは少ない。しかし、エンジン等の排気管に直接装着するセンサでは、雰囲気が還元性になることがあり、その際の耐熱性の確保がポイントとなる。酸化物の還元されやすさは標準生成自由エネルギー線図から知ることができ、例えば  $\text{CuO}$  は還元されやすく、 $\text{MgO}$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は極めて還元されにくい。しかし、多元系の材料はそれらの線図には記されていないことが多く、また、完全に還元されなくても組成が変化してしまうことがあるため、実験的に確かめる必要がある。また参考文献を調べても、ガスセンサの特性と還元性雰囲気における耐熱性を同時に示したものは見あたらない。

### 2.5 まとめ

本章では酸化物半導体を用いたガスセンサの動作機構と、それに基づく  $\text{NO}_x$  センサの研究指針について述べた。 $\text{SnO}_2$  を用いた可燃性ガスセンサは、40 年程度の歴史があり、広く世の中で使用されていることから動作機構はかなり知られているが、一方  $\text{NO}_x$  の検知に関しては近年研究が盛んになってきた段階で、材料探索的な側面が強く、エンジン排ガス中での使用可能性や、耐熱性、動作機構に関しては十分知られていない。次の第3章、第4章ではエンジン排ガス管に直接装着することを目指したセンサに関して、第5章では大気環境用の低濃度センサに関して、また第6章ではセンサの高機能化について述べる。

### 2.6 参考文献

- [1] 清山哲郎他「化学センサ」講談社サイエンティフィック (1983) 13.
- [2] 河口武夫他「半導体の化学」丸善 (1974) 84.
- [3] 森泉豊栄他「センサ工学」昭晃堂 (1997) 66.
- [4] エレセラ出版委員会「セラミックセンサ」技献 (1980) 17.
- [5] 長哲郎他「 $\text{NO}_x$  の化学」共立出版 (1978) 21.

### 第3章 スピネル $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 薄膜排ガス用 $\text{NO}_x$ センサ

#### 3.1 はじめに

自動車の排ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検知するセンサは、従来の  $\text{O}_2$  センサと同様に、その信号を用いてエンジンに対してフィードバック制御を行なうため、そのセンサは排ガス管に直接装着されることが想定される。その際、排ガスの温度は通常  $400\sim 500^\circ\text{C}$  であるが、高負荷時には  $700^\circ\text{C}$  前後に達することがある。また、その雰囲気も理論空燃比だけでなく、燃料過剰の雰囲気、すなわち還元性雰囲気の場合もある。そこでセンサを構成する材料としては、高温において安定なものが要求される。

これまで  $\text{NO}_x$  センサ材料には、 $\text{SnO}_2$  <sup>[1][2]</sup>、ITO <sup>[3]</sup>、YBCO <sup>[4][5]</sup>、 $\text{WO}_3$  <sup>[6][7]</sup>等を用いたセンサが知られているが、これらの材料は一般に高温で安定性がなく、高温でかつ還元性雰囲気では、材料自体が変質してしまうことが想定される。

一方、耐熱性が期待される材料である  $\text{TiO}_2$  <sup>[8][9]</sup>、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  <sup>[10][11]</sup>を用いた例も知られているが、これらの耐熱性の高い材料は一般に抵抗が高く、そのままセンサ材料として用いると、センサの抵抗が極めて高くなり、ノイズの影響を受けて出力が不安定になり検出精度が低下してしまうことがある。また、これらの材料は単体のままでは電子濃度が低く、 $\text{NO}_x$  が化学吸着することによりセンサ材料内の電子を奪い高抵抗化するセンサでは、電気伝導率が低過ぎて実用的でない。さらに、これらの材料を用いたセンサの実験的な耐熱性の検討や高温動作時の  $\text{NO}_x$  検知特性についてはほとんど知られていない。

そこで本章では、センサ材料にはガスセンサ材料として広く知られている  $\text{SnO}_2$  と  $\text{ZnO}$  に関連し  $\text{NO}_x$  感度が期待され、かつ熱力学的な安定性が期待されるスピネル結晶である  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  に着目した。なお、スピネル結晶の酸化物は通常伝導率が低く、そのままではセンサ材料として用いることが困難である。そこで、電子濃度を高めるためのドーパントとして Sb を少量加えた薄膜を用いることとした。ここで Sb を用いた理由は、5 価であり、Sn と入れ替わって電子を放出することが期待されることに加え、原子半径が  $1.45 \text{ \AA}$  と、Sn の  $1.41 \text{ \AA}$  また

### 第3章 スピネル $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 薄膜排ガス用 $\text{NO}_x$ センサ

は 1.51 Å に近く、固溶することが期待されるためである。なお、その薄膜は、組成の制御のしやすさの点から多元スパッタリング法により作製した。ここでは作製したセンサの基本的な  $\text{NO}_x$  検知特性に加えて、共存ガスによる影響や温度変化の影響について述べる。さらに、エンジン排ガス中での  $\text{NO}_x$  検知可能性や耐熱性についても記す。

## 3.2 実験

### 3.2.1 センサ材料

Sb を少量添加した薄膜  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  は、Zn、Sn、Sb の金属ターゲットから多元の高周波スパッタリング装置にて成膜した。スパッタリングは 0.7 Pa の真空中で、 $\text{O}_2$  と Ar の混合ガス ( $\text{O}_2 : \text{Ar} = 1 : 3$ , mol 比) 中にて行ない、その後、膜の安定化のために、大気中 1000°C にて 1 時間熱処理した。

次に、作製した薄膜を EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) にて分析した結果、Zn/Sn は 2.42 であり、また、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は、0.55 mol% であった。また、X 線回折により分析した結果を Fig. 3.1 に示すが、この結果から  $\text{SnO}_2$  をわずかに含むものの、ほぼ  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  単相となっている様子が観察された。

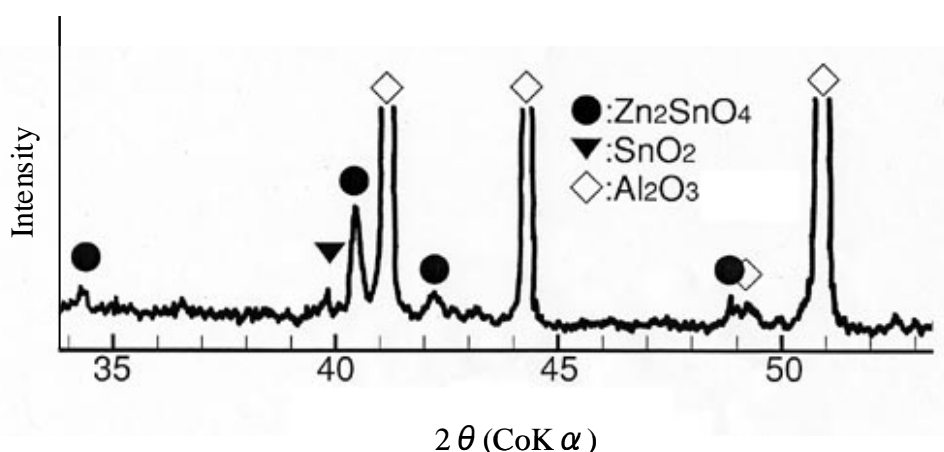


Fig. 3.1 X-ray diffraction pattern of deposited film after annealing at 1000°C.

### 第3章 スピネル $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 薄膜排ガス用 $\text{NO}_x$ センサ

#### 3.2.2 センサ構造

次に作製したセンサの構造を Fig. 3.2 に示す。センサの基板には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。その大きさは、 $3.3\text{ mm} \times 16\text{ mm}$  であり、また厚さは  $0.6\text{ mm}$  である。その基板の一方の面には、厚さ  $1\text{ }\mu\text{m}$  の Pt の楕型電極を、またもう一方の面には厚さ  $2\text{ }\mu\text{m}$  の Pt のヒータを形成した。これらの Pt の薄膜は Pt ターゲットから DC スパッタリング法を用いて成膜し、ステンレス製薄板のマスクを用いてそれらのパターンを形成した。

なお、感ガス膜である Sb を添加した  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  は、前述したスパッタリング法により Pt の楕型電極上に  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  成膜した。

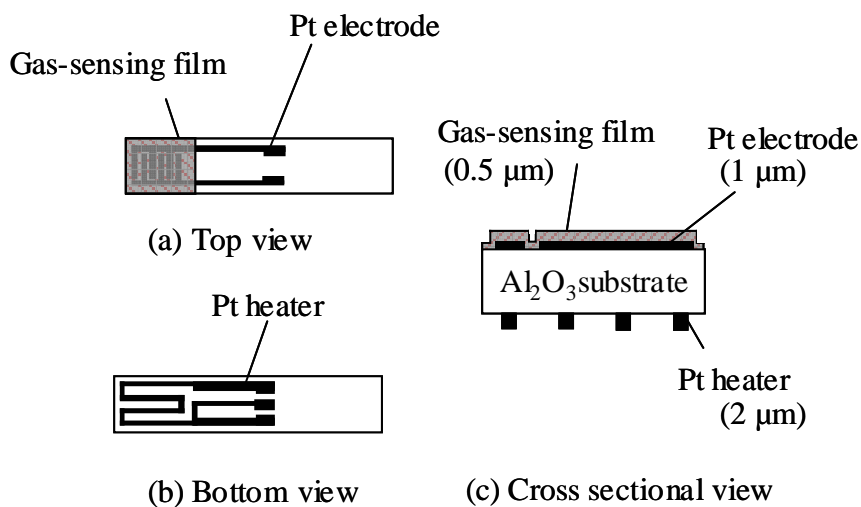


Fig. 3.2 Structure of the sensor.



#### 3.2.3 ガス検知特性の測定

作製したセンサのガス検知特性の測定は、Fig. 3.3 に示すガス流通系にて行なった。センサ素子は、 $5000 \text{ cm}^3/\text{min.}$ のサンプルガス中に暴露させ、感ガス膜の抵抗は、DC 1 V をセンサの電極に印加した時の電流を、微小電流計を用いて測定し、計算によって求めた。

なおセンサ素子の温度は、センサ裏面に形成した Pt ヒータの抵抗値を測定し、Pt 薄膜の抵抗温度係数から温度を求め、外部回路を用いて  $600^\circ\text{C}$  に一定制御した。

サンプルガスの組成は、実際の排ガスの組成を反映したものとした。その組成の詳細を Table 3.1 に示す。 $\text{NO}_2$  濃度に対するセンサの特性を測定する際には、他のガス濃度や全ガス流量を一定に制御しながら  $\text{NO}_2$  濃度だけが変わるようにした。また、他のガスの影響を調べる際には、同様に対象となるガス濃度だけが変わるように各ガスの流量を制御した。

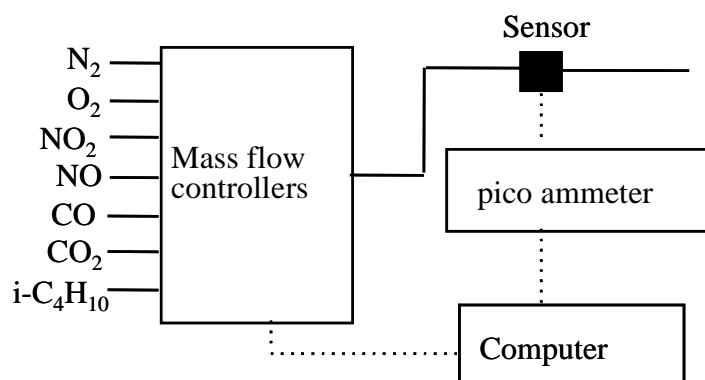


Fig. 3.3 Diagram of gas-sensing characteristics measurement.

Table 3.1 Condition of gas sensing characteristics measurement.

Gas concentration	$\text{O}_2$	5%
	$\text{NO}_2$	50 ppm
	NO	0 ppm
	$\text{CO}_2$	10%
	CO	0 ppm
	i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	50 ppm
	$\text{H}_2\text{O}$	1~2%
Total flow rate		5000 $\text{cm}^3/\text{min.}$
Temperature	Sensor temperature	600 °C
	Gas temperature	400 °C

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 $\text{NO}_2$ 検知特性

作製したセンサの  $\text{NO}_2$  検知特性を Fig. 3.4 に示す。センサ素子は、50~300 ppm の  $\text{NO}_2$  の濃度変化に対して抵抗が増加する挙動を示した。また、 $\text{NO}_2$  濃度を 20 ppm と 300 ppm との間でパルス的に切り替えた結果、センサ抵抗は数秒以内に变化する様子が見られた。これらの結果から、本センサは数十 ppm の  $\text{NO}_2$  に対して高い感度と高速な応答特性を持っていることがわかった。なお Fig. 3.4(c)に線形でプロットした図を示すが、高濃度領域でセンサ抵抗の変化が飽和する傾向を示すことがわかった。

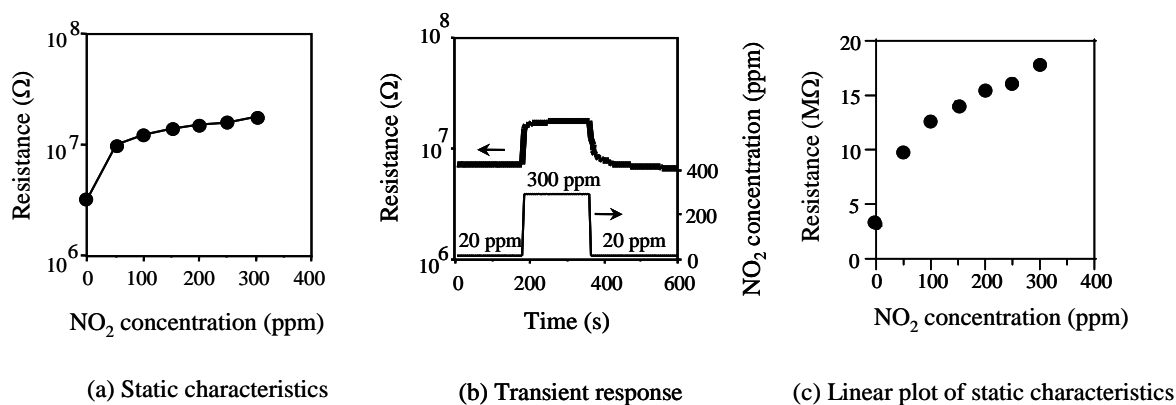


Fig. 3.4 Sensing characteristics for  $\text{NO}_2$ .

次に共存ガスの影響について述べる。センサは、 $\text{NO}_2$  以外の排ガス中に共存するガスの濃度変化の影響を受けないことが望ましい。そこで、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  および  $\text{NO}$  の影響について調べた。Fig. 3.5 に、50 ppm  $\text{NO}_2$  中において上記の共存ガスの濃度を変えた時のセンサ抵抗を測定した結果を示す。この結果から、2～10%  $\text{O}_2$ 、0～20%  $\text{CO}_2$  および 0～500 ppm  $\text{CO}$  に対してはほとんどその濃度変化の影響を受けないことがわかる。一方、0～300 ppm  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  および 0～300 ppm  $\text{NO}$  については、高濃度領域で影響が大きい。

これらの結果から、感ガス膜に負電荷吸着している  $\text{NO}_2$  と、 $\text{CO}_2$  あるいは  $\text{CO}$  とは、反応を起こしにくく、一方、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  とはかなり反応を起こしていることが考察される。ここで  $\text{CO}_2$  は、電子的に中性であるために、 $\text{NO}_2$  とは反応しないために影響を及ぼさないことは容易に考察される。一方  $\text{CO}$  と  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  で影響度が違うのは、反応熱が、 $\text{CO}$  では 284 kJ/mol であるのに対して  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  では 2859 kJ/mol と異なることが理由の一つであると思われる。

また、 $\text{O}_2$  濃度の影響がほとんど無い理由は、 $\text{O}_2$  は感ガス膜表面に一定量吸着しているも

### 第3章 スピネル $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 薄膜排ガス用 $\text{NO}_x$ センサ

のと思われるが、その吸着量は 2%以下の低濃度領域で飽和しており、それ以上の濃度では濃度変化の影響を受けない状態になっているものと考察される。

最後に  $\text{NO}$  濃度の影響に関しては、 $\text{NO}$  の電子的な作用が明確でないために考察が明確でないが、 $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  の化学平衡が温度に強く依存するために、そのことが原因の一つになっているものと思われる。

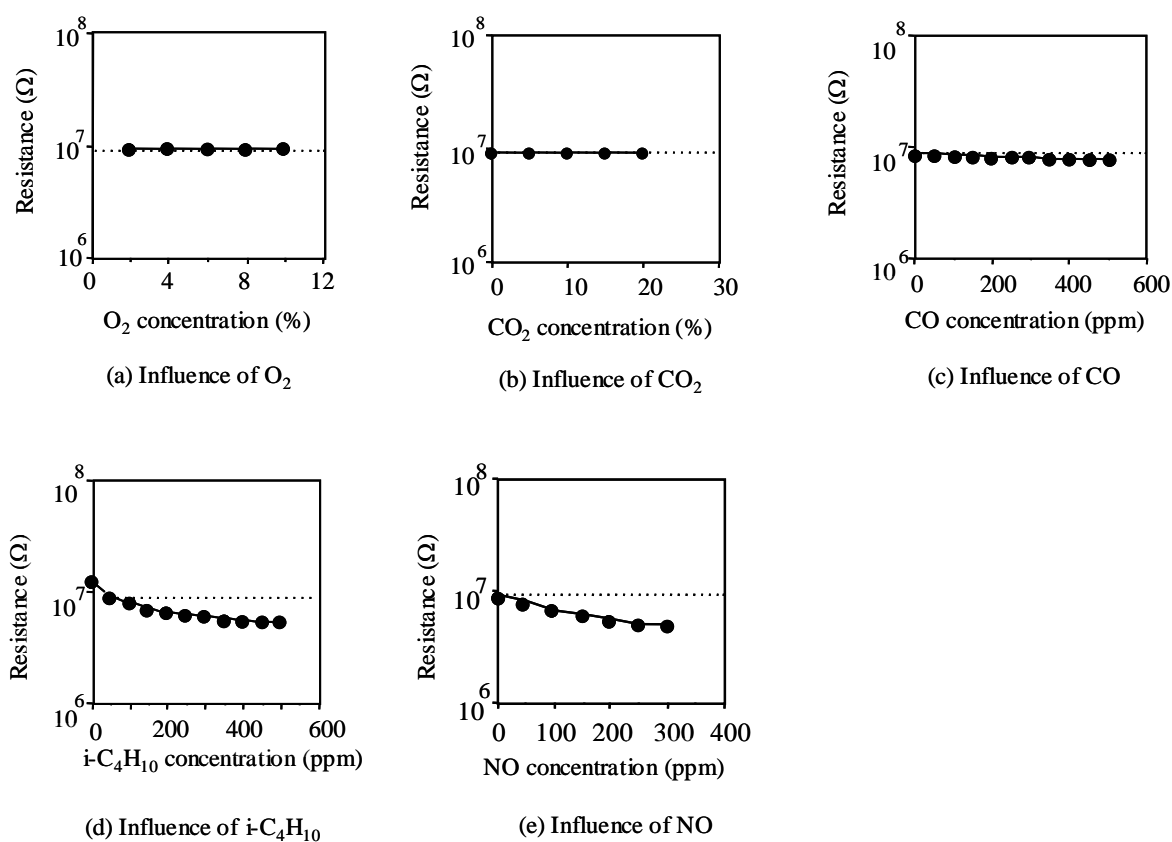


Fig. 3.5 Influence for  $\text{NO}_2$  sensing characteristics with interfering gas.

The concentration of  $\text{NO}_2$  was kept at 50 ppm.

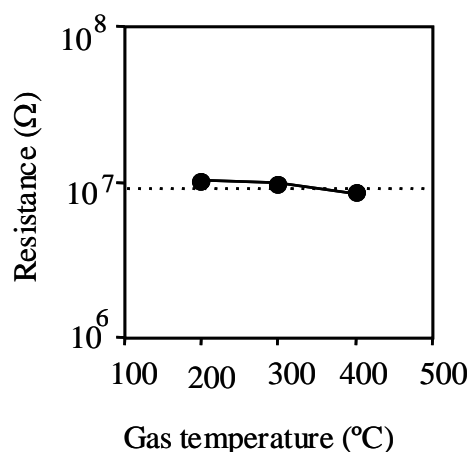
### 第3章 スピネル $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 薄膜排ガス用 $\text{NO}_x$ センサ

また、一般に排ガスの温度は燃焼条件が変わると変化する。そこで、センサ周囲のガス温度やセンサ自体の温度が、センサ特性に及ぼす影響について調べた。ガス温度はセンサ取り付け部の周囲に設けたヒータを用いて変化させた。一方、センサ自体の温度は、センサ裏面の Pt ヒータとその制御回路を用いて変化させた。

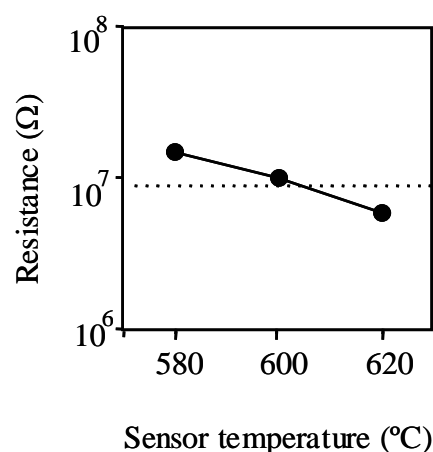
その結果は Fig. 3.6(a)に示すように、センサを  $600^\circ\text{C}$  で動作させた場合、ガス温度を  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  の間で変化させても 50 ppm の  $\text{NO}_2$  に対するセンサ抵抗はほとんど変わらず、その影響は小さかった。一方、センサ自体の温度が変わった場合はセンサの抵抗は、Fig. 3.6(b)に示すように、その影響を大きく受けた。

この理由は、センサ温度が変わると感ガス膜への吸着量が変化することに加え、センサ抵抗の温度依存性があるためにセンサ抵抗自体が変化するものと思われる。一方、センサの周囲のガス温度が変わった場合は、センサ表面の感ガス部と裏面のヒータとの間の熱抵抗が小さく、さらにセンサ温度の制御性が良好であるためにセンサ近傍のガス温度はセンサ自体の温度に近く、ガス温度依存性がほとんど見られないものと考えられる。

従って、本センサを実際に使用する場合は、センサ温度がドリフトしないように適切な電子回路を用いて精密にセンサ温度を制御すれば良いことがわかる。



(a) Influence of gas temperature



(b) Influence of sensor temperature

Fig. 3.6 Influence for  $\text{NO}_2$  sensing characteristics with gas or sensor temperature. The concentration of  $\text{NO}_2$  was kept at 50 ppm.

#### 3.3.2 エンジン排ガス中における特性

続いて、試作したセンサのエンジン排ガス中における特性を調べた。

この試験に使用したエンジンは、一般的な直列 4 気筒のものである。排ガスの空気過剰率 ( $\lambda$ ) は希薄燃焼エンジンの通常の状態である 1.5 に一定制御し、その中に含まれる  $\text{NO}_x$  の濃度を、数 ppm から数百 ppm まで変化させた。ここで  $\lambda$  は式(3.1)で計算される<sup>[12]</sup>。

$$\lambda = (\text{空燃比}) / (\text{理論空燃比}) \quad (3.1)$$

その  $\text{NO}_x$  濃度が変化することで、センサ抵抗の変化を測定すると共に、市販の化学発光法を用いたガス分析計を用いて  $\text{NO}_x$  濃度を測定した。

測定結果を Fig. 3.7 に示す。この結果から、センサ抵抗と  $\text{NO}_x$  濃度とはほぼ同様に变化しており、このセンサはエンジン排ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検知できる可能性があることがわかる。

なお、通常エンジン排ガス中の  $\text{NO}_x$  は、 $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  が混合されたものである。センサ抵抗は、Fig. 3.5(e) に示すように、一定の  $\text{NO}_2$  濃度の下で  $\text{NO}$  濃度が変化した場合、かなり影響を受ける特性をもっているが、本試験で分析計の  $\text{NO}_x$  濃度と高い相関が得られた理由は、エンジン排ガスの温度が高いために、センサ近傍で速やかに平衡したものと考えられる。

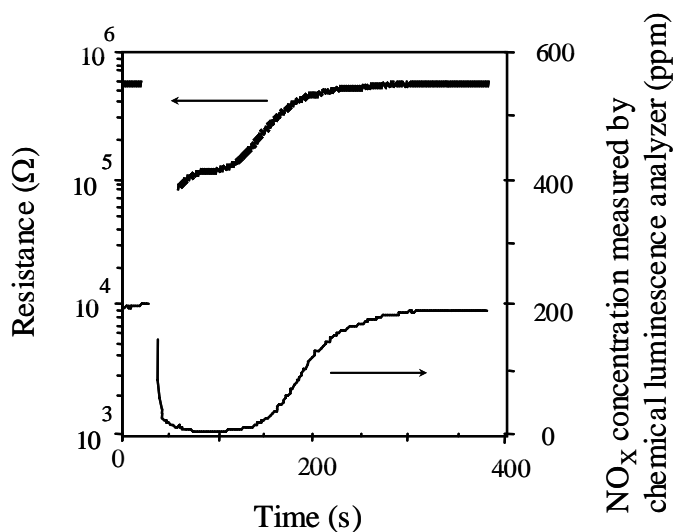


Fig. 3.7 Output characteristics of sensor in engine exhaust.

#### 3.3.3 耐熱性

耐熱性は、ガスセンサの重要な性能のひとつであり、特に排ガスセンサでは大変重要なものである。多くの酸化物半導体は、高温でかつ還元性雰囲気においては十分に安定ではない。そこで、今回試作したセンサを高温の還元性ガスに暴露させ、その耐熱性を調べた。

センサ素子は、Fig. 3.8 に示すように電気炉内に入れた石英管中に置き、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ と空気をバーナーで燃焼させた排ガスを導いた。なおこの測定では、センサ素子の温度は、センサのヒータを用いず、電気炉を用いて外部から制御し、 $600^\circ\text{C}$ または  $700^\circ\text{C}$ とした。

ここでガスの空燃比は、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  と空気の流量比により制御した。なお、還元性ガスの空気過剰率( $\lambda$ )は、0.86 とした。またガス雰囲気は、空気雰囲気から還元性雰囲気に切り替え、一定時間経過後に、再び空気雰囲気に戻した。そして、その間のセンサ抵抗を連続測定する共に、還元性雰囲気に暴露した前後での空気雰囲気におけるセンサ抵抗を比較した。

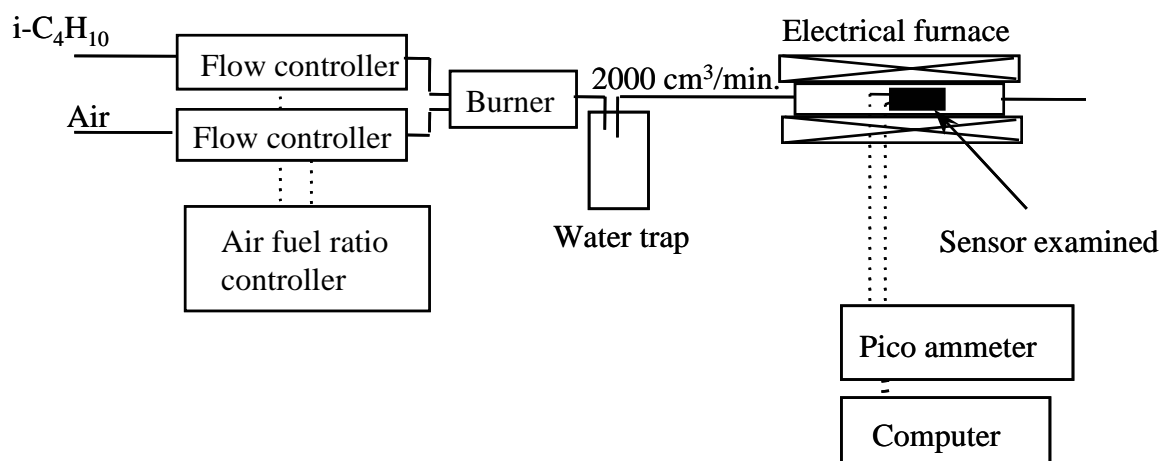


Fig. 3.8 Apparatus for heat-resistance test.

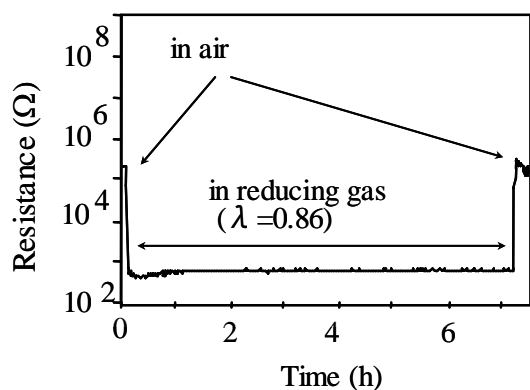
### 第3章 スピネル $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 薄膜排ガス用 $\text{NO}_x$ センサ

600℃と700℃における結果を Fig. 3.9 に示す。Fig. 3.9(a)に示す 600℃においては、センサの抵抗は空気雰囲気から還元性雰囲気に切り替えると速やかに抵抗が減少すると共に安定し、また空気雰囲気に戻した際、ほぼ初期の抵抗値に戻っている。この結果から、600℃、7 時間においては、還元性雰囲気における劣化はほとんどないことがわかる。一方、Fig. 3.9(b)に示す 700℃においては、還元性雰囲気においてセンサの抵抗は時間と共に増加し、再び空気雰囲気に戻した際には、初期の抵抗とは大幅に異なる値になっている。この結果から、700℃においては還元性雰囲気での耐熱性がないことがわかる。なお、650℃においても同様に試験を行った結果、700℃の場合と比べ、ゆっくりとした抵抗の増加が見られた。以上の結果から、このセンサの還元性雰囲気における耐熱温度は 600℃と 650℃の間に存在するものと思われる。

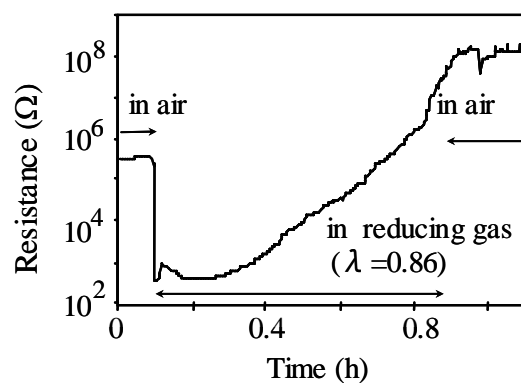
次に、その劣化の挙動を考察するために、850℃において同様の還元性雰囲気に 1 時間センサを暴露し、その暴露前後での表面の形態を SEM(Scanning Electron Microscope)により観察し比較した。その結果を Fig. 3.10 に示す。なお、850℃というのは前述した試験と比べると高温であるが、これは結果を明らかにするためである。

その結果、感ガス膜の形態が暴露前後で大幅に異なっていることがわかった。さらに、EPMA や XPS で調べた結果、感ガス膜の膜厚が、暴露後には極端に薄くなっていることがわかった。このことと、700℃では還元性雰囲気において時間と共にセンサ抵抗が増加したこと(Fig. 3.9(b))から、感ガス膜である  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  が高温の還元性雰囲気での暴露試験により還元され金属化した後蒸発し、大きく変質したものと推定される。なお、Fig. 3.10 で、結晶粒の大きさが異なるように見えるのは、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  が還元されて Zn あるいは Sn になった際に、雰囲気温度がそれらの金属の融点(Zn:420℃、Sn:232℃)を超えているために液状化し  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板の上に流れ出し、細かな粒界を埋めたためであると思われる。



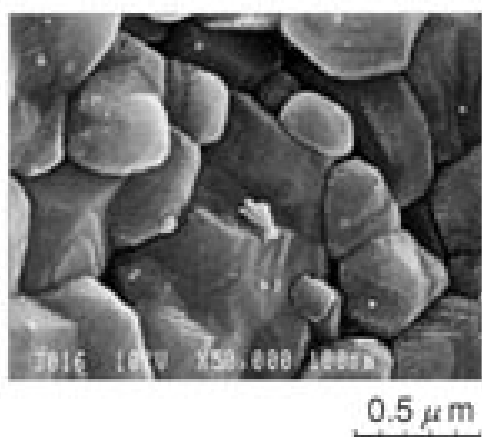


(a) Measured at 600°C

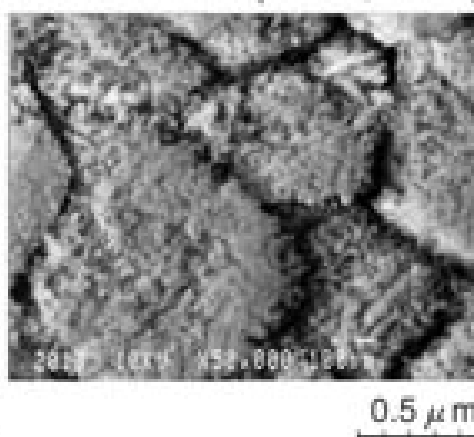


(b) Measured at 700°C

Fig. 3.9 In-situ measurement of sensor resistance upon switching-on and -off reductive gas flow.



(a) Before the heat-resistance test.



(b) After the heat-resistance test at 850°C for 1 h.

Fig. 3.10 Scanning electron microscopic view of gas-sensing film.

### 第3章 スピネル $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 薄膜排ガス用 $\text{NO}_x$ センサ

#### 3.4 まとめ

エンジン等から排出される  $\text{NO}_x$  を低減させるために、排気管に直接装着できる  $\text{NO}_x$  センサが必要となっている。この用途では通常排ガス温度が  $300\sim 500^\circ\text{C}$  と高いために、高い耐熱性が要求される。

そこで耐熱性が期待されるスピネル結晶に着目し、Sb を微量添加した薄膜  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  を Zn、Sn および Sb から多元スパッタリング法により作製した。その膜を X 線回折により調べた結果、ほぼ  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  単相になっていることがわかった。

次にその膜を用いたセンサを試作し、モデルガス中でガス検知特性を測定した結果、 $600^\circ\text{C}$  の動作温度において  $0\sim 300$  ppm の  $\text{NO}_2$  に対して良好な検知特性を示すことがわかった。また、共存ガスの濃度が変化した場合の影響度を調べたところ、ガス種によって影響度は異なるものの、実用上の大きな問題にはならない様子が見られた。さらに、センサ周辺の温度やセンサ自体の温度が変化した場合の影響度についても調べたところ、センサ温度を精密に制御すれば問題は小さいことがわかった。そこでこのセンサをエンジンの排ガス管に直接装着し  $\text{NO}_x$  濃度を変化させたところ、光学式の分析計と同様な抵抗変化を示し、このセンサはエンジン排ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検知できる可能性があることがわかった。

一方、耐熱性を調べるために、燃焼排ガスを用いて還元性雰囲気暴露した結果、 $600^\circ\text{C}$  においては 7 時間程度の耐熱性を有することが確かめられたが、 $650^\circ\text{C}$  以上では、短時間で変質してしまい、その原因を調べるために暴露前後の膜を分析した結果、感ガス膜自体が強く還元され金属状になり、蒸発してしまう様子が考察された。エンジン排ガス用としては、 $700^\circ\text{C}$  程度の還元性雰囲気における耐熱性が必要であり、それに対してはセンサ材料の熱力学的な限界であることが推定された。

そこで次の第4章では、さらに高い耐熱性を目指して、 $\text{TiO}_2$  ベースのセンサについて研究した結果について述べる。

#### 3.5 参考文献

- [1] S.C. Chang, IEEE Electron Devices ED-26, 12 (1979) 1875.
- [2] G. Sberveglieri, et. al., Sensors and Actuators B, 8 (1992) 79.
- [3] G. Sberveglieri, et. al., Sensors and Actuators B, 15 (1988) 235.
- [4] X. J.Huang, et. al., Sensors and Actuators B, 22 (1994) 211.
- [5] S. Kudo, et. al., Sensors and Actuators B, 23 (1995) 219.
- [6] M. Akiyama, et. al., Chemistry Letters, (1991) 1611.
- [7] M. Akiyama, et. al., Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 619.
- [8] K. Satake, et. al., Sensors and Actuators B, 20 (1994) 111.
- [9] J. Huusko, et. al., Sensors and Actuators B, 15-16 (1993) 245.
- [10] S. Matsushima, et. al., J. of Ceramic Society of Japan, 103 [3] (1995) 302.
- [11] N. Hiratsuka, et. al., J. of Ceramic Society of Japan, 104 [11] (1996) 1048.
- [12] E. Hamann, et. al., SAE Paper 770401 (1977).

## 第 4 章 TiO<sub>2</sub> 薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

## 第 4 章 TiO<sub>2</sub> 薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

### 4.1 はじめに

第 3 章ではスピネル結晶である Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> をベースにしたセンサを作製し、600℃において良好な NO<sub>2</sub> 検知特性が得られ、さらにエンジン排ガス中の NO<sub>x</sub> 濃度を検知できる可能性が得られたことを述べたが、還元性雰囲気における耐熱性を調べた結果、600℃程度であった。これは、エンジン排ガスで実際に起こりうる排ガス温度である 700℃前後と比べると十分でない。そこで本章では、さらに高い耐熱性を得るために、自動車エンジンの O<sub>2</sub> センサ材料として知られている TiO<sub>2</sub> に着目し、NO<sub>2</sub> 検知特性を調べる<sup>[1][2]</sup>。

ところで TiO<sub>2</sub> そのものは、酸化性雰囲気では基本的にその抵抗率が極めて高く、そのままセンサ材料として用いることは実用的でない。そこで、TiO<sub>2</sub> の電子濃度を高め、抵抗率を下げるために 5 価の金属元素を添加し低抵抗化を試みると共に、NO<sub>2</sub> に対して感度を得られるかどうかを調べる。

本章では、多元スパッタリング法により Ti とそれに添加する 5 価金属元素から成る合金を成膜し、それを酸素雰囲気中で熱処理することにより薄膜センサを試作し、モデルガス中で NO<sub>2</sub> 検知特性や耐熱性を調べた結果について述べる。また、その動作機構を考察するために、アレニウスプロットの測定、数値計算による電子物性の推定、昇温脱離法によるガス脱離特性、還元性雰囲気への O<sub>2</sub> および NO<sub>2</sub> 添加時の挙動についても記す。

### 4.2 センサの試作

#### 4.2.1 センサ材料

TiO<sub>2</sub> 系薄膜は、添加する 5 価金属元素(Nb、Ta、V)と共に、金属ターゲットから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に多元スパッタリングにより合金薄膜を成膜し、その後熱酸化により TiO<sub>2</sub> を得る方法により作製した。ここで、5 価金属元素の中で添加元素に Nb、Ta、V を選んだ理由は、Ti の原子半径 1.47 Å に対して Nb:1.43 Å、Ta:1.43 Å、V:1.32 Å と、他の 5 価金属元素 As:1.25 Å、

#### 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

Bi:1.55 Å、P:1.09 Åに比べて近いいため固溶しやすく、Tiと置き換わりやすいことが期待されるためである。

その熱酸化は、1%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>のガス流通系で、電気炉を用いて 1000℃で 1 時間行ない、その後、得られた膜について X 線回折により組成を調べた。Fig. 4.1 に測定結果を示す。この結果から、成膜した材料は 5 価金属元素である 10 at%の Nb 添加の有無に拘わらず、ルチル構造 TiO<sub>2</sub> 単相になっていることがわかった。また、Ta、V を添加した場合も同様であることを確認している。

なお、Nb 等の 5 価金属元素の添加量とは、熱処理前の合金薄膜中の添加量を示す。

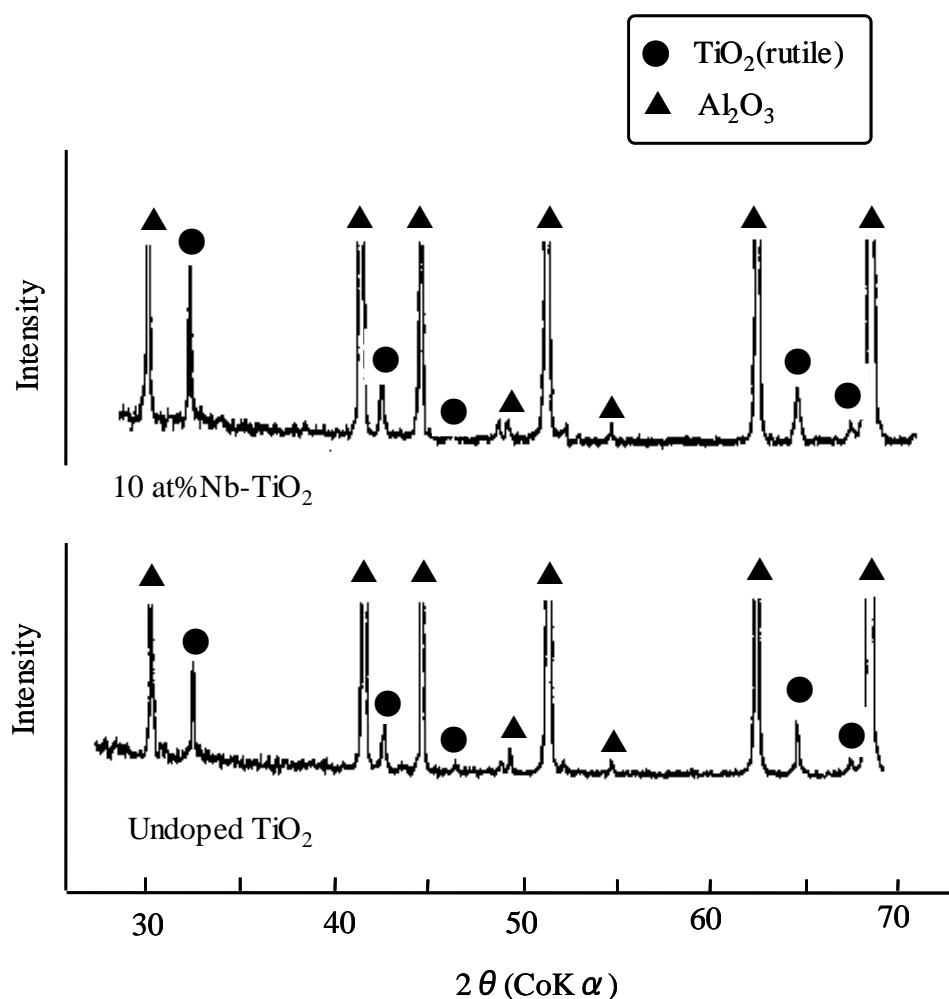


Fig. 4.1 X-ray diffraction profile of the fabricated film.

## 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

### 4.2.2 センサ構造

ガスセンサ特性を検討するための試料の構造を Fig. 4.2 に示す。センサは基板である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の両面にそれぞれの機能を持たせてあり、上面には Pt の楕形電極（電極間距離 0.2 mm）と上述の TiO<sub>2</sub> から成る感ガス膜を、また下面にはセンサを所定の動作温度まで昇温させるための Pt 薄膜から成るヒータが形成されている。それぞれの膜厚は、感ガス膜は 0.7 μm、電極は 1 μm、またヒータは 2 μm とした。なお、電極とヒータの Pt 薄膜は DC スパッタリングにより成膜し、それらの膜のパターンは、成膜時に金属マスクを用いて形成した。

センサの温度の制御は、Fig. 4.3 に示すように、ヒータとして用いている Pt 薄膜の抵抗をあらかじめ測定し、Pt の抵抗-温度係数により所定の温度まで昇温できるように回路定数を設定した。また、昇温後は放熱条件が変動しても一定温度に維持するために、Pt 薄膜の抵抗を一定にするように外部アナログ回路によりフィードバック制御を行った。Fig. 4.4 に実験室内において、開放状態で放置した場合の温度制御の様子を示す。この結果から、本センサは 300℃ に対して 5℃ 程度の温度幅で制御されていることがわかった。

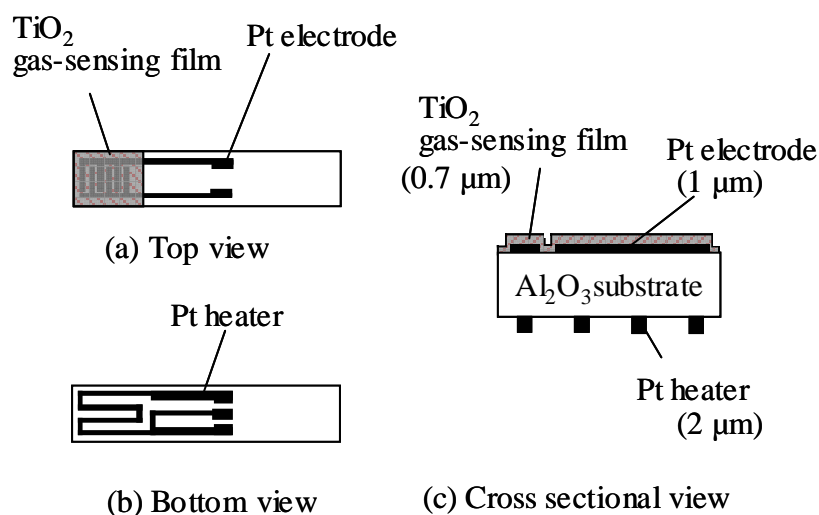


Fig. 4.2 Structure of the sensor.

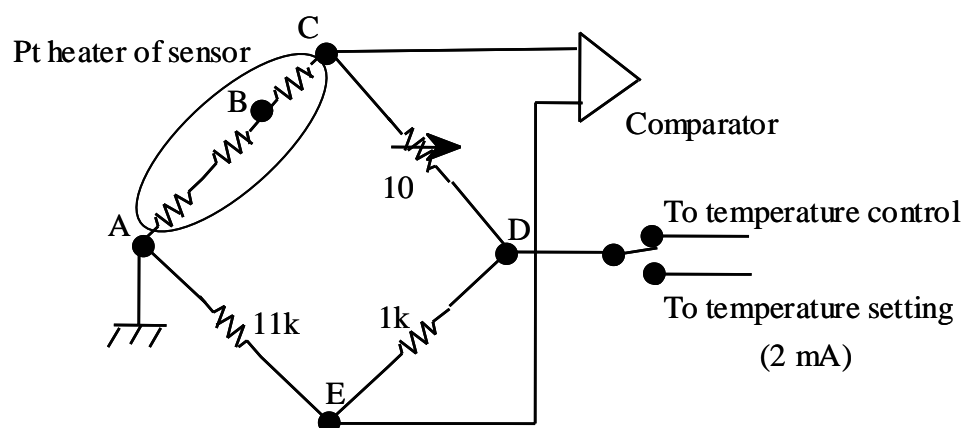


Fig. 4.3 Circuit of the sensor temperature setting and control.

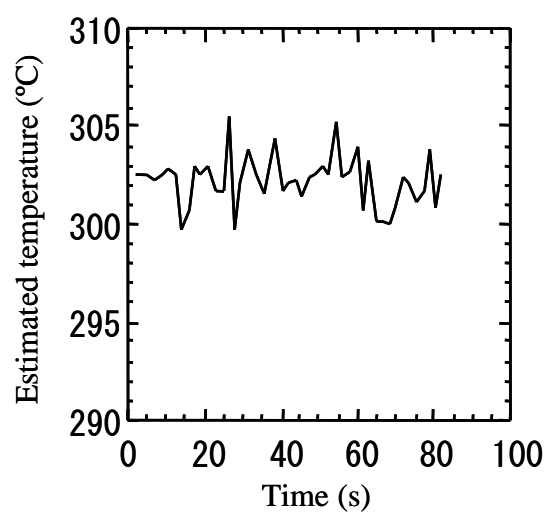


Fig. 4.4 Control response of the sensor temperature.

## 第 4 章 TiO<sub>2</sub> 薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

### 4.3 NO<sub>2</sub> 検知特性

作製したセンサはガス流通系に配置し、Table 4.1 に示すガス条件下で NO<sub>2</sub> 検知特性を測定した。この条件は、希薄燃焼型のエンジン排気の組成を反映したものである。

センサ抵抗は、センサ上面の楕形電極間に 1 V の DC バイアスを印加し、微小電流計により測定した電流を抵抗値に換算することにより求めた。

その結果、Fig. 4.5 および Fig. 4.6 に示すように、5 価元素である Nb の添加が無い場合は抵抗が  $10^8 \Omega$  程度と高く、0～300 ppm の範囲の NO<sub>2</sub> の増加に対して、その抵抗は減少した。一方、10 at%Nb を添加したものは、抵抗は  $10^6 \Omega$  と低く、NO<sub>2</sub> 濃度の増加に対してその抵抗は増加した。また、その中間の添加量のものは、NO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に、抵抗が一度増加しその後減少するといった複雑な挙動を示した。

また Fig. 4.7 に示すように、5 価金属である、Nb、Ta、V の元素の中で、Nb と Ta はその添加により、低抵抗化と共に、NO<sub>2</sub> に対する抵抗増加が見られたが、一方、V については低抵抗化したものの、NO<sub>2</sub> に対する抵抗変化はほとんどなかった。

次に Fig. 4.8 に、Nb を添加した試料の NO<sub>2</sub> に対する静特性、応答特性、繰り返し測定再現性、および高濃度領域における特性を示す。静特性、応答特性は、第 3 章で述べたセンサと概ね同様の挙動である。なお、高濃度領域では、NO<sub>2</sub> 濃度変化に対する抵抗変化が小さく、これは低濃度領域でセンサ膜内のほとんどの電子が NO<sub>2</sub> に奪われ空乏化したためと思われる。また、NO<sub>2</sub> 濃度を一定とした時の共存ガスの濃度変化に対する特性を Fig. 4.9 に示すが、この結果も第 3 章で述べたものとほぼ同様であり、センサ材料は異なるものの、基本的な動作機構は同様であると思われる。最後に、センサ周囲のガス温度とセンサ自体の温度を変えた時の結果を Fig. 4.10 に示すが、この結果も第 3 章と同様で、センサ温度を精密に制御すればガス温度の影響をほとんど受けないことがわかる。

以上のように TiO<sub>2</sub> に Nb を添加したセンサの諸特性は Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> を用いたセンサと同様であることがわかった。次の節では、その動作機構について調べた結果を述べる。



#### 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

Table 4.1 Gas composition.

O <sub>2</sub>	5%
CO <sub>2</sub>	10%
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	50 ppm
NO <sub>2</sub>	0~300 ppm
H <sub>2</sub> O	1.3%
N <sub>2</sub>	Balance
Sensor temp.	600°C

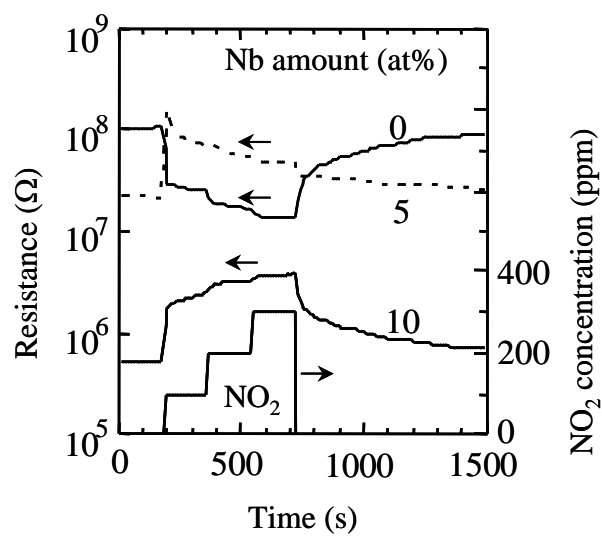


Fig. 4.5 NO<sub>2</sub> sensing characteristics of Nb-doped film.

#### 第4章 TiO<sub>2</sub> 薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

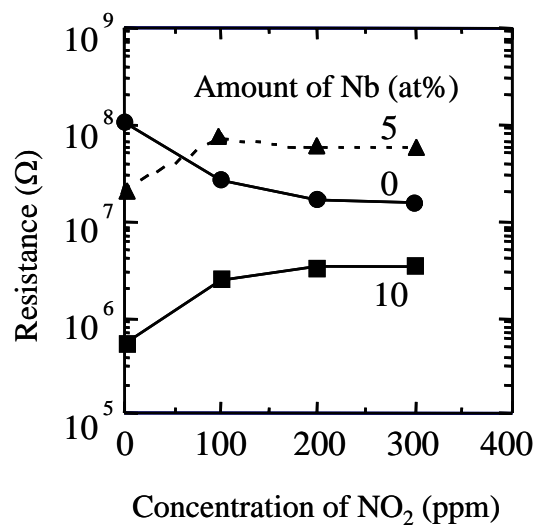


Fig. 4.6 Resistance of Nb-doped film.

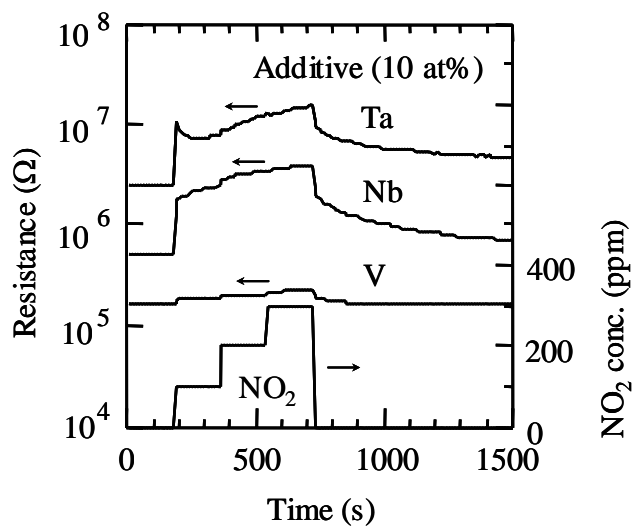
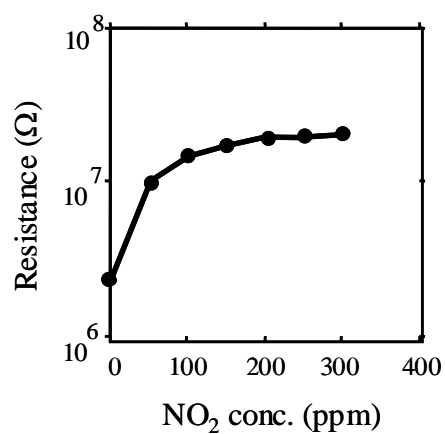
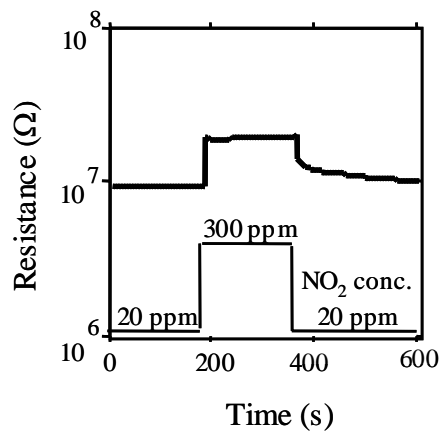


Fig. 4.7 NO<sub>2</sub> sensing characteristics of the film doped with additives of Ta, Nb and V.

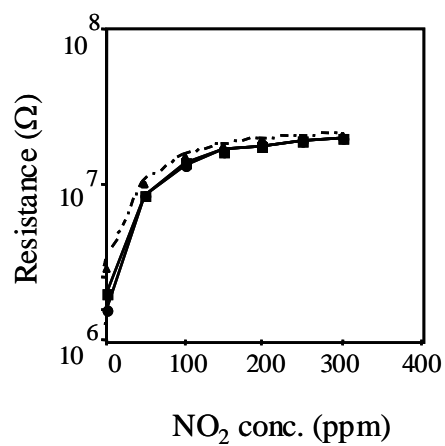
#### 第4章 TiO<sub>2</sub> 薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構



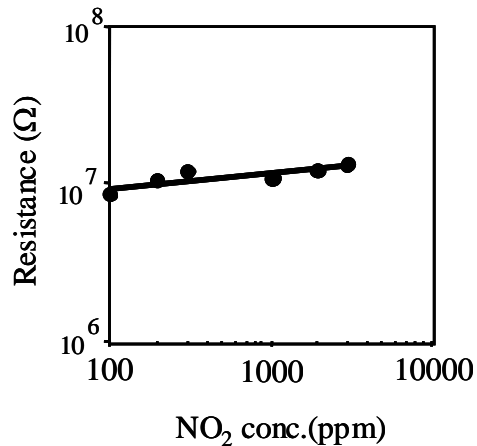
(a) Static characteristics



(b) Transient response



(c) Reproducibility



(d) Characteristics for high concentration region

Fig. 4.8 NO<sub>2</sub> sensing characteristics of Nb-TiO<sub>2</sub> sensor.

#### 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

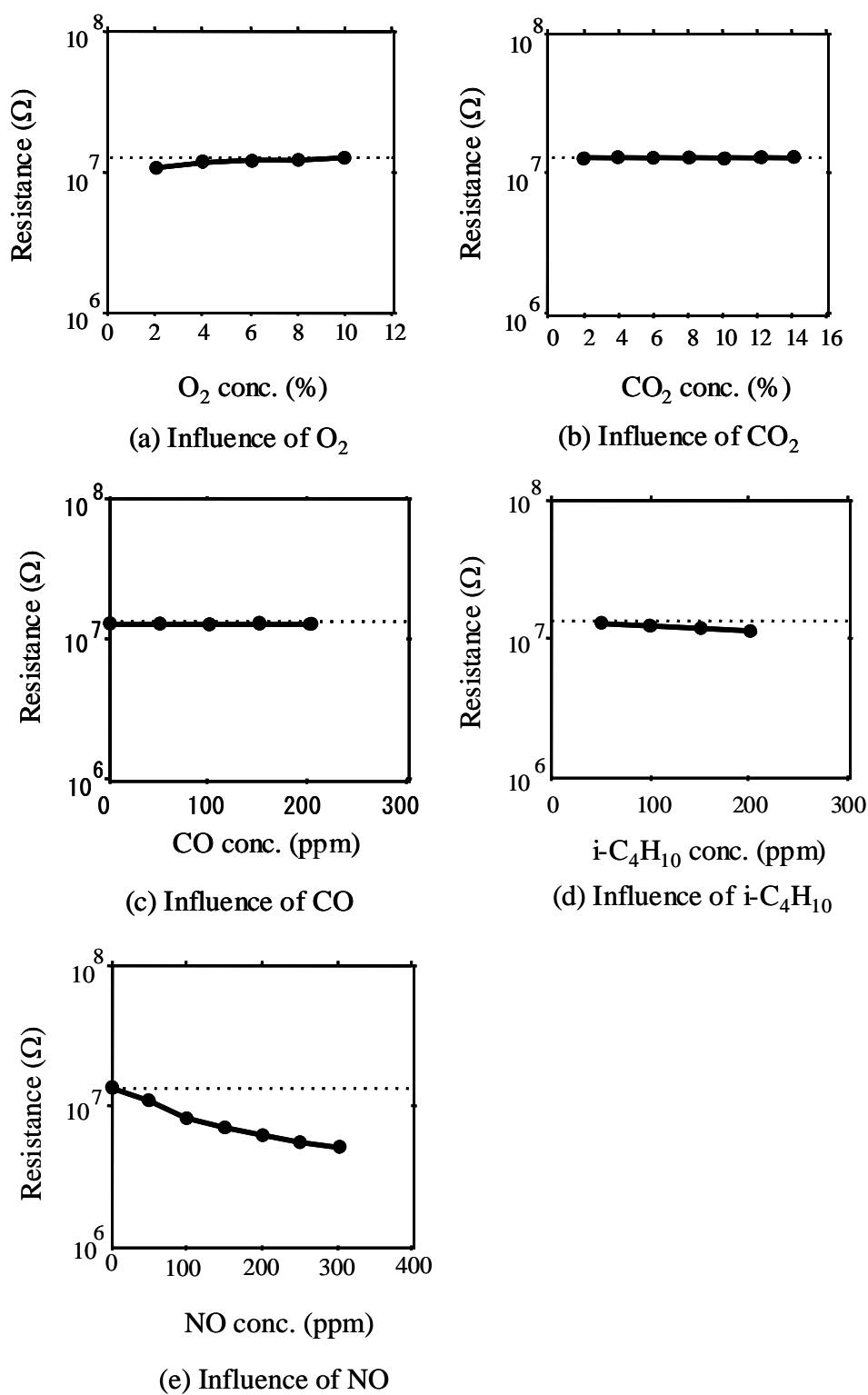


Fig. 4.9 Influence for NO<sub>2</sub> sensing characteristics of Nb-TiO<sub>2</sub> sensor with interfering gas. The concentration of NO<sub>2</sub> was kept at 50ppm.

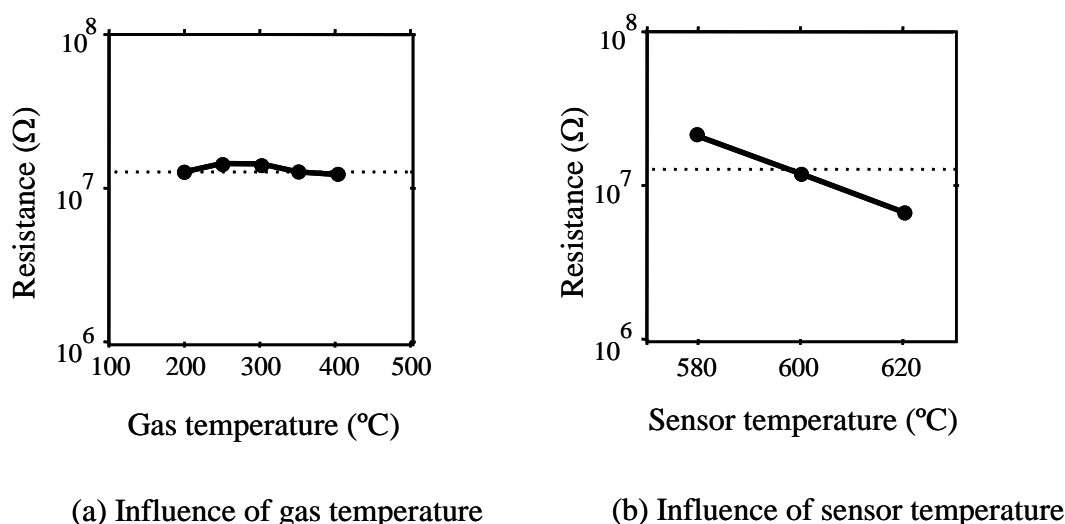


Fig. 4.10 Influence for NO<sub>2</sub> sensing characteristics of Nb-TiO<sub>2</sub> sensor with gas or sensor temperature under the constant NO<sub>2</sub> concentration of 50 ppm.

## 4.4 動作機構

### 4.4.1 アレニウスプロット

上述した試料について、5 価金属元素を添加した際の挙動を調べるために、空気中において電気炉により 10°C/min. で昇温させ、その間に連続測定した抵抗値からアレニウスプロットを作成した。なお、この試験の 1 回目の測定では、吸着ガスの影響と思われる挙動が見られたため、同一条件で 3 回以上の測定を行い、2 回目以降に測定再現性を確認した結果をデータとした。その結果、Fig. 4.11(a)に示すように、Nb 添加量の増加により、導電率が高くなるのと共に、300～600°C の領域で、導電率の増加が一旦飽和する傾向が見られた。また、添加元素の種類を変えた場合、Fig. 4.11(b)に示すように、Ta を添加した場合は Nb と同様の傾向が見られたが、V を添加したものは導電率が高いものの、導電率の増加が飽和する様子は見られなかった。これらの結果から、Fig. 4.12 に示すように、添加物がない場合には、高温側の  $1000/T < 1.5$  で価電子帯の電子が励起されて導電率が増加するだけであるが、一方、Nb または Ta の添加により、禁制帯内に不純物準位が生成され、低温側の

#### 第4章 TiO<sub>2</sub> 薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

1000/T > 1.5 において、その不純物準位から励起し、導電率が増加するものと思われる。なお、V を添加した試料は Ta や Nb を添加したものとは異なる導電機構であると思われる。詳細は不明であるが、原子半径が Ti と異なることが理由の一つである可能性がある。

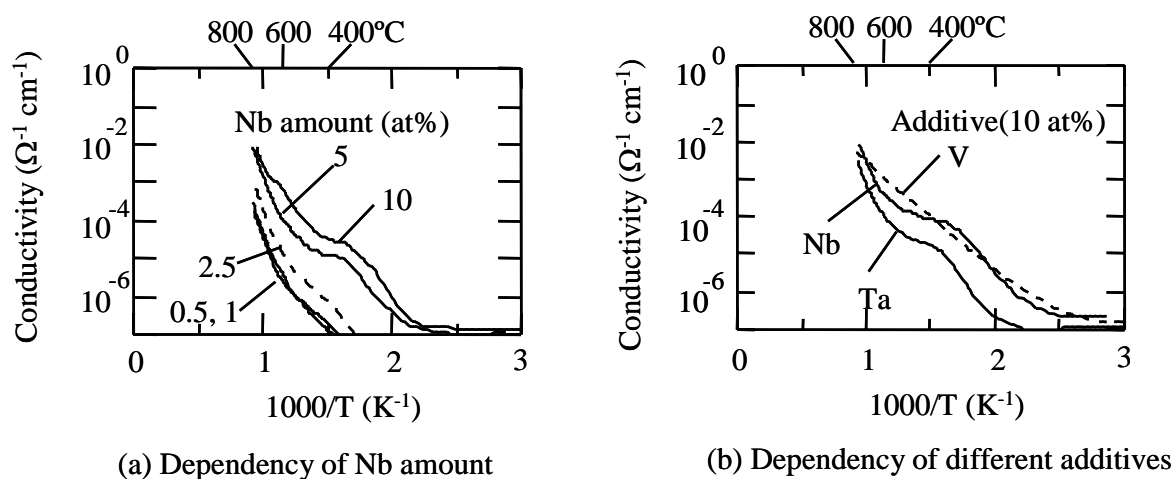


Fig. 4.11 Arrhenius plots for conductivity of sensor devices themselves in the air.

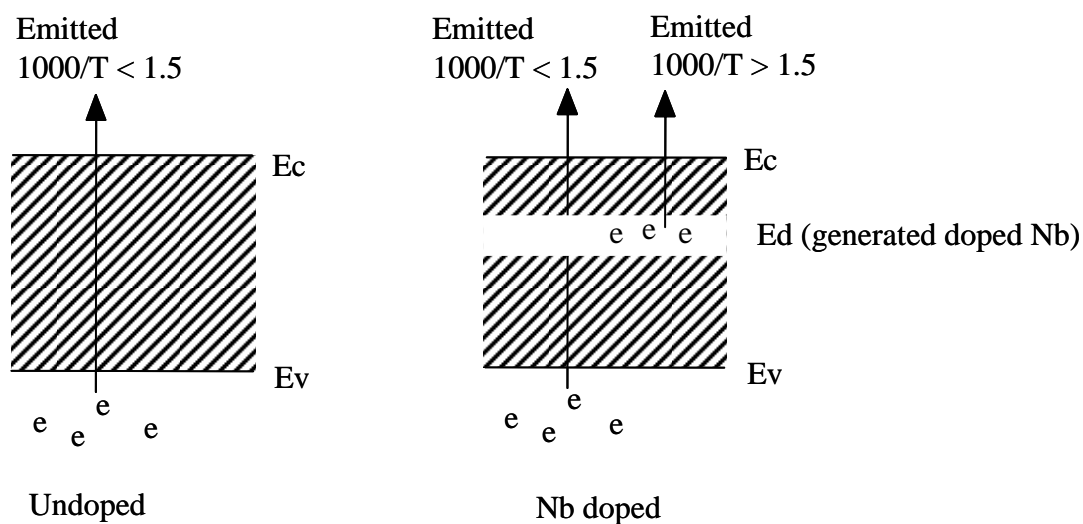


Fig. 4.12 Properties of doped Nb in TiO<sub>2</sub> thin film.

## 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

### 4.4.2 数値計算による挙動の解析

試作したセンサを測定した結果、Nb の添加量の増加と共に、Fig. 4.5 で見られたように、Nb の添加が少ない場合は、NO<sub>2</sub> 濃度の増加と共にセンサ抵抗が減少したが、一方、Nb の添加量が高くなると NO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に、センサ抵抗が増加した。さらに、Nb の添加量がそれらの中間的な状態では、NO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に、センサ抵抗が一旦増加してから減少するといった、従来の知見では考察が困難な挙動が見られた。

ここで、Fig. 4.11(a)のプロットから 600°C 前後における活性化エネルギーを求めると 1.5 eV 前後と TiO<sub>2</sub> のバンドギャップの 1/2 程度であることから、価電子帯からキャリアが生成されており、ガス吸着によりキャリアのバランスが変化していることが推定される。

そこで、Nb 添加量と NO<sub>2</sub> 濃度をパラメータにとり、センサ抵抗を数値計算することを試みた。本計算の仮定として、Nb 添加量が増加すると添加した Nb から電子が供給されるために n 型キャリアが増加し、また NO<sub>2</sub> 濃度が増加すると NO<sub>2</sub> に電子を奪われるために n 型キャリアが減少することとした。計算に用いた式を(4.1)および(4.2)に示す。

$$\sigma = q (n \mu_n + p \mu_p) \quad (4.1)$$

$$n \cdot p = \text{const.} \quad (4.2)$$

ここで、 $\sigma$  はセンサの導電率、 $q$  は電荷量、 $n$  および  $p$  は、n 型キャリアおよび p 型キャリアの各濃度、 $\mu_n$  および  $\mu_p$  は同様に各移動度であり<sup>[3]</sup>

$$\mu_n = 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (4.3)$$

$$\mu_p = 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (4.4)$$

とし、初期値には、

#### 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

$$p = n = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad (4.5)$$

として計算した。Nb の添加量に対するキャリア濃度変化を Fig. 4.13 に、また NO<sub>2</sub> 濃度に対するキャリア濃度変化を Fig. 4.14 に示す。

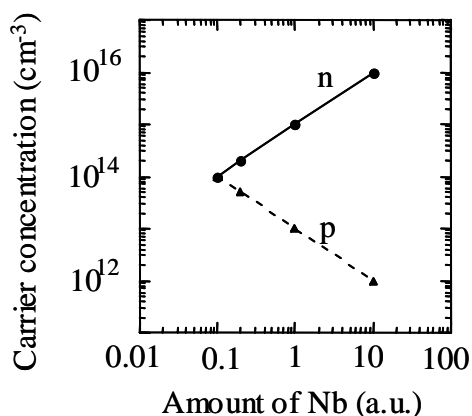


Fig. 4.13 Carrier concentration with Nb amount.

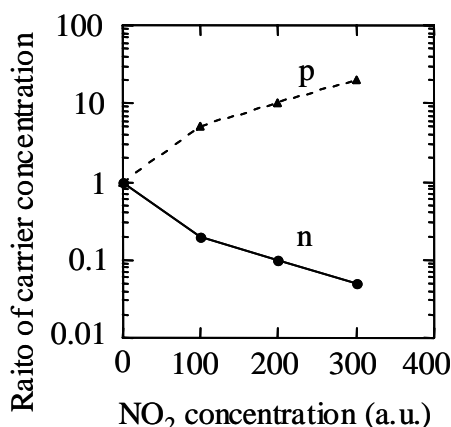


Fig. 4.14 Carrier concentration with NO<sub>2</sub> concentration.

この計算の結果を Fig. 4.15 に示す。この結果と測定結果である Fig. 4.6 を比較すると、Nb の添加量が少ない条件では価電子帯からキャリアが供給され、そこへ O<sub>2</sub> が負電荷吸着し  $n < p$  となり、NO<sub>2</sub> 濃度の増加に対してセンサ抵抗が減少したと思われる。一方、Nb の添加量が多い条件では添加物からのキャリアで  $n > p$  となり、NO<sub>2</sub> 濃度の増加に対して抵抗が増加すると思われる。また計算の結果、中間の Nb 添加量では、一度抵抗が増加してから減少するといった複雑な挙動が再現されていることがわかる。この複雑な挙動は、NO<sub>2</sub> 濃度が低い条件では  $n > p$  であるが、一方、NO<sub>2</sub> 濃度が高くなると、NO<sub>2</sub> によって電子が吸引され感ガス膜中の電子濃度が減少し、その結果、 $n < p$  となったものと思われる。

なお、Nb の添加量が異なる試料に関して EPMA による分析を行ったところ、添加のない試料の酸素過剰度は +3 mol% であったが、一方、5 at%Nb-TiO<sub>2</sub> の試料では -2 mol% であった。断定的な考察は困難であるが、Nb の添加がない試料はやや酸素過剰の状態となっており一方、Nb の添加に伴い酸素欠陥を生じている可能性がある。



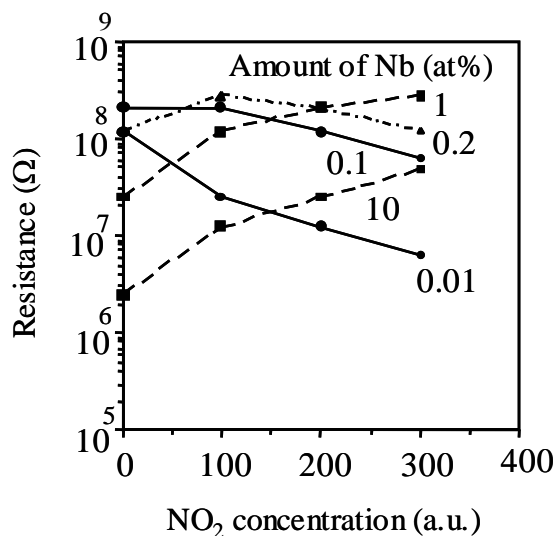


Fig. 4.15 Results of the calculation.

また、これらの挙動が電子物性的な挙動に基づくものか、あるいはガスの吸着・脱離特性に基づくものかを見極めるために、センサの試作に用いた材料と同一組成の粉末を用いて、NO<sub>2</sub>に対する TPD(Temperature Programmed Desorption)試験を行った。

ここでは試験に用いた粉末を一定量石英管の中に入れ、それを電気炉に入れた。はじめに Fig. 4.16 に示すように、1000 ppm の NO<sub>2</sub> を 10 分間流し、NO<sub>2</sub> を切った後にキャリアガスである N<sub>2</sub> 中でプログラム温度調節器を用いて 10℃/min. で昇温させ、粉末から脱離する NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)濃度を化学発光式の分析計で測定した。

その結果、Fig. 4.16 に示すように、NO<sub>2</sub>の脱離特性は、Nb 添加量に依存する様子が見られなかった。以上のことから、Nb の添加により NO<sub>2</sub> の感度が高くなった理由は、感ガス膜へガス吸着量でなく電子濃度が高くなったといった電子物性の変化に起因するものと思われる。

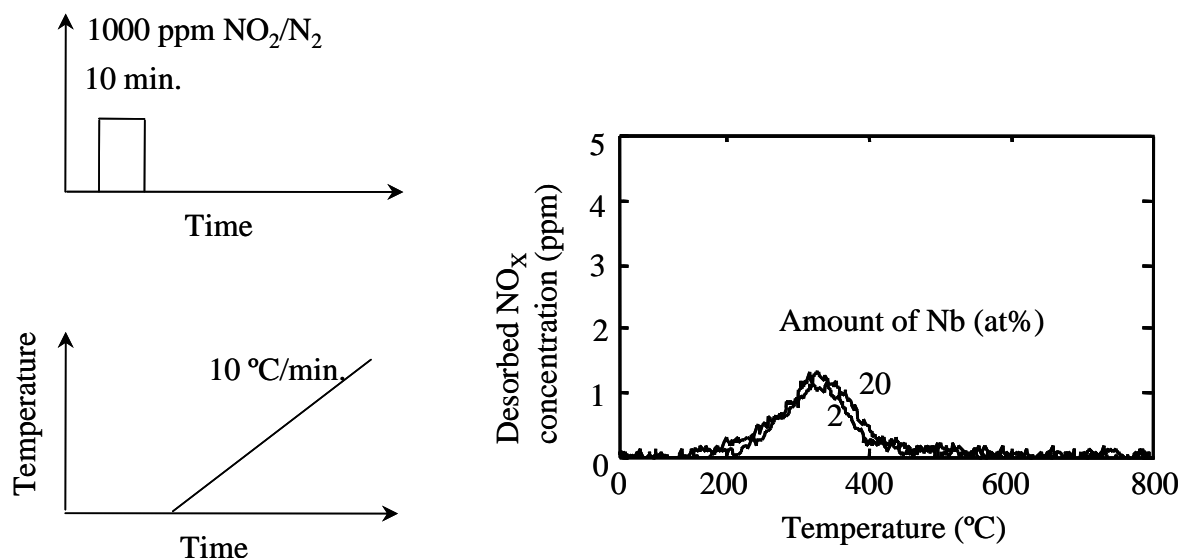


Fig. 4.16 Temperature programmed desorption measurement.

#### 4.4.3 還元性雰囲気へ NO<sub>2</sub> を添加した場合の挙動

これまでは、5%O<sub>2</sub> 中で NO<sub>2</sub> 濃度を変化させて測定を行ってきたが、O<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> は共に酸化性ガスであるために、いずれも感ガス膜の表面に負電荷吸着する性質であり、それぞれのガスがセンサ抵抗の変化に及ぼす影響を分離して考えにくい。そこで、弱還元性雰囲気 (100 ppm i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/N<sub>2</sub>) に O<sub>2</sub> 又は NO<sub>2</sub> のいずれか一方を添加し、試料の抵抗変化比(添加濃度 0 ppm に対するセンサ抵抗で規格化)を測定した。

この挙動を模式的に Fig. 4.17 に示す。O<sub>2</sub> を含む酸化性の雰囲気に NO<sub>2</sub> を添加した場合には、Fig. 4.17(a)のように、感ガス膜の表面の吸着サイトにはすでに一定の O<sub>2</sub> が吸着しているために、O<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> の両方が吸着することになる。一方、O<sub>2</sub> を含まない還元性雰囲気に NO<sub>2</sub> を添加した場合は、吸着サイトは空いているために、Fig. 4.17(b)に示すように NO<sub>2</sub> のみが吸着することになる。

#### 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

測定の結果、O<sub>2</sub> が共存する雰囲気中で NO<sub>2</sub> に対して抵抗変化が大きい 10 at%Nb-TiO<sub>2</sub> の試料は、O<sub>2</sub> 添加時の抵抗変化比と NO<sub>2</sub> 添加時の抵抗変化比が 10 倍以上と大きく異なっていた(Fig. 4.18(a))。これは、Nb の添加により吸着サイトが増加しており、O<sub>2</sub> のみではそのすべてが埋まらず、O<sub>2</sub> 共存下で NO<sub>2</sub> を吸着するサイトがかなり残存しているものと思われる。

一方、O<sub>2</sub> が共存する雰囲気中で NO<sub>2</sub> に対して抵抗変化が小さい 2 at%Nb-TiO<sub>2</sub> の試料では、O<sub>2</sub> 添加時の抵抗変化比と NO<sub>2</sub> 添加時の抵抗変化比がほとんど同じであり(Fig. 4.18(b))、この場合はすでに O<sub>2</sub> により吸着サイトがほとんど埋まってしまうために O<sub>2</sub> 共存下で NO<sub>2</sub> に対する感度がほとんど無いものと思われる。

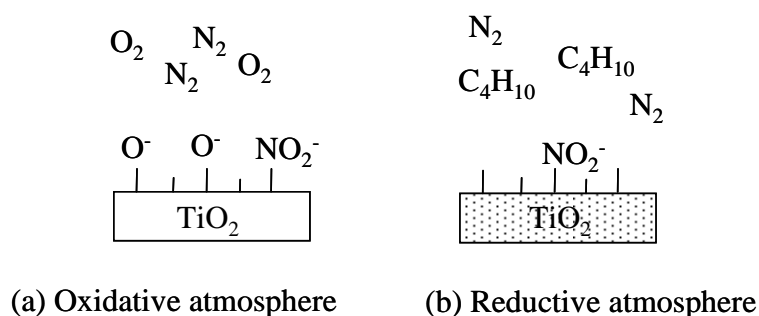


Fig. 4.17 Properties of NO<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> added in 100ppm i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/N<sub>2</sub>.

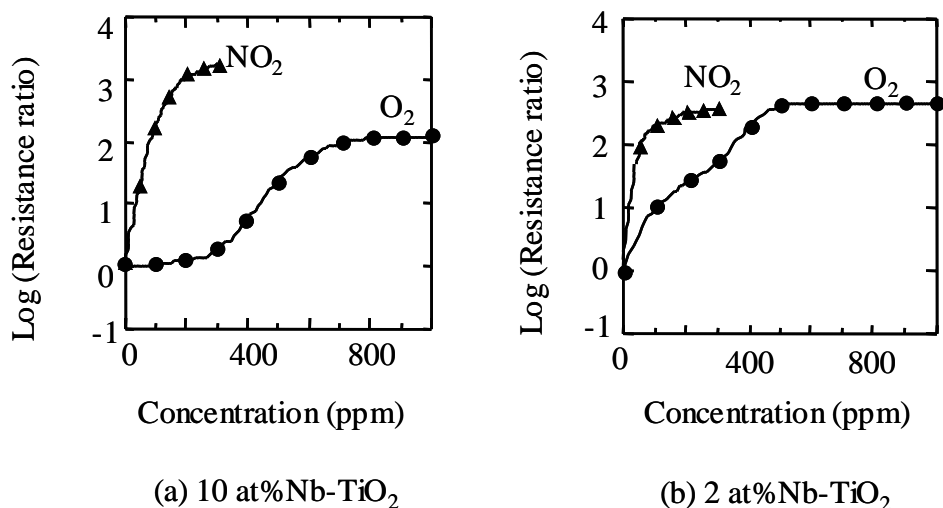


Fig. 4.18 Ratio of the resistance change on exposure to O<sub>2</sub> or NO<sub>2</sub> in reductive atmosphere.

#### 4.5 耐熱性

最後に試料の耐熱性を調べるために、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> と空気を燃焼させた排ガスを、試料を入れた電気炉中へ導入し、酸化性、還元性の両雰囲気中で、10 at%Nb を添加した試料の抵抗を連続測定した。この実験では、酸化性雰囲気の場合は空気過剰率( $\lambda$ )を  $\lambda = 1.5$ 、また還元性雰囲気の場合は  $\lambda = 0.86$  とした。

その結果、Fig. 4.19 に示すように、800°Cでは、両雰囲気共に抵抗の変化はほとんど見られなかったが、一方 900°Cでは酸化性雰囲気では若干の抵抗増加が見られた。しかし、第3章で述べた Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>を用いたセンサのように、還元性雰囲気では短時間の内に極端に抵抗が変化するような挙動は見られなかった。このことから、本試料の耐熱限界は800°C以上であるものと思われる。なお、本試料は、 $\lambda = 1$  の前後で抵抗が大幅に変化するが、実際に NO<sub>2</sub> を検知する条件は Table 4.1 に示す空気過剰の条件を想定しており、 $\lambda < 1$  の条件は、耐熱性のみに着目したものである。

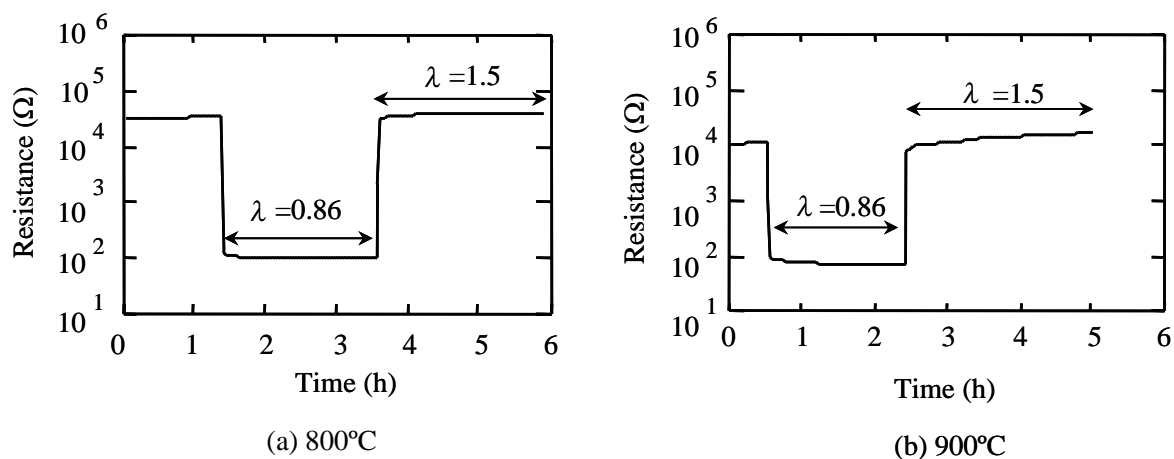


Fig. 4.19 Results of heat-resistance test.

## 第4章 TiO<sub>2</sub>薄膜排ガス用 NO<sub>2</sub> センサの特性とその動作機構

### 4.6 まとめ

本章では高い耐熱性の確保を目的として、TiO<sub>2</sub> をベースとしたセンサに関する研究結果について述べた。多元スパッタリング法を用いて、金属ターゲットから合金薄膜を成膜し、酸素雰囲気で作製した Nb または Ta を添加した薄膜 TiO<sub>2</sub> は、0～300 ppm の範囲の NO<sub>2</sub> に対して良好な抵抗変化を示し、さらに 800℃以上の耐熱性を有することを確認した。

またセンサの動作機構を調べるために種々の検討を行った。はじめにアレニウスプロットを測定した結果、添加した Nb 又は Ta が TiO<sub>2</sub> 内に不純物準位を形成し、電子濃度が高くなっていることが考察された。次に、Nb の添加や NO<sub>2</sub> との接触による挙動に関して、キャリア濃度と移動度を仮定し計算によりセンサ特性を推定した結果、Nb の添加により TiO<sub>2</sub> 膜内の電子濃度が高まるが、一方 NO<sub>2</sub> 濃度の増加と共にその電子濃度が減少し、キャリア濃度のバランスが変わるために、NO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に複雑な抵抗変化が現れることが考察された。また使用したセンサ材料について昇温脱離法を用いて NO<sub>2</sub> の脱離特性を調べた結果、Nb の添加の有無による差異は見られなかった。この結果からも、主として電子物性的な要因でセンサ特性が決まることが考察された。続いて還元性雰囲気中に O<sub>2</sub> または NO<sub>2</sub> を添加した場合の抵抗変化を調べた結果、Nb を添加しない試料は O<sub>2</sub> だけでセンサ膜が空乏化する様子が見られたが、Nb を添加した試料は O<sub>2</sub> だけではセンサ膜が空乏化しないために、O<sub>2</sub> が共存する雰囲気中で NO<sub>2</sub> に対して感度が現れることが推定された。

ここまでは排ガス管に装着するセンサについて述べてきたが、一方で健康の維持の点から、大気中へ排出された NO<sub>2</sub> を人に近づけないことも必要である。そこで次の第5章では大気環境用の低濃度 NO<sub>2</sub> を検知するセンサについて述べる。

### 4.7 参考文献

- [1] K. Satake, et. al., Sensors and Actuators B, 20 (1994) 111.
- [2] J. Huusko, et. al., Sensors and Actuators B, 15-16 (1993) 245.
- [3] M. Ipponmatsu, et. al., Denki Kagaku 56-6 (1988) 451.

### 第 5 章 Zn-Sn-Sb-O 系大気環境用 NO<sub>2</sub> センサ

#### 5.1 はじめに

第 3 章および第 4 章では、排ガス管に直接装着する NO<sub>x</sub> センサについて述べた。一方、排ガス管から大気中へ放出された NO<sub>x</sub> を人体に近づけないことも必要である。その例として、自動車においては、自動車外部の排ガス濃度をモニタしてエアコンディショナーの内外気の切り替えを自動的に行なうシステムが一部の車両に搭載されている。このような用途に対してセンサに要求される性能は、排ガス管に装着するセンサに要求されるものとは異なり、ppm レベルの高い感度と選択性が要求される。また本用途では、センサの動作雰囲気は室温付近であるために、第 3 章および第 4 章で述べたセンサのように 600°C といった高温で動作させる必要はない。

これまでに、WO<sub>3</sub> を用いたセンサを中心に、いくつかの大気環境用 NO<sub>x</sub> センサ<sup>[1-9]</sup> が研究されている。その中では単一金属の酸化物を用いた研究例が多いが、センサ抵抗値、感度および選択性を制御する際に、単一金属の酸化物では作製プロセスを工夫する程度とその自由度には限りがある。

そこで本章では任意に組成を制御できる多元系の金属酸化物に着目した。第 3 章において、Zn-Sn-O 系の材料に Sb を添加するとその抵抗が大きく下がる挙動を見出したことに関連し、Zn-Sn-Sb-O 系のセンサを多元スパッタリングにより作製し、ppm レベルの NO<sub>2</sub> に対する検知特性を調べた結果について述べる。

また、スパッタリングは薄膜作製技術として広く使用されているが、装置が高価であることに加え、製造効率が低いという面がある。数～数十 μm の膜は、スパッタリングや CVD (Chemical Vapor Deposition) 等の真空装置を使わない方法として、スクリーン印刷法やゾルゲル法等の湿式の方法がある。<sup>[10-13]</sup> そこで本章の後半では、同材料系の厚膜センサをスクリーン印刷法により作製することを試みる。

## 5.2 スパッタリング法による薄膜センサ

### 5.2.1 実験

種々の組成の Zn-Sn-Sb-O 薄膜を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に多元スパッタリング法により成膜した。スパッタリングターゲットには、金属の Zn、Sn、Sb を用いて、0.7 Pa の真空度において、20%O<sub>2</sub>/Ar 中で反応性スパッタリングにより酸化物を成膜し、その後空气中 1000℃で 1 時間熱処理した。

そのようにして作製した膜を、EPMAとX線回折により分析した。EPMAによる分析の結果、Zn/Sn は 0 から 4.2、また Sb/(Zn+Sn+Sb)は 0 から 0.7 であることがわかった。また、代表的な試料についての X 線回折による分析結果を Fig. 5.1 に示すが、この結果から ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> のピークが観察された。

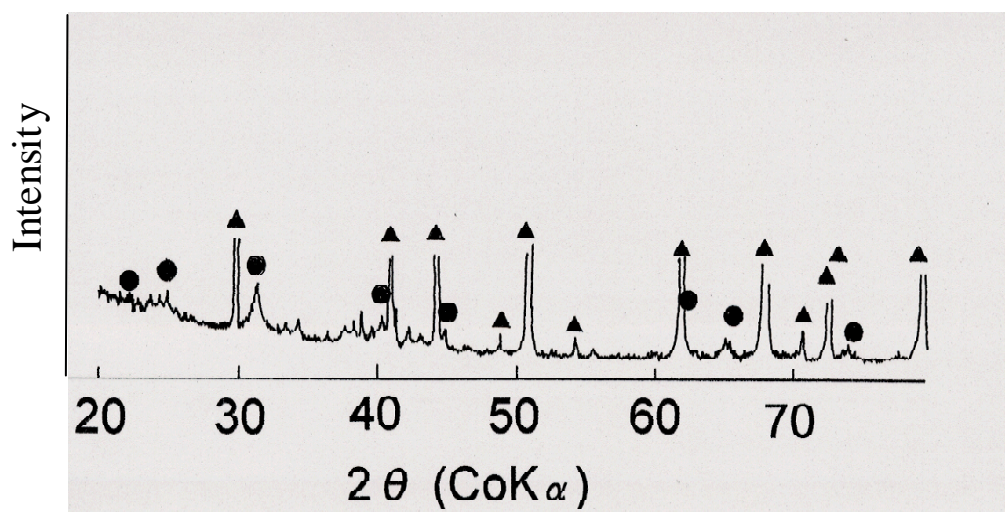


Fig. 5.1 X-ray diffraction profile of Zn-Sn-Sb-O thin film (Zn/Sn=2.3, Sb/(Zn+Sn+Sb)=0.4) ● : ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ▲ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Substrate).

## 第 5 章 Zn-Sn-Sb-O 系大気環境用 NO<sub>2</sub> センサ

次に Fig. 5.2 に作製したセンサの構造を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の大きさは、厚さが 0.6 mm、幅が 3.3 mm で、長さが 16 mm である。この基板の表面には 0.5 μm の厚さの Pt から成る楕型電極を、また裏面には 1.5 μm の厚さの Pt から成るヒータを形成した。これらの Pt 薄膜は、DC スパッタリングにより形成し、パターニングにはステンレス製のマスクを用いた。そして、その表面の楕型電極の上に、上述した 1.0 μm の膜厚の Zn-Sn-Sb-O から成る感ガス膜を成膜した。

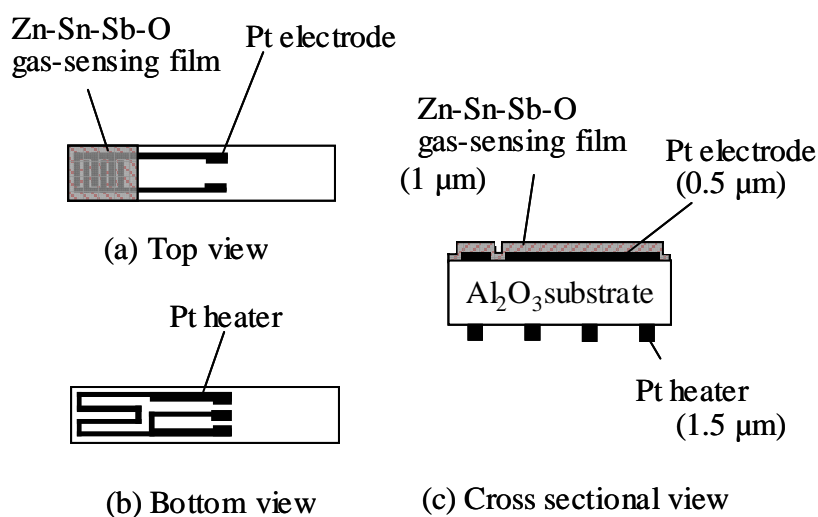


Fig. 5.2 Structure of the sensor.



## 第 5 章 Zn-Sn-Sb-O 系大気環境用 NO<sub>2</sub> センサ

作製したセンサの特性は、ガス流通系を用いて測定した。センサを容積 3400 cm<sup>3</sup> のテフロン製の容器に入れ、5000 cm<sup>3</sup>/min. の流量でガスを流した。そのガス組成は、通常の大気を模擬した組成であり、一定の流量を維持したままで、NO<sub>2</sub> 濃度を 0 から 5 ppm まで変化させた。これらの条件を Table 5.1 に示す。

センサの抵抗は、楕形の電極間に DC 1 V を印加した状態で、その間に流れる電流を測定し、その値から計算によって抵抗を求めた。なおセンサ温度は、前述のセンサ裏面に形成した Pt 薄膜ヒータと制御回路を用いて一定温度に制御し、その温度は 400℃または 600℃とした。

Table 5.1 Condition of the measurement.

Gas	Concentration (ppm)
NO <sub>2</sub>	0~5 ppm
O <sub>2</sub>	20%
H <sub>2</sub> O	1.3% (50% R.H.)
N <sub>2</sub>	Balance
CO	50 ppm
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	50 ppm
Flow rate	5000 cm <sup>3</sup> /min.
Sensor Temp.	400 or 600℃

### 5.2.2 結果および考察

0 および 5 ppm の NO<sub>2</sub> 中で測定したセンサ抵抗を Sb/(Zn+Sn+Sb) に対してプロットした図を Fig. 5.3 および Fig. 5.4 に示す。センサ抵抗は、Sb/(Zn+Sn+Sb) の増加に伴って大幅に減少し、その値が 0.3 から 0.6 の間で、低い抵抗値と、高い NO<sub>2</sub> 感度が得られている。この理由は、Sb の添加に伴い感ガス膜中の電子濃度が高まり、それに伴って NO<sub>2</sub> を化学吸着する作用が高まったものと思われる。Fig. 5.3 と Fig. 5.4 を NO<sub>2</sub> 感度で整理した結果を Fig. 5.5 に示す。ここで、感度(S)とは、0 ppmNO<sub>2</sub> に対するセンサ抵抗 R(0 ppmNO<sub>2</sub>) と、5 ppmNO<sub>2</sub> に対するセンサ抵抗 R(5 ppmNO<sub>2</sub>) を用いて、式(5.1)により計算されたものである。

$$S = R(5 \text{ ppm NO}_2) / R(0 \text{ ppm NO}_2) \quad (5.1)$$

この結果から、高い NO<sub>2</sub> 感度が得られる Sb/(Zn+Sn+Sb) の範囲は、センサ温度が 400°C の場合も 600°C の場合もほぼ同様であることがわかる。

次に、作製したセンサの還元性ガスに対する感度を調べるために、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> および CO ガス中で、センサ抵抗を測定した。なお結果を明確にするために、ガス濃度は NO<sub>2</sub> の場合の 10 倍である 50 ppm とした。その結果を Fig. 5.6 および Fig. 5.7 に示す。これらの結果、いずれのガスに対してもほとんど感度はなく、NO<sub>2</sub> に対する高い選択性があることがわかる。また、Sb/(Zn+Sn+Sb) を変えてもその様子は同様であることがわかる。

続いて、Zn/Sn を変えた場合の NO<sub>2</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> および CO に対する感度を Fig. 5.8 から Fig. 5.10 に示す。これらの結果から、NO<sub>2</sub> 感度は Zn/Sn が変わるとかなり変化し、Zn/Sn=2.3 前後で最大値となるが、一方 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> または CO に対しては、Zn/Sn が 0 から 4 まで変わってもほとんど一定であることがわかった。

これらのことから、NO<sub>2</sub> に対して感度を決めているのは、主として感ガス膜内の電子濃度であり、それは感ガス膜の組成に強く依存していることが考察される。一方、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> や CO に対しては組成が異なっても感度がほとんどない理由は、これらの還元性ガスは感ガス膜に吸着している酸素との反応が起こりにくい、すなわち触媒活性が低いためであるものと思われる。最後に各ガスに対する感度をまとめた図を Fig. 5.11 に示す。

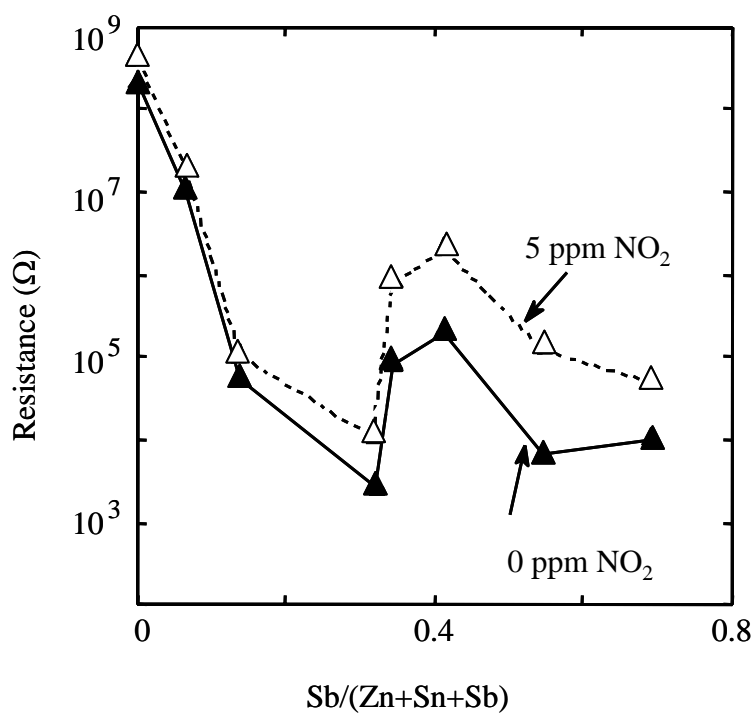


Fig. 5.3 Sensor resistance vs. Sb/(Zn+Sn+Sb) at Zn/Sn=2.3, sensor temperature 400°C.

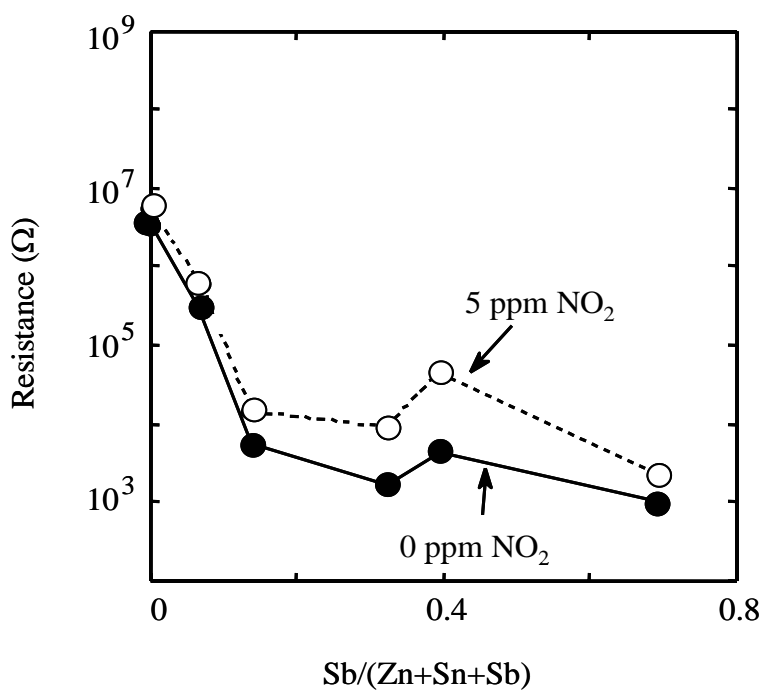


Fig. 5.4 Sensor resistance vs. Sb/(Zn+Sn+Sb) at Zn/Sn=2.3, sensor temperature 600°C.

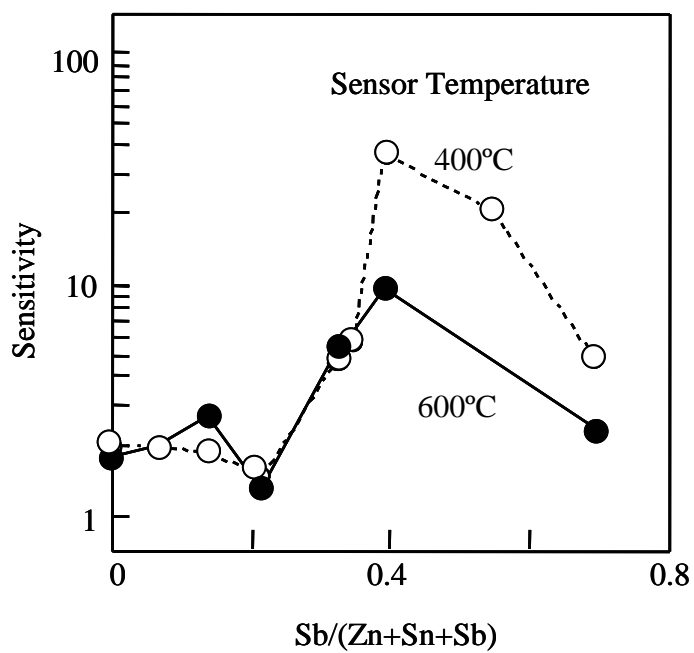


Fig. 5.5 Sensitivity for 5 ppm NO<sub>2</sub> vs. Sb/(Zn+Sn+Sb) at Zn/Sn=2.3.

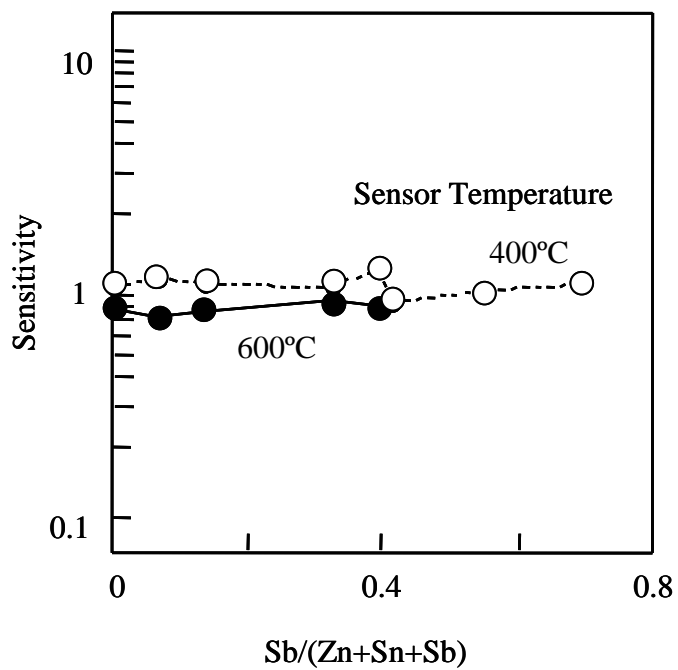


Fig. 5.6 Sensitivity for 50 ppm i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> vs. Sb/(Zn+Sn+Sb) at Zn/Sn=2.3.

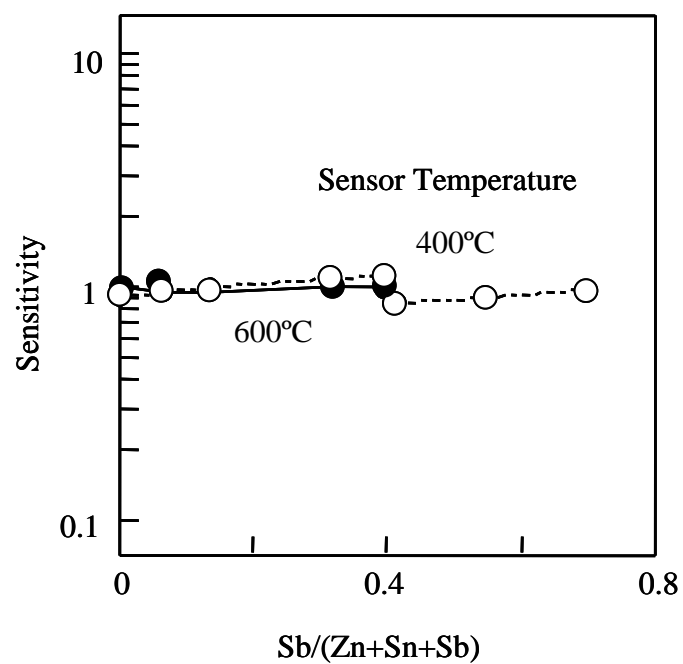


Fig. 5.7 Sensitivity for 50 ppm CO vs. Sb/(Zn+Sn+Sb) at Zn/Sn=2.3.

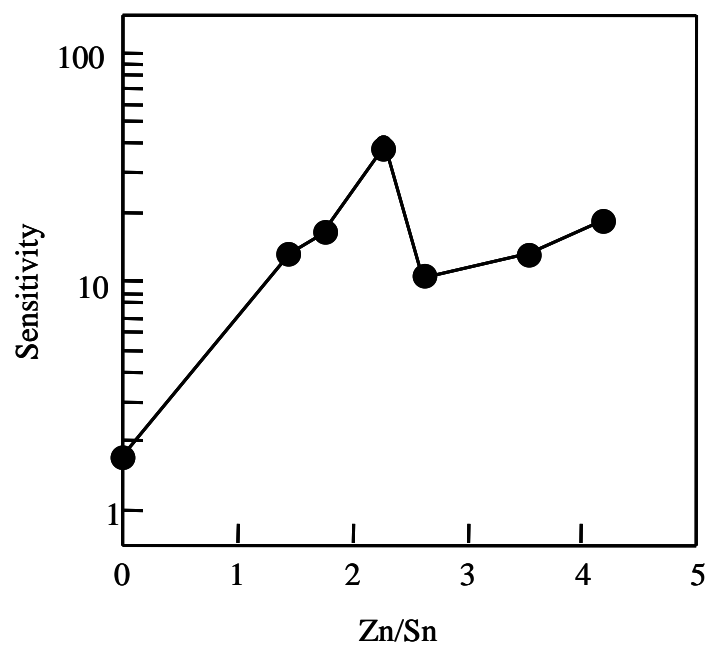


Fig. 5.8 Sensitivity for 5 ppm NO<sub>2</sub> vs. Zn/Sn at Sb/(Zn+Sn+Sb)=0.4, sensor temperature 400°C.

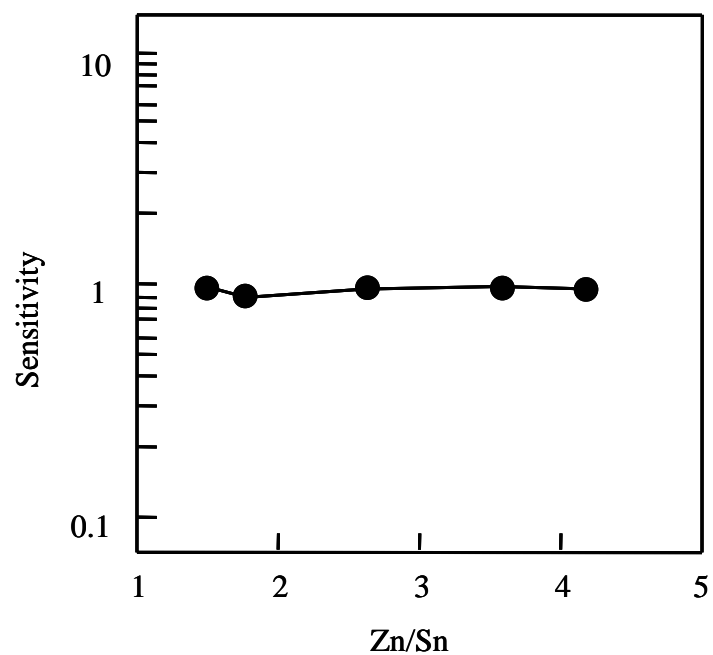


Fig. 5.9 Sensitivity for 50 ppm i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> vs. at Zn/Sn, Sb/(Zn+Sn+Sb)=0.4, sensor temperature 400°C.

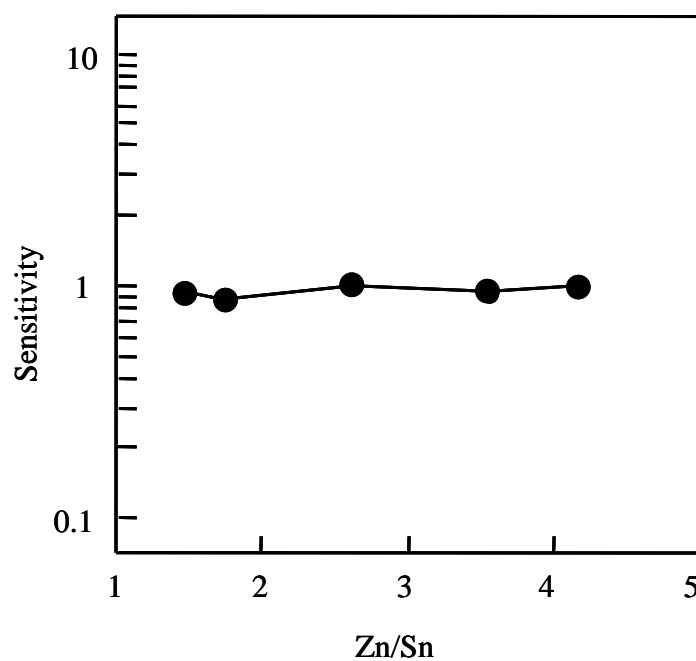


Fig. 5.10 Sensitivity for 50 ppm CO vs. Zn/Sn at Sb/(Zn+Sn+Sb)=0.4, sensor temperature 400°C.

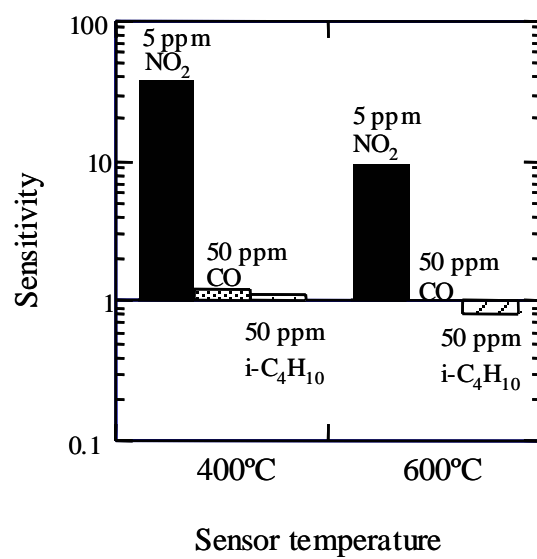


Fig. 5.11 Sensitivity for NO<sub>2</sub>, CO and i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> at Zn/Sn=2.3, Sb/(Zn+Sn+Sb)=0.4, sensor temperature 400 and 600°C.

### 5.3 スクリーン印刷法による厚膜センサ

#### 5.3.1 実験

次に、スパッタリングを用いた方法に替えて、スクリーン印刷法を用いた厚膜センサについて述べる。

スクリーン印刷法では印刷に用いるペースト材料として、所定の組成の粉末を準備する必要がある。ここでは Zn-Sn-Sb-O 系の材料の原料として、市販の ZnO、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。粉末の組成には 5.2 節で述べたようにその抵抗が Sb 量に強く依存することから、Zn/Sn = 2.25 と固定し、Sb/Zn をパラメータとし、その値を 0.5、1.0、2.0 とした。

上記の粉末を秤量し混合した後は、その反応をゆるやかにすることに加え、熱処理用の容器との反応を抑制するために、800、1000、1200℃の 3 段階の熱処理を行った。熱処理を終えた粉末は、ペースト用のバインダと混合し、一般的なスクリーン印刷法により基板上に成膜し、1000℃または 1100℃で焼き付けた。これらの工程を Fig. 5.12 に示す。

このようにして得られた膜を EPMA と XRD にて分析し、その組成を同定した。EPMA による分析では、ビーム径は 0.1 mm とし、1 回の分析当たり 5 点の平均値を算出し、その値を分析値とした。

センサの感ガス膜は、楕形電極上に厚さ約 10 μm 印刷した。電極は Pt 薄膜であり、Fig. 5.13 に示すように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に形成した。なお電極間隔は 0.2 mm とした。また、基板の裏面には、センサを昇温させるためのヒータを形成した。これらの Pt 電極とヒータは DC スパッタリングにより成膜し、パターニングには金属マスクを用いた。なおそれらの膜の厚さはそれぞれ 0.5 μm、1.5 μm とした。



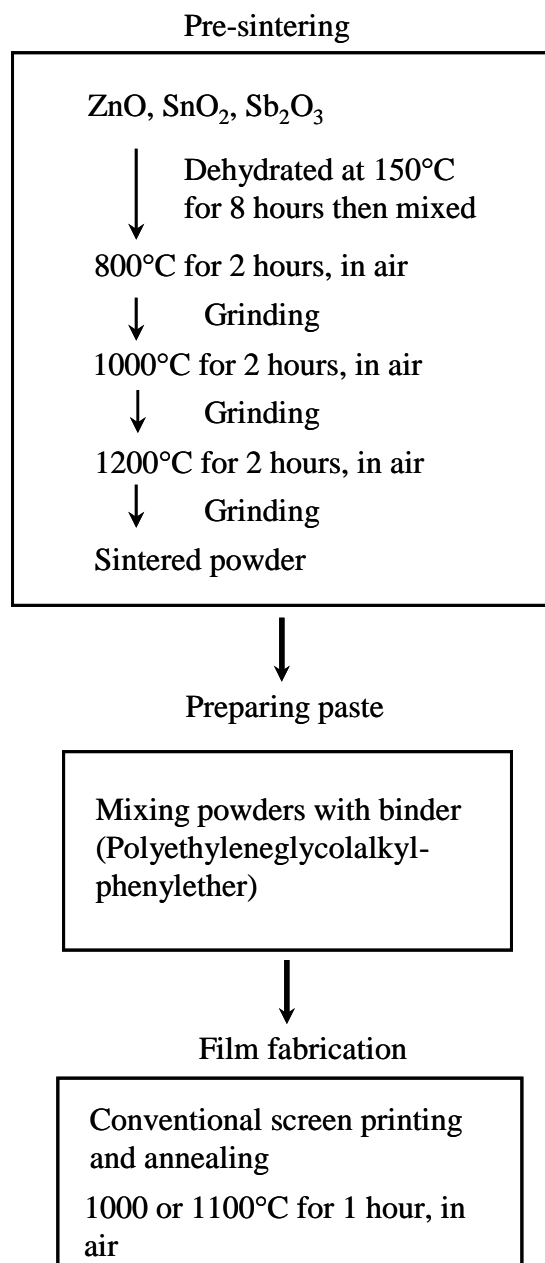


Fig. 5.12 Fabrication process flow of the gas-sensing film.

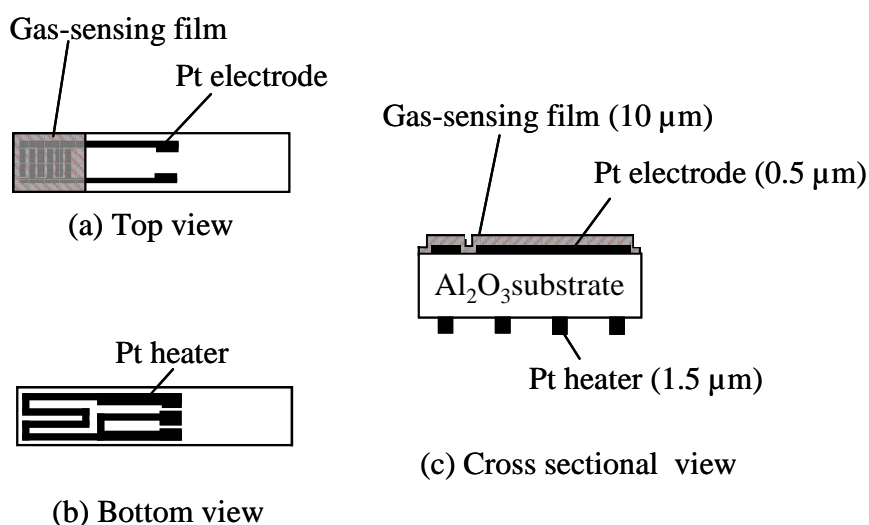


Fig. 5.13 Structure of the fabricated sensor.

The size of the sensor element is 3.3 x 16 x 0.6 mm.

ガス検知特性は、ガス流通系を用いて測定した。ガス組成は、Table 5.2 に示すように、合成空気を基本とし、その中に NO<sub>2</sub> を添加する方法を用いた。作製したセンサは、3400 cm<sup>3</sup> のテフロン製の容器に入れ、そこへ、流量 5000 cm<sup>3</sup>/min. のガスを通過させた。なおガス組成は、マスフローコントローラとコンピュータを用いて制御した。センサ抵抗の測定では、電極間に DC 1 V を印加した時に流れる電流から抵抗を算出した。なお、センサ温度は、センサ裏面の Pt ヒータと専用の電子回路を用いて 400°C に制御した。

ガス検知特性の測定では、センサの NO<sub>2</sub> に対する感度と応答特性を調べることに加え、還元性ガスに対する選択性を調べるために、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> と CO に対する感度を測定し比較した。また、合成空気中で NO<sub>2</sub> に対して最も感度の高かった試料については、一般的な住宅室内 (面積約 20 m<sup>3</sup>) において、灯油燃焼式のヒータと電気式ヒータを on/off させ、灯油燃焼式ヒータから排出される NO<sub>2</sub> の検知可能性を検討した。

Table 5.2 Gas composition at the measurement.

Gas	Concentration
O <sub>2</sub>	20%
NO <sub>2</sub>	0～5 ppm
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0～500 ppm
CO	0～500 ppm
H <sub>2</sub> O	1.3%
N <sub>2</sub>	Balance
Total flow rate	5000 cm <sup>3</sup> /min.
Sensor temperature	400°C

### 5.3.2 結果および考察

混合、熱処理した粉末を EPMA により組成を分析した結果を Table 5.3 に、また X 線回折により結晶を同定した結果を Table 5.4 と Fig. 5.14 に示す。Table 5.4 の結果から、混合した粉末を 800°C で焼成した段階では、いずれの組成においても原料を含み、多種類の酸化物の混合体になっていることがわかる。一方、1000°C および 1200°C と高温における熱処理を行なうと、結晶系が変化していく様子が見られた。なお、熱処理前後の金属元素の比は、Table 5.3 に示すように、いずれの組成の場合もほぼ一致していることを確認した。

作成した膜の主な結晶は、Fig. 5.14 に示すように、Sb/Zn の値に依存し、(1) Sb/Zn = 2.0 の場合は ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、(2) Sb/Zn = 1.0 の場合は ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> と SnO<sub>2</sub> の混合体、また、(3) Sb/Zn = 0.5 の場合は、SnO<sub>2</sub> と unknown A の混合体であると思われる。

Table 5.3 Composition of gas-sensing materials characterized by EPMA.

molar ratio	Preparation by powders (mol%)	Fabricated film (mol%)
Zn : Sn : Sb	Zn : Sn : Sb	Zn : Sn : Sb
2.25 : 1 : 1.12	51.5 : 22.9 : 25.6	51.2 : 22.7 : 26.2
2.25 : 1 : 2.25	40.9 : 18.2 : 40.9	40.2 : 16.8 : 43.0
2.25 : 1 : 4.5	29.0 : 12.9 : 58.1	29.3 : 12.3 : 58.4

Table 5.4 Comprising materials of the gas-sensing powder characterized by X-ray diffraction analysis.

Pre-sintered condition	Zn : Sn : Sb (molar ratio)		
	2.25 : 1 : 1.12	2.25 : 1 : 2.25	2.25 : 1 : 4.5
800°C for 2 hr	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ZnO SnO <sub>2</sub> Zn <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ZnO SnO <sub>2</sub> Zn <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SnO <sub>2</sub> Zn <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
800°C for 2 hr ↓ 1000°C for 2 hr	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SnO <sub>2</sub> Zn <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SnO <sub>2</sub> Zn <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SnO <sub>2</sub>
800°C for 2 hr ↓ 1000°C for 2 hr ↓ 1200°C for 2 hr	SnO <sub>2</sub> unknown A	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SnO <sub>2</sub> unknown A	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

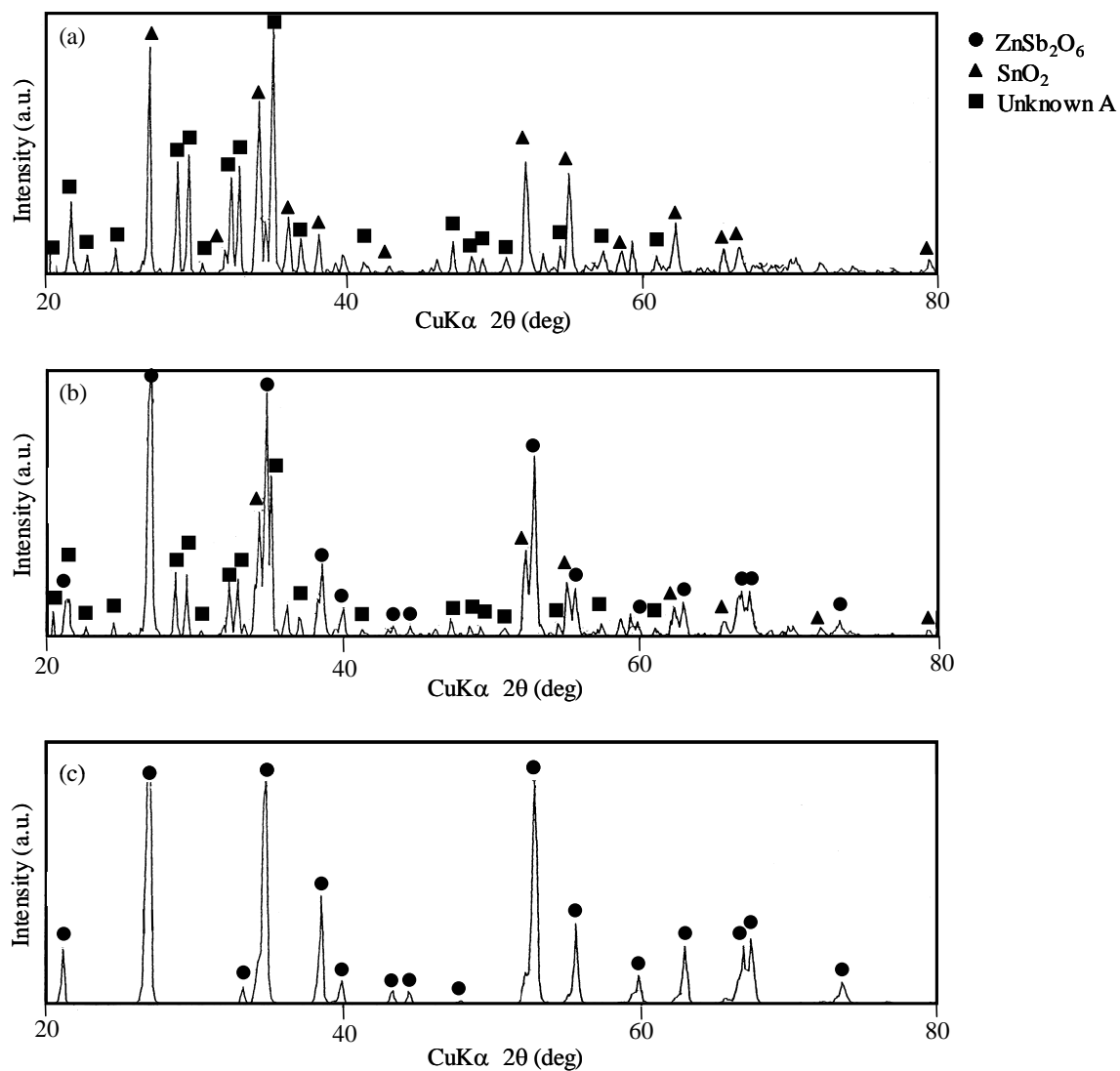


Fig. 5.14 X-ray diffraction profile of the sample powder of gas-sensing material. The sample powder was pre-sintered at 800, 1000 and 1200°C for 2 hours, respectively, and annealed at 1000 °C for 1 hour.

Zn : Sn : Sb = (a) 2.25 : 1 : 1.12, (b) 2.25 : 1 : 2.25, (c) 2.25 : 1 : 4.5

## 第 5 章 Zn-Sn-Sb-O 系大気環境用 NO<sub>2</sub> センサ

次に、センサの NO<sub>2</sub> 検知特性について述べる。合成空気中におけるセンサ抵抗と、NO<sub>2</sub> に対する感度を Fig. 5.15 に示す。この結果から、NO<sub>2</sub> 感度は、Sb/Zn = 0.5 の場合に最大となり、一方、Sb/Zn = 2.0 の場合に最小となることがわかる。そのことと、前述した主な結晶系から、ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> は比較的抵抗が低い上に NO<sub>2</sub> 感度も低く、一方、SnO<sub>2</sub> は、抵抗と NO<sub>2</sub> 感度が共に高いことから、このような NO<sub>2</sub> 検知特性になっているものと思われる。なお、NO<sub>2</sub> 感度は Sb/Zn に依存するが、今回の試験の範囲では、5 ppm の NO<sub>2</sub> に対する感度(抵抗変化比)は 7~30 が得られている。

また、5 ppm の NO<sub>2</sub> に対する応答特性の測定結果を Fig. 5.16 に示す。本センサの応答速度は立ち上がりで 100 秒程度、立ち下がりで 300 秒程度と速くはないが、5 ppm の NO<sub>2</sub> に対して 10 倍以上の抵抗変化と、初期値に対する良好な回復特性が得られていることがわかる。

続いて、還元性ガスに対する選択性を調べた結果を Fig. 5.17 に示す。この結果から、5 ppm の NO<sub>2</sub> に対しては 10 倍以上の感度があるが、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> または CO に対しては、500 ppm の濃度であっても感度はほとんどなく、本センサは極めて良好な NO<sub>2</sub> 選択性を有していることがわかる。

最後に、住宅室内で灯油燃焼式ヒータと電気式ヒータを on/off し、その際のセンサ抵抗の変化を連続測定した結果を Fig. 5.18 に示す。センサ抵抗の変化の幅は小さいが、灯油燃焼式ヒータの on によりセンサ抵抗および室温が増加し、逆に off により両者が減少する様子が見られる。一方、電気式ヒータの場合は、その on/off に伴い室温は変化するものの、センサ抵抗は変わらない様子が見られた。これらの結果から、センサ抵抗の変化は、灯油燃焼式ヒータから排出される低濃度の NO<sub>2</sub> に伴うものと考えられる。なお、Fig. 5.18 の試験の前後では、NO<sub>2</sub> に対するセンサ抵抗の変化を測定し、ほとんど差異が無いことを確認した。

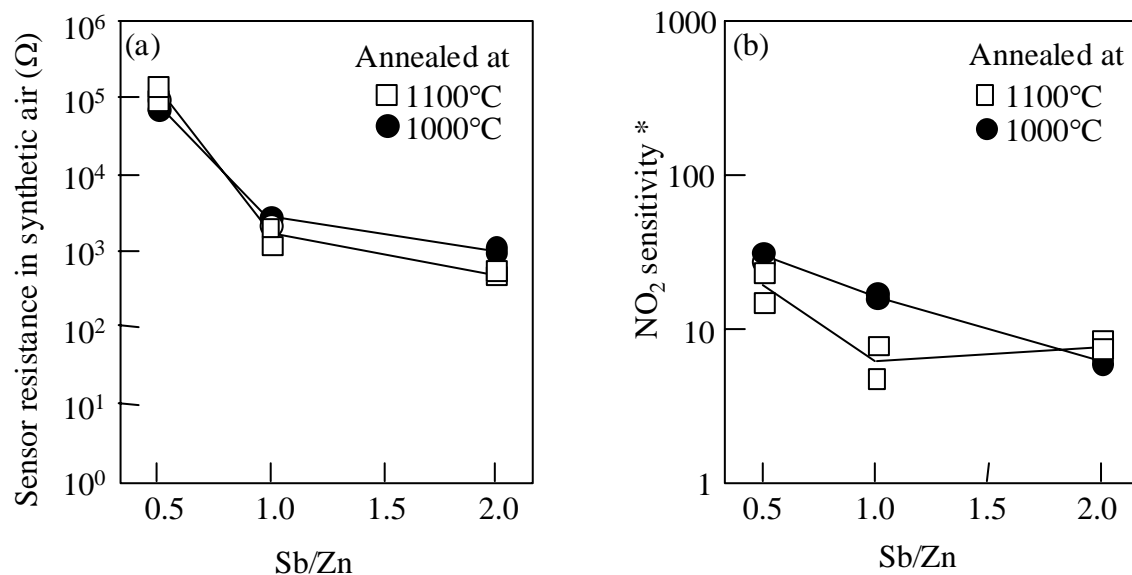


Fig. 5.15 (a) Sensor resistance and (b) NO<sub>2</sub> sensitivity, presented in the synthetic air.

Sensor temperature was kept at 400 °C.

\* NO<sub>2</sub> sensitivity = (Resistance in 5 ppm NO<sub>2</sub>) / (Resistance in 0 ppm NO<sub>2</sub>)

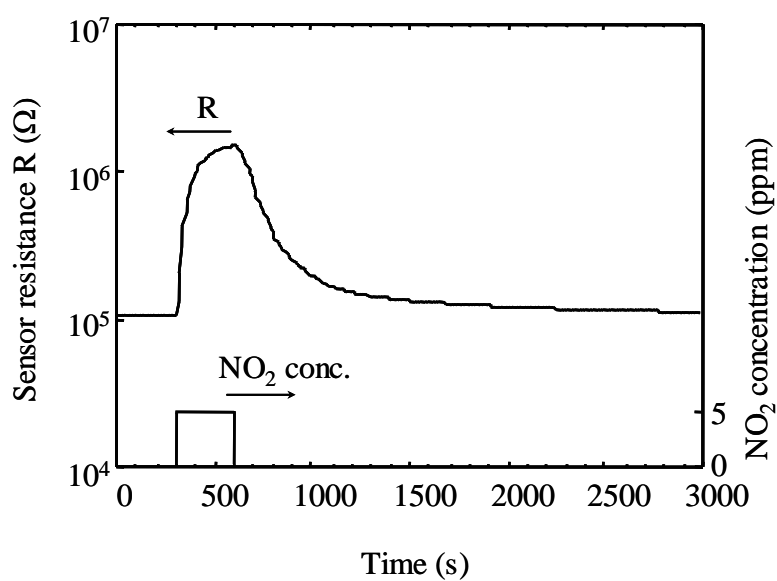


Fig. 5.16 Response of the sensor resistance for 5 ppm NO<sub>2</sub>.

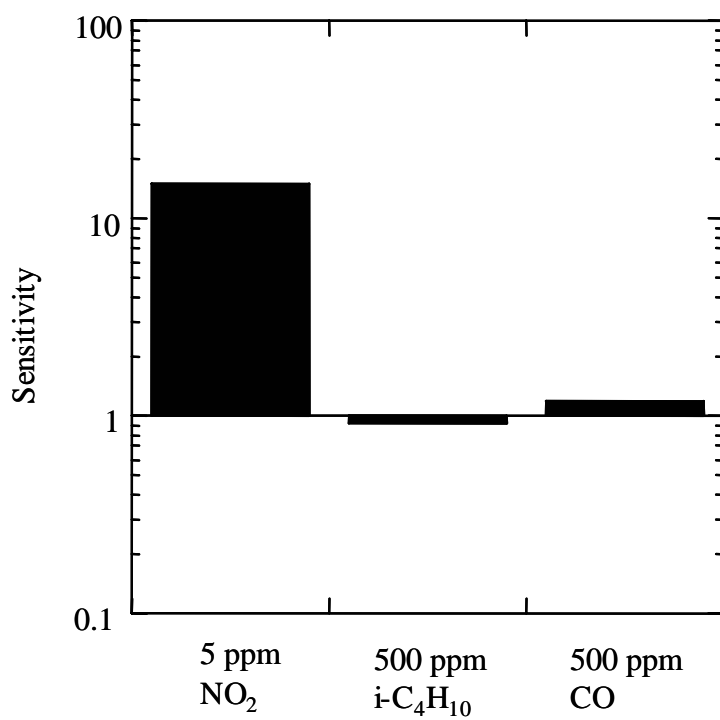


Fig. 5.17 Comparison of sensitivity between NO<sub>2</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and CO.

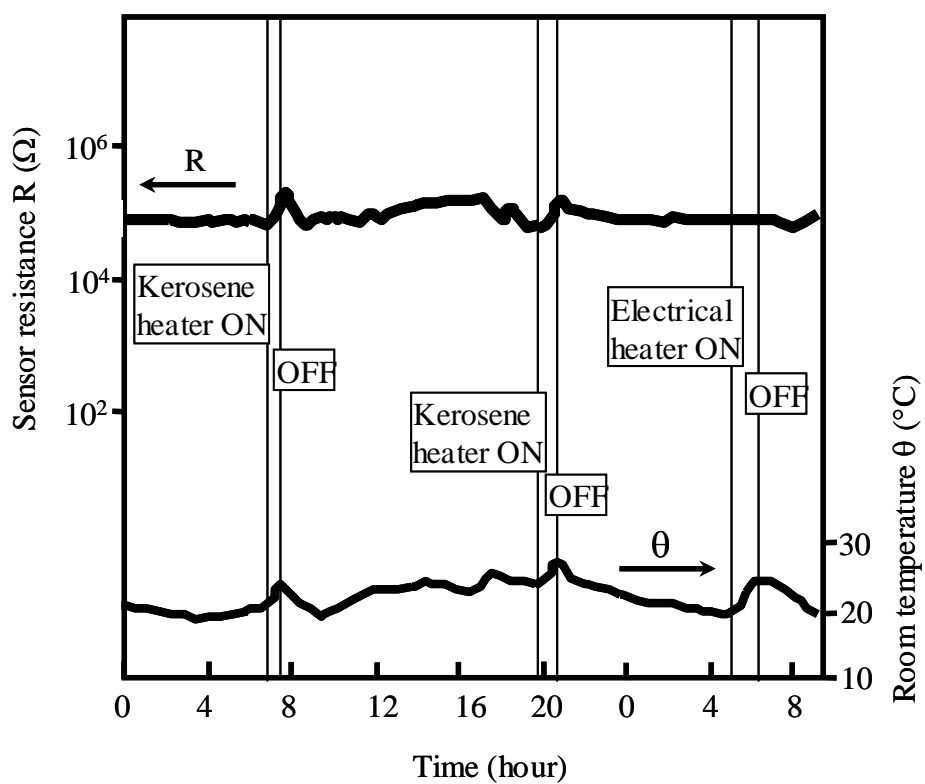


Fig. 5.18 Experimental result in a house room using a kerosene and an electrical heaters.



### 5.4 まとめ

エンジン等の燃焼機器からの NO<sub>2</sub> の排出を現時点では完全になくすことは困難であるために、大気中へ放出された NO<sub>2</sub> をできる限り人に近づけないためのセンサも必要である。その用途では、耐熱性や応答性よりも、むしろ ppm レベルの低濃度領域での高い感度が必要である。本章では、組成を調整することによって感度やセンサ抵抗を制御できる点で多元系の材料に着目し、はじめに多元スパッタリング法を用いて Zn-Sn-Sb-O 系の薄膜を用いたセンサを作製し、400℃および 600℃において、その特性を調べた。その結果、感ガス膜は主として ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> からなるものであり、Sb/(Zn+Sn+Sb) = 0.3~0.6、また Zn/Sn = 2.3 において、NO<sub>2</sub> 感度が最大となることがわかった。続いて選択性について調べた結果、50 ppm の i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> と 50 ppm の CO に対しては、いずれの組成のセンサもほとんど感度は無く、試作したセンサは NO<sub>2</sub> に対して高い選択性を有することがわかった。

次に低コストな製造方法に着目し、スパッタリング法による薄膜センサに替えて、スクリーン印刷法による Zn-Sn-Sb-O 厚膜センサを作製した。その結果、原料の組成によって感ガス膜の主な結晶系が変化し、センサ抵抗や NO<sub>2</sub> 検知特性が異なることがわかった。なお試作したセンサは、5 ppm の NO<sub>2</sub> に対して 7 倍以上と高い NO<sub>2</sub> 感度が得られたことに加え、NO<sub>2</sub> の濃度変化に対して良好な回復特性を示した。さらに i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> および CO には感度が低く、良好な NO<sub>2</sub> 選択性を有することがわかった。また、住宅室内において灯油燃焼式ヒータと電気式ヒータを用いて試験を行った結果、灯油燃焼式ヒータから排出される低濃度の NO<sub>2</sub> を検知できる可能性が得られた。

本章では、Zn-Sn-Sb-O 系の新しい材料を用いたセンサが、ppm レベルの NO<sub>2</sub> に高い感度を有することを見出した。また本センサは、優れた応答特性や選択性を有することがわかった。さらに、センサの作製方法もスパッタリング法だけでなく、酸化物粉末を原料とするスクリーン印刷法も可能であることを示した。

以上のように第 3 章から第 5 章では主としてセンサ材料に関する研究結果について述べてきたが、選択性の改善等、センサ材料の工夫だけでは限界がある。そこで次の第 6 章で

はセンサの高機能化について述べる。

### 5.5 参考文献

- [1] L. E. Depero, et. el., Sensors and Actuators B, 35-36 (1996) 381.
- [2] P. Nelli, et. al., Sensors and Actuators B, 31 (1996) 89.
- [3] H. T. Sun, et. al., Thin Solid Films, 287 (1996) 258.
- [4] C. Cantalini, et. al., Sensors and Actuators B, 31 (1996) 81.
- [5] T. Inoue, et. al., Sensors and Actuators B, 25 (1995) 388.
- [6] L. Lozzi, et. al., Thin Solid Films, 391 (2001) 224.
- [7] C. Cantalini, et. al., Sensors and Actuators B, 35-36 (1996) 112.
- [8] C. Cantalini, et. al., Sensors and Actuators B, 31 (1996) 81.
- [9] G. Faglia, et. al., Sensors and Materials 8-4 (1996) 239.
- [10] Y. G. Choi, et. al., Sensors and Actuators B, 95, (2003) 258.
- [11] W. NohEffects, et. al., Solid State Ionics, 152-153 (2002) 827.
- [12] V. Guidi, et. al., Sensors and Actuators B, 84 (2002) 72.
- [13] J. L. Solis, et. al., Thin Solid Films, 391 (2001) 255.

### 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

#### 6.1 はじめに

第 3 章から第 5 章では、主に NO<sub>2</sub>を検知するセンサ材料やその挙動について研究した結果について述べた。ガスセンサの性能指標である、感度、選択性、および耐熱性等を高めるために、センサ材料について工夫することは重要であるが、一方、それだけでは限界もある。そこで本章では、センサ単体に機能を付加し、系統的に高機能化する方法について述べる。

一般に抵抗変化型ガスセンサを使用する場合、センサは一定の温度で動作させ、センサ抵抗値からガス濃度を推定する方法が用いられている。ところで、このセンサは材料として用いている酸化物半導体が温度依存性を持っていることに加え、化学吸着現象を利用しているため、動作温度が変わるとガスに対する検知特性が異なるだけでなく、その温度が時間と共に変化した時に特異的な挙動を示す可能性があり、その挙動を利用してガス濃度を検知できる可能性もある。

これまで、抵抗変化型の炭化水素センサについては、一定の条件でセンサ温度を時間と共に変化させた時の波形からガス濃度を求める研究がなされてきたが<sup>[1-7]</sup>、NO<sub>2</sub> 検知特性について、この考えは知られていない。そこで本章では、SnO<sub>2</sub>を用いた抵抗変化型 NO<sub>2</sub> センサに対して、センサ温度を過渡的に変化させた場合の挙動から NO<sub>2</sub> 濃度を同定する方法の可能性について述べる。

また他の検出方法として、複数のセンサと信号処理を組合せ、ガス選択性を高める研究<sup>[8-11]</sup>が行われているが、その多くは同一原理の異なる種類の材料から成る複数のセンサを組み合わせる方法である。その際、センサ材料やセンサ温度による各ガスに対する感度の違いを利用しているが、同一原理に基づく同種類のセンサの複合体であるために、根本的な解決に至っていない。

本章では、NO<sub>2</sub> が酸化性ガスであることに対して酸化性ガスと還元性ガスが共存している

## 第6章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

雰囲気でも原理的に還元性ガスのみを検知できる接触燃焼型炭化水素センサ<sup>[12-14]</sup>に着目した。そして、このセンサからの信号を抵抗変化型センサと組合せ、信号処理することによって還元性ガス濃度の影響を取り除き、酸化性ガスである NO<sub>2</sub> 濃度のみを検知する新しい方法について述べる。

### 6.2 センサの過渡温度特性を用いた高機能化

#### 6.2.1 方法

作製したセンサの構造を Fig. 6.1 に示す。本実験に用いたセンサはスクリーン印刷法により作製した SnO<sub>2</sub> の厚膜センサである。その SnO<sub>2</sub> 膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の上に Pt 電極を形成しておき、その上面に約 10  $\mu\text{m}$  成膜した。なお Pt 電極は楕形の形状で、電極間隔は 0.2 mm、電極幅は 2 mm とした。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の下面にはセンサを加熱するための Pt ヒータを形成した。

それらの Pt 電極と Pt ヒータの厚さは、それぞれ 0.5  $\mu\text{m}$  と 2  $\mu\text{m}$  であり、DC スパッタリングにより形成した。なお、パターニングには金属マスクを用いた。成膜後にセンサは、1000°C で 30 分間空気中において熱処理した。

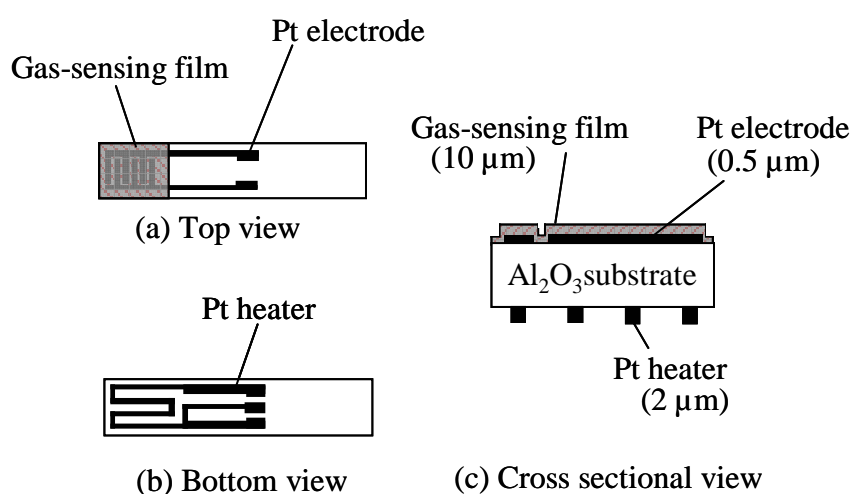


Fig. 6.1 Structure of the sensor.

## 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

センサの特性測定は、大気を模擬し、20%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>のガス中に数 ppm の NO<sub>2</sub>を添加して測定した。測定に使用したガス組成を Table 6.1 に示す。なお、各ガスの濃度はマスフローコントローラによって制御し、NO<sub>2</sub>濃度が変わっても全ガス流量は一定になるように制御した。

また、センサの温度は Fig. 6.2 に示すように、センサ裏面の Pt ヒータと電子回路により制御した。ここでセンサの温度の検知は、Pt ヒータの抵抗を測定し、その抵抗温度係数を用いて温度に換算した。Fig. 6.2 中の B 端子は温度検知のための電圧測定端子であり、この出力を用いてリード部分の抵抗をキャンセルし、センサ裏面の先端の加熱部分だけの抵抗を検知することができるようになっている。なお、センサの温度は変化させた後、約 3 秒で設定温度に到達するように回路定数を設定した。

この回路を用いて、センサ温度を 100～400℃まで 100℃ステップで変化させた。なお、各温度では 2 分間一定の温度を維持した。また、比較のために第 5 章で述べた ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を用いたセンサを準備し、同様に測定した。センサの抵抗は、センサ上面の電極間に DC 1 V を印加し、その時の電流から抵抗に換算した。

Table 6.1 Condition of the measurement.

Gas	Concentration
NO <sub>2</sub>	0 – 5 ppm
N <sub>2</sub>	Balance
O <sub>2</sub>	20%
H <sub>2</sub> O	1.3%
Total flow rate	5000 cm <sup>3</sup> /min.
Gas temperature	Room temperature

## 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

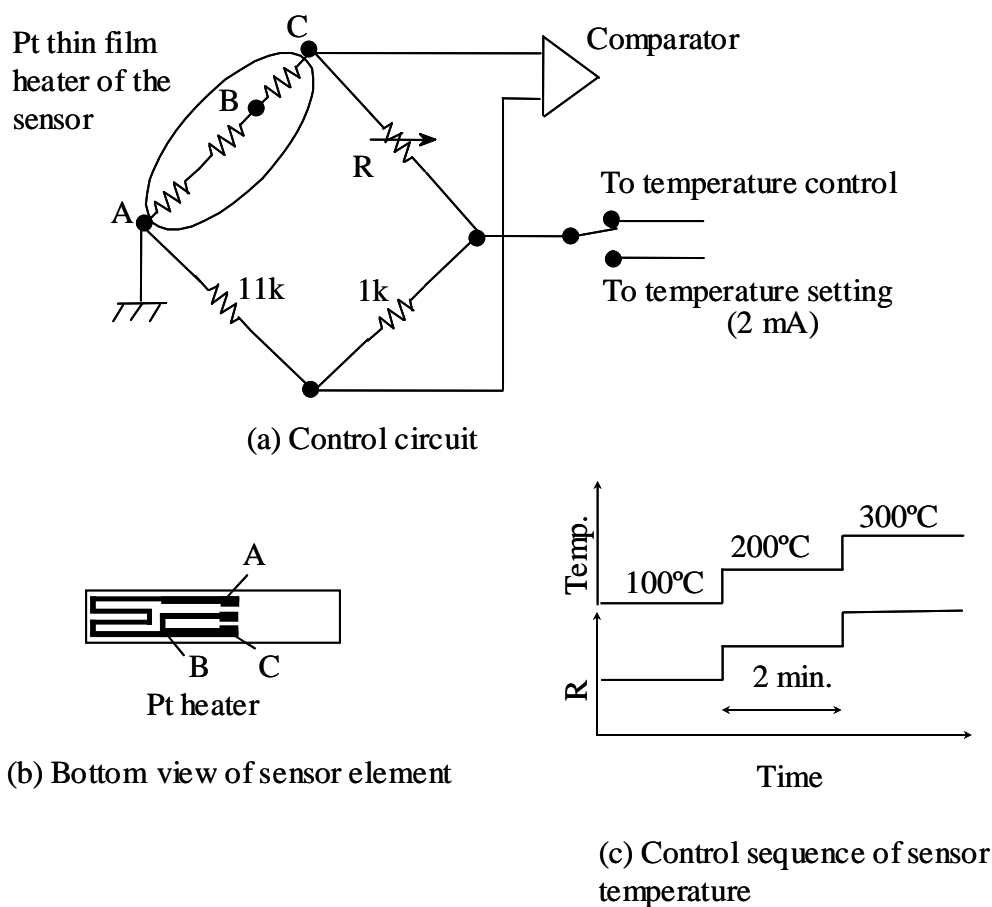


Fig. 6.2 Electronic circuit of the sensor with a temperature control.

またガス検知材料の NO<sub>2</sub> 吸着・脱離特性を調べるために、第 4 章と同様にガス流通系にて TPD 測定を行った。試料には感ガス膜の作製に用いたものと同じ一定量の粉末状の材料を石英管に入れ、それを電気炉内にセットした。はじめに室温において 1000 ppmNO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> に 10 分間暴露させ、その後、NO<sub>2</sub> ガスを切って N<sub>2</sub> のみとしてから、プログラム温度調節器を用いて 800°C まで 10°C/min. のレートで昇温させた。脱離した NO<sub>x</sub> 濃度は、化学発光法の NO<sub>x</sub> 分析計を用いて連続測定した。なお、NO<sub>2</sub> は高温では NO 側に平衡が移るために、測定された NO<sub>x</sub> 濃度は、NO と NO<sub>2</sub> の和である。

### 6.2.2 結果および考察

SnO<sub>2</sub>を用いたセンサの過渡温度変化に伴う抵抗応答を Fig. 6.3 および Fig. 6.4 に示す。センサ抵抗は、温度の増加と共に減少し、NO<sub>2</sub> の共存により増加する。Fig. 6.3 に見られるように、ピークを持つ応答特性が 200℃と 300℃の間で見られ、また、そのピークを持つ応答は繰り返し再現していることがわかる。また、このピークを持つ応答は Fig. 6.4(a)に示すように、1 ppm と 5 ppm の NO<sub>2</sub> 中においては見られるが、一方、0 ppm の NO<sub>2</sub> の場合には見られない。これらの結果から、このピークを持つ応答は、SnO<sub>2</sub> センサと NO<sub>2</sub> との間で起こる相互作用であることが考察される。

次に比較用のセンサとして、第 5 章で述べた ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を用いたセンサの測定結果を Fig. 6.4(b)に示す。センサ抵抗は、温度の増加と共に減少し、また、NO<sub>2</sub> の共存により増加している。この挙動は、SnO<sub>2</sub> を用いたセンサの挙動と同様であるが、温度変化に伴うピークを持つ応答は、全く見られない。

これらのピークを持つ挙動を整理するために、SnO<sub>2</sub> と ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> センサについて、時間の関数としての抵抗差( $R_t$ )を式(6.1)により定義し計算した。その結果を Fig. 6.5 に示す。

$$R_t = \log(R_{40}) - \log(R_{10}) \quad (6.1)$$

ここで、 $R_{40}$  と  $R_{10}$  は、それぞれ、センサ温度が変わった時の時間を  $t = 0$  と定義した時の、 $t = 40$  秒におけるセンサ抵抗、 $t = 10$  秒におけるセンサ抵抗である。なお前述したように、センサ抵抗は制御回路の時定数により温度変化の設定を変えてから 3 秒以内に変化が収束しているため、 $t = 10$  秒において、センサはすでに一定の温度になっている。

その結果、Fig. 6.5(a)に示すように、SnO<sub>2</sub>を用いたセンサでは、200℃と 300℃の間で NO<sub>2</sub> 濃度と  $R_t$  との間で高い相関を示した。しかし、それ以外の温度では相関は見られなかった。また比較用の ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を用いたセンサでは、Fig. 6.5(b)に示すように、全ての温度で相関が見られなかった。なお、Fig. 6.6 に複数の実験結果の平均値と標準偏差を示すが、この結果

## 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

から SnO<sub>2</sub>を用いたセンサでは、200℃と 300℃との範囲で、NO<sub>2</sub> 濃度と  $R_t$  との間に見られる相関は有意であることがわかる。

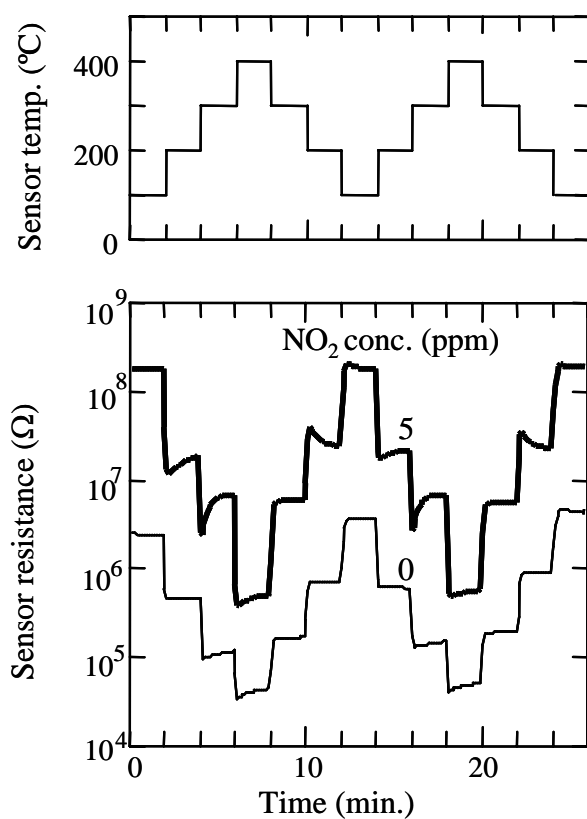


Fig. 6.3 Transient resistance characteristics of SnO<sub>2</sub> sensor in NO<sub>2</sub>.



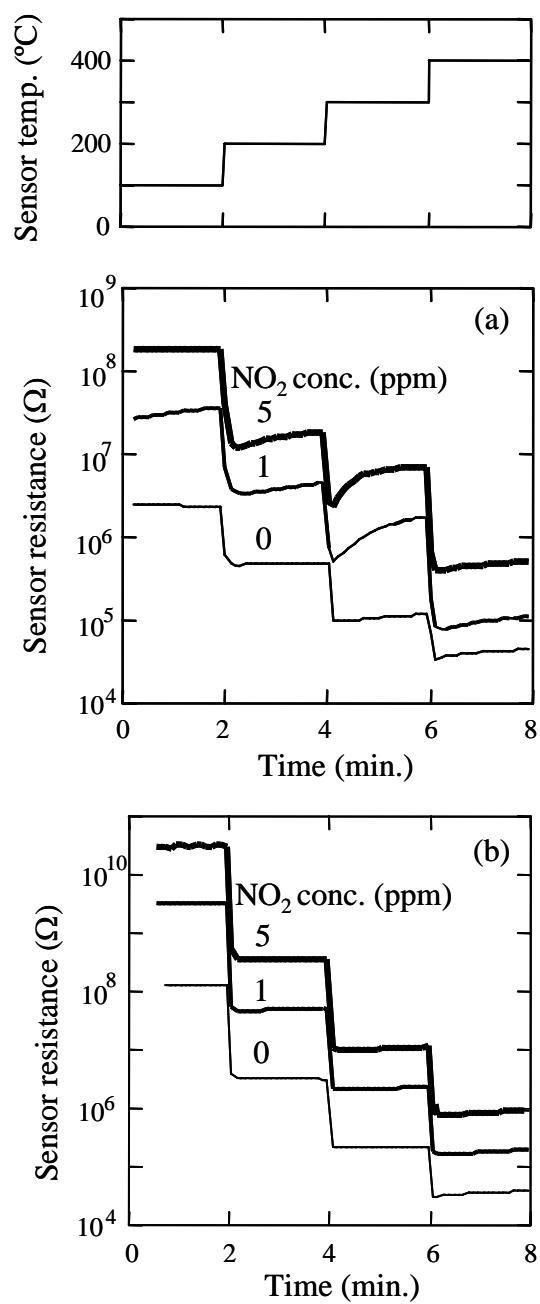


Fig. 6.4  $\text{NO}_2$  concentration dependency of transient resistance characteristics of (a)  $\text{SnO}_2$  (b)  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  sensor.

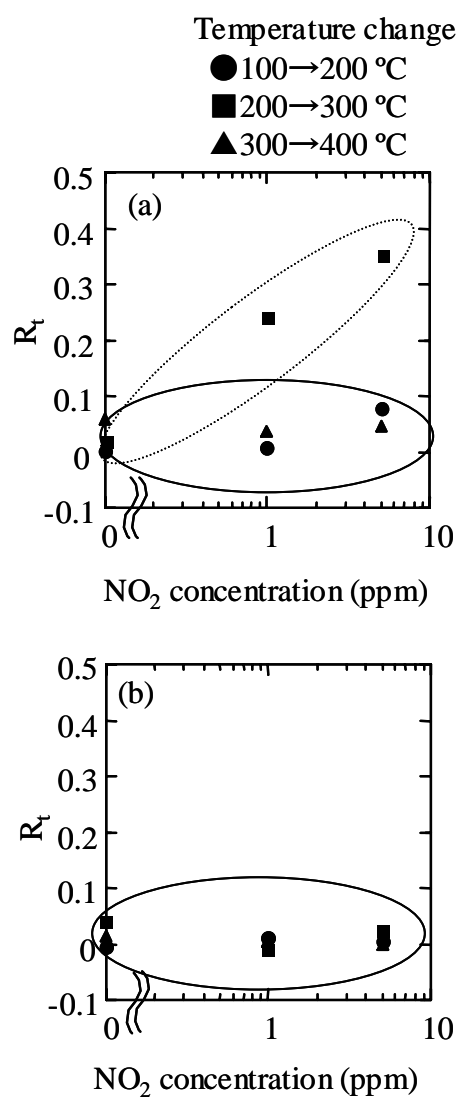


Fig. 6.5 Summary of resistance responses of (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  sensor.

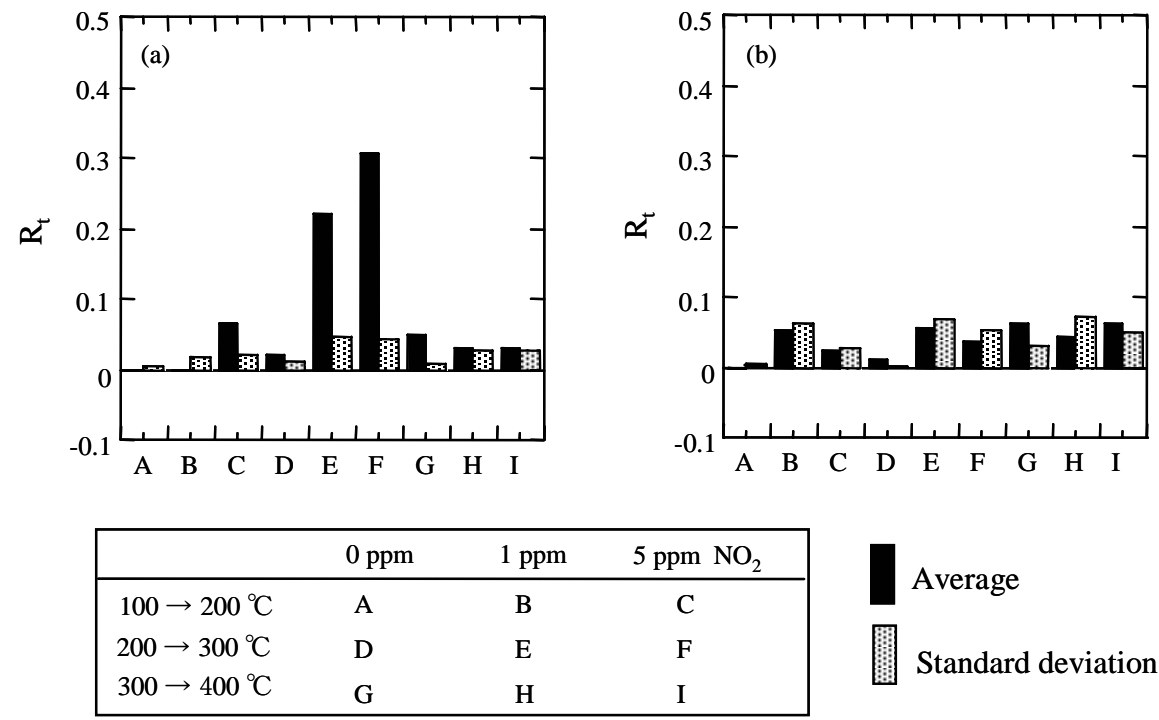


Fig.6.6 Average and standard deviation of  $R_t$  for (a) SnO<sub>2</sub> and (b) ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sensor.

ここで、考察を深めるために過渡温度変化時の特異波形に関する実験式化を試みる。これまでの測定の結果、センサ材料、温度範囲およびNO<sub>2</sub>濃度の3つの要因によって特異波形が決まることが考えられる。また特異波形は一定の時定数後に飽和することから化学平衡によって飽和するものと見なすことができる。そこで、温度がステップ的に上昇する時の過渡温度変化時の抵抗  $R(t)$ は、

$$R(t) = R_0 - (R_0 - R_1) - R_p(t) \quad (6.2)$$

また、

$$R_p(t) = \alpha \cdot f(T) \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot \exp(-t/\tau) \quad (6.3)$$

と表すことができる。

ここで、 $R_0$  は過渡温度変化前のセンサ抵抗、 $R_1$  は過渡温度変化後のセンサ抵抗、 $\alpha$  はセン

## 第6章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

サ材料で決まる係数、 $f(T)$ は温度範囲で決まる関数、 $C_{\text{NO}_2}$ は NO<sub>2</sub> 濃度、 $\tau$  は化学平衡に達するまでの時定数である。

また TPD 法による測定の結果、Fig. 6.7 に示すように、SnO<sub>2</sub>から脱離した NO<sub>x</sub> は、2 つのピークを持つ様子が観測され、また、その濃度は ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> によるものに比べ、大幅に高かった。しかしながら、TPD の放出ピークとなる温度と、前述した  $R_t$  が高くなる温度ピークは異なっている。この違いの理由は明らかでないが、理由の一つとして、温度変化率が TPD 法では 10°C/min. と小さいが、一方、 $R_t$  は 2000°C/min. (33°C/s) と極めて大きいことが推測される。一層の研究が必要であるが、SnO<sub>2</sub> を用いたセンサがピークを持つ応答を示す理由は、そのセンサ材料の NO<sub>2</sub> 脱離特性と何らかの関連があるものと思われる。

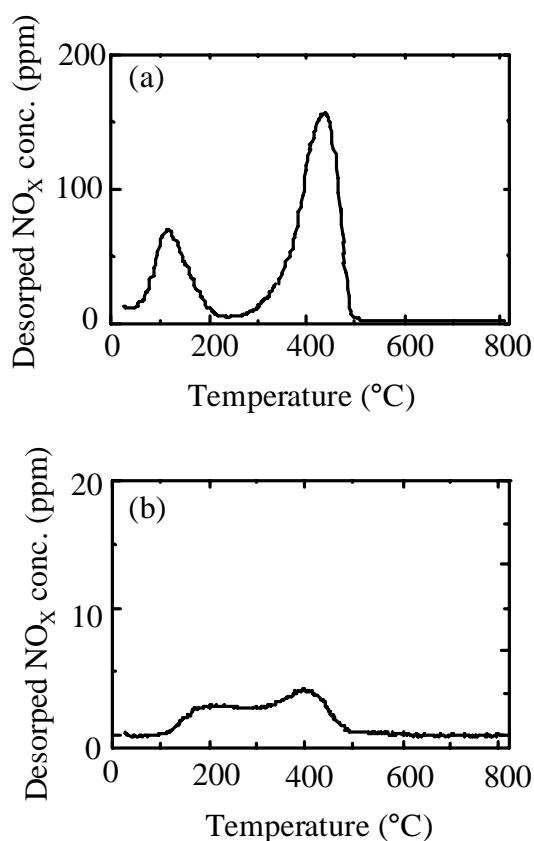


Fig. 6.7 NO<sub>2</sub> desorption characteristics by temperature-programmed desorption measurement related to (a) SnO<sub>2</sub> (b) ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

## 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

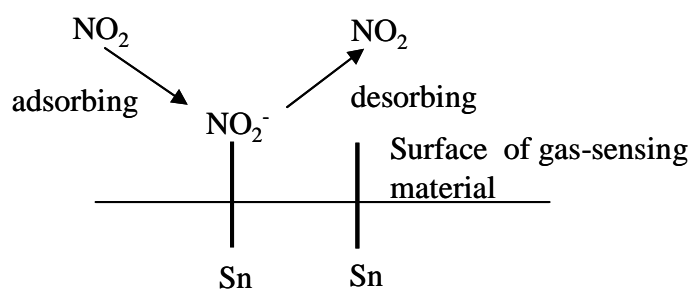
以上の結果に基づき、過渡温度変化時に特異的な抵抗波形が見られる機構について考察する。

特異波形が見られるのは、式(6.3)でまとめたように、センサ材料、温度範囲、NO<sub>2</sub>の共存がパラメータである。抵抗変化型ガスセンサは、第 2 章で述べたように、センサ表面へのガスの吸着・脱離の平衡に基づくものであり、常に一定量の吸着と脱離が生じているために、ガス濃度の変化に対してセンサ抵抗の変化が一定の応答時間で起こる。一般的に、ガス濃度が高くなる時にはその平衡がガス吸着側へ、一方ガス濃度が低くなる時には平衡が脱離側へ移動するものと考えられる。

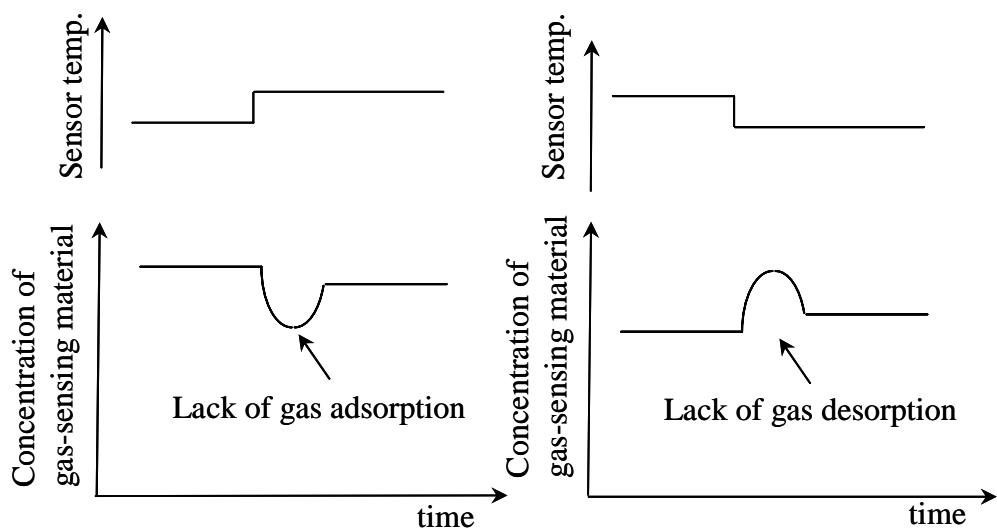
ところで本章で述べた実験のように、一定のガス濃度下でセンサ温度だけが変化した場合も、吸着・脱離の平衡状態が変わることが想定される。Fig. 6.7 に示したように、本実験で用いたセンサ材料は温度が高くなると脱離が多くなり、センサ表面に吸着している NO<sub>2</sub> 濃度が減少することが考えられる。しかし、同時に新しい温度における吸着も生じるために、吸着・脱離がほぼ同時的に起こることになる。

ここで吸着と脱離の時定数が異なると、Fig. 6.8 に示すように一定の時間だけ平衡がずれて、センサ表面に吸着している NO<sub>2</sub> 濃度が特異的な波形になっていることが推定される。すなわち、センサ温度が高くなる場合はガスの脱離が顕著になって吸着が間に合わない状態、一方センサ温度が低くなる場合には、ガスの吸着が顕著になって脱離が間に合わない状態であるものと思われる。センサ材料や温度条件によって、特異波形が見られない場合があるのは、センサ材料の吸着・脱離量が小さいためにセンサ温度が変化した後、速やかに平衡しているものと思われる。

なお、センサ自体および測定計の  $R(\text{抵抗}) \times C(\text{容量})$  の時定数に関しては、センサ自体の  $R$  は  $10^4 \sim 10^8 \ \Omega$ 、 $C$  については比誘電率が明確でないが 100 と高く見積もっても  $10^{-15} \text{ F}$  であり、また測定計の  $R$  は  $100 \ \Omega$  以下、 $C$  は  $30 \text{ pF}$  以下であることから、最大で見積もっても  $10^{-3}$  秒程度と小さく、本実験で観察された特異波形への影響は極めて小さいものと思われる。



(a) Adsorbing and desorbing on the gas-sensing material



(b) Increasing sensor temperature

(c) Decreasing sensor temperature

Fig. 6.8 adsorption-desorption of the surface of the gas sensing material depending on temperature change.

## 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

### 6.3 接触燃焼型センサとの組合せによる高機能化

次に複数のセンサを用いて NO<sub>2</sub> センサの選択性を高める方法について述べる。

#### 6.3.1 方法

NO<sub>2</sub> を検知する抵抗変化型センサには、市販のセンサ(フィガロ技研 TGS 823)を用いた。このセンサは SnO<sub>2</sub> の焼結体を用いたものである。センサの抵抗は、直列に接続した抵抗の両端の電圧を測定し計算により求めた。なお、センサのヒータには DC 5 V を印加し、センサは 300°C 前後となっている。

一方、接触燃焼型の炭化水素センサには市販のセンサ(新コスモス電機 327)を用いた。このセンサは、触媒を担持させた Pt 線からなるものであり、ガス検知部の電圧をセンサ出力として用いた。これらの構成を、Fig. 6.9 に示す。この中で、上側に示す抵抗変化型センサは、NO<sub>2</sub> の濃度に関する情報に加えて、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 等の還元性ガスの濃度に関する情報が含まれている。一方、下側に示す接触燃焼型のセンサは、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 等の還元性ガスに関しては、雰囲気中の O<sub>2</sub> と燃焼するためにその濃度情報を含むが、NO<sub>2</sub> に関しては酸化性ガスであるために雰囲気中の O<sub>2</sub> とは反応せず、NO<sub>2</sub> の濃度に関する情報は含まない。そこで、上側のセンサ出力から下側のセンサ出力を除去することにより、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 等還元性ガスの濃度に関する情報を相殺し、NO<sub>2</sub> の濃度に関する情報のみを取り出すことが可能となる。

ガス検知特性は、ガス流通系を用いて測定した。2 個のセンサを入れた容器の内容積は 3400 cm<sup>3</sup> であり、全流量 5000 cm<sup>3</sup>/min. でガスを流した。測定に用いたガス組成を、Table 6.2 に示す。NO<sub>2</sub> と i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の濃度は、全流量を一定にしたまま、それぞれ 0 から 300 ppm、0 から 500 ppm まで変化させた。なお本測定において炭化水素の代表として i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> を選んだ理由は、比較的化学反応性が高く、選択性の阻害要因になりやすいこと、また室温でかつ大気圧の条件では気体であり、流量制御が容易であるためである。

本センサシステムにおける信号処理は、接触燃焼型の炭化水素センサの出力を用いて、抵抗変化型 NO<sub>2</sub> センサの出力を補正する方法を用いた。つまり、接触燃焼型センサで炭化水素が検知されない時には抵抗変化型センサの出力がそのまま全体の出力となる。一方、

## 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

接触燃焼型センサで炭化水素が検知された場合には、その出力に応じて抵抗変化型センサの出力を補正する。つまり接触燃焼型センサは炭化水素に関する信号だけを出し、抵抗変化型センサは NO<sub>2</sub> と炭化水素の両方の信号を出力する。そこで両者の差をとれば、NO<sub>2</sub> のみの信号が得られるという処理である。

その具体的な信号処理のフローを Fig. 6.10 に示す。まず、それぞれのセンサの出力は A/D コンバータにより数値化される。次に、0 ppm i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の時に対する接触燃焼型センサの出力偏差( $\Delta V$ )を計算する。そして、その  $\Delta V$  を用いて抵抗変化型センサの出力を補正する。このようにして、最終的な出力は、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の濃度に依存せず、NO<sub>2</sub> 濃度にのみに依存したものが得られる。

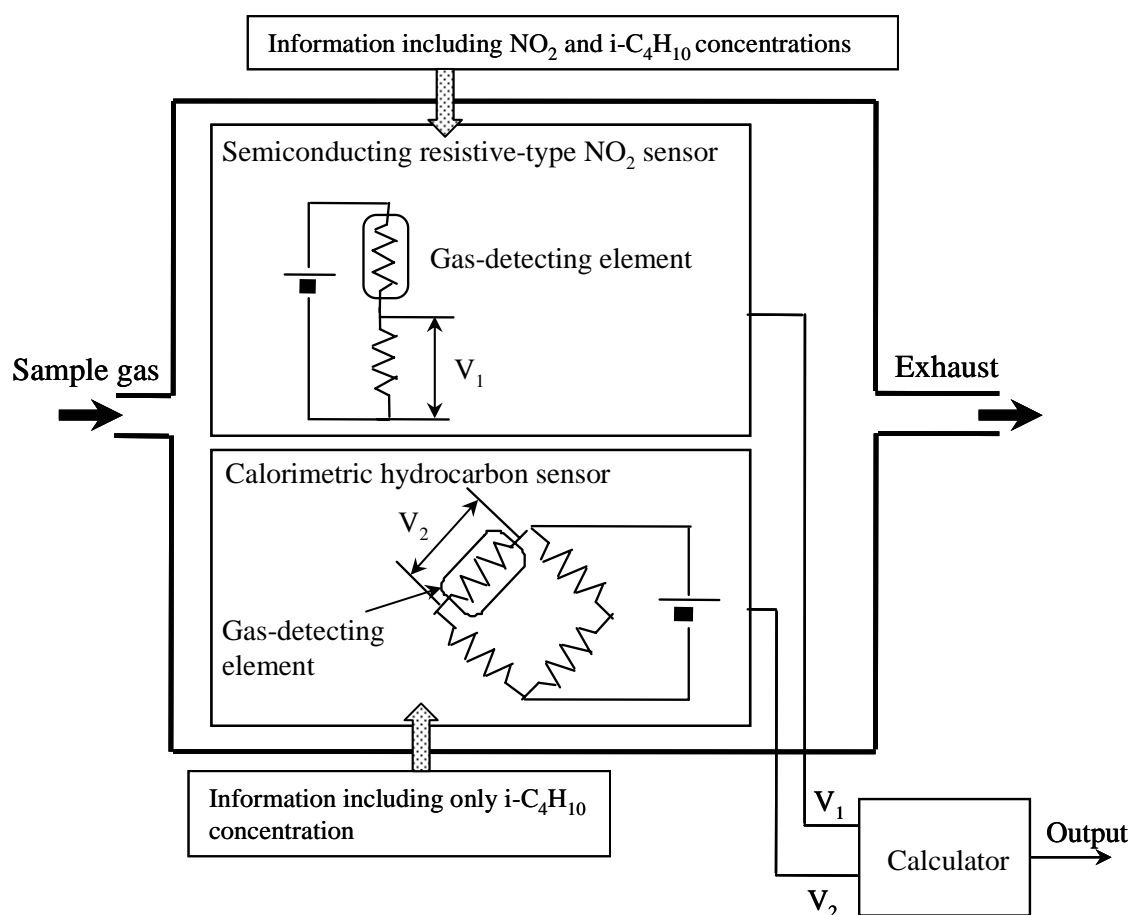


Fig. 6.9 The gas-detection system.



Table 6.2 Gas composition.

Gas	Concentration
O <sub>2</sub>	20%
H <sub>2</sub> O	1.3%
N <sub>2</sub>	Balance
NO <sub>2</sub>	0 – 300 ppm
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0 – 500 ppm

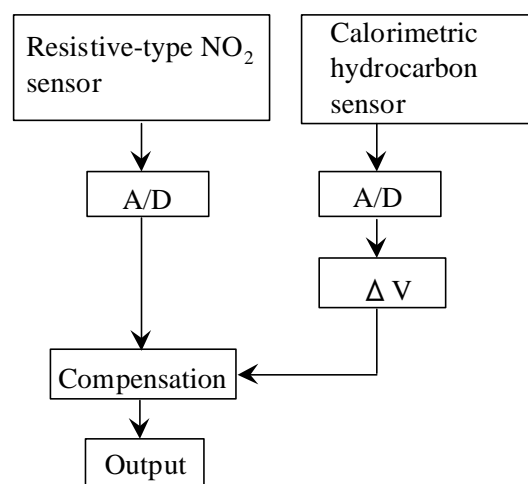


Fig. 6.10 Signal flow of the detection system.

### 6.3.2 結果

はじめに本センサシステムに用いた各センサ単体の特性について述べる。抵抗変化型センサの NO<sub>2</sub> と i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> に対する特性を Fig. 6.11 に示す。NO<sub>2</sub> に対しては、センサ抵抗が大きく増加する特性を、また i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> に対しては減少する特性を示している。次に、一定の NO<sub>2</sub> 濃度において、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> を共存させ、その濃度を変えた場合の特性を Fig. 6.12 に示す。i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 濃度が高くなるとセンサ抵抗が大幅に減少し、NO<sub>2</sub> 濃度の検知精度が大幅に低下することがわかる。なお、NO<sub>2</sub> 濃度が 0 ppm の場合と 100 ppm の場合で、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の影響度はほぼ同じである様子が見られる。

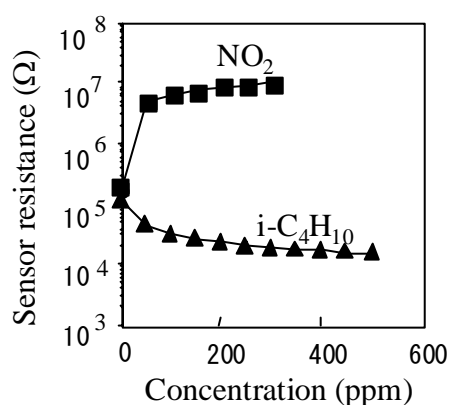


Fig. 6.11 Characteristics of the resistive-type sensor for NO<sub>2</sub> and i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> gases.

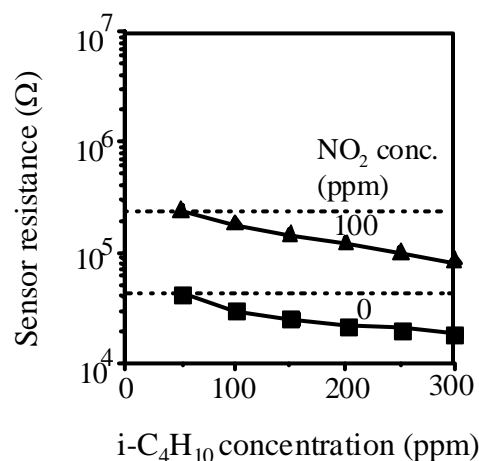


Fig. 6.12 Characteristics of the resistive-type sensor. Sensor resistance vs. i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> concentration, which is changed while NO<sub>2</sub> concentration remained constant.

## 第6章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

次に、接触燃焼型センサの特性を Fig. 6.13 に示す。i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 濃度の増加に対して、センサ出力は直線的に増加するが、一方、NO<sub>2</sub> に対しては全く感度がない。このセンサは燃焼反応による温度変化を出力としているため、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の場合は、還元性ガスであるために空気中の O<sub>2</sub> と反応しセンサ出力が見られるが、NO<sub>2</sub> の場合は、酸化性ガスであるために O<sub>2</sub> とは反応が起こらず、出力が見られない。

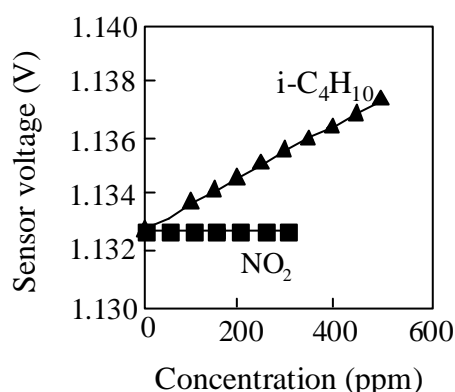


Fig. 6.13 Characteristics of the calorimetric sensor for i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and NO<sub>2</sub> gases.

前述したように、抵抗変化型センサは、NO<sub>2</sub>とi-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>の両方の濃度情報を含むが、一方、接触燃焼型センサは、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>の濃度情報だけを含む。従って、抵抗変化型センサの出力に接触燃焼型センサの出力を用いて補正すれば、NO<sub>2</sub>のみの濃度情報が得られることになる。そこで、式(6.4)に示す計算式を用いて補正を行った。この計算式は、Fig. 6.12の特性からカーブフィッティングにより求めたものである。接触燃焼型センサの出力を $\Delta V$ 、補正前の抵抗変化型センサの出力を $R$ とすれば、補正後の抵抗変化型センサの出力 $R'$ は、

$$R' = \alpha R \times 10^{(\beta \times \Delta V)}, \quad (6.4)$$

となる。ここで、 $\alpha$ および $\beta$ は、定数である。

この補正による結果を Fig. 6.14 に示す。NO<sub>2</sub>に共存するi-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>濃度が変わっても補正後のセンサ抵抗はほぼ一定であり、補正が良好に行われていることがわかる。

## 第6章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

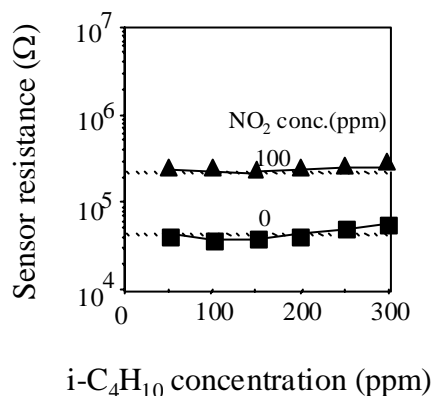


Fig. 6.14 Compensated output of the resistive-type sensor. i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> concentration changed while NO<sub>2</sub> concentration remained constant.

また、補正前後の結果を NO<sub>2</sub> 濃度で整理した結果を Fig. 6.15 に示す。補正前では Fig. 6.15(a)に示すように、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 濃度が変わると NO<sub>2</sub> 濃度とセンサ抵抗との相関が低くなり、センサ抵抗から NO<sub>2</sub> 濃度を推定することが困難である。一方補正後では Fig. 6.15(b)に示すように、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 濃度が変わっても NO<sub>2</sub> 濃度とセンサ抵抗との相関が保たれているために、高精度に NO<sub>2</sub> 濃度を推定することができる。また本補正により、NO<sub>2</sub> 濃度より高い濃度の i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> であっても補正ができていることがわかる。なお今回の実験では、式(6.4)に示す補正式を用いたが、この式は、使用するセンサの特性や対象となるガス種に応じて異なる式を用いることができる。

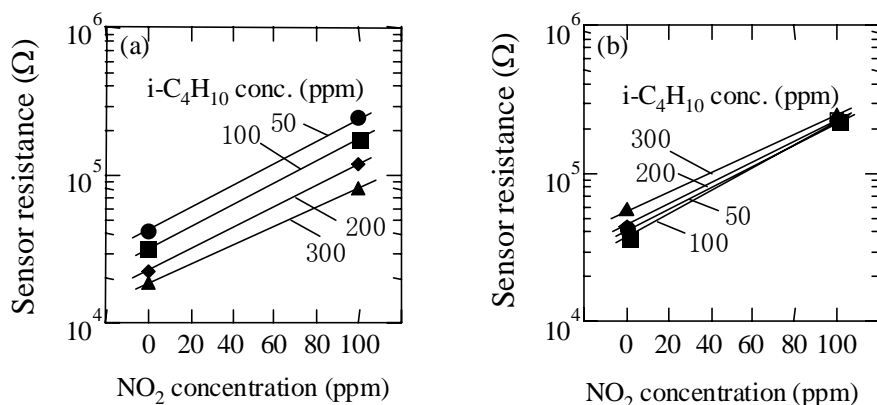


Fig. 6.15 NO<sub>2</sub> detecting characteristics of sensor resistance vs. co-existent i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> concentration, (a) without compensation (b) with compensation.

## 第 6 章 SnO<sub>2</sub>を用いた NO<sub>2</sub> センサの高機能化

### 6.4 まとめ

第 3 章から第 5 章ではセンサ単体に関する研究について述べたが、センサ材料を主とするセンサ単体では、その性能の向上に限界がある。そこで本章では、SnO<sub>2</sub> を用いたセンサを題材として、過渡温度変化時の特性や複数センサの組合せによる NO<sub>2</sub> センサの高機能化について述べた。

はじめに厚膜 SnO<sub>2</sub> を用いたセンサの温度を外部回路により過渡的に変えた時の抵抗波形を測定した。その結果、NO<sub>2</sub> が共存している状態で、200℃と 300℃の間でピークを持つ特異的な抵抗波形が観察されたが、他の温度領域や NO<sub>2</sub> が共存しない場合は見られなかった。また、比較用のセンサとして ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を用いたセンサを同様に測定した結果、NO<sub>2</sub> の共存にかかわらず、またいずれの温度においてもピークを持つ波形は見られなかった。そこで、それらのセンサに用いた感ガス材料について、NO<sub>2</sub> の脱離特性を TPD 法により調べた結果、SnO<sub>2</sub> は ZnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> に比べ大きな脱離が見られた。このことから、ピークを持つ波形は感ガス膜材料の NO<sub>2</sub> の吸着・脱離特性と何らかの関係があることが考察され、センサ表面の NO<sub>2</sub> の吸着・脱離時定数の不平衡性に起因するものと推定している。

次に、接触燃焼型炭化水素センサは原理的に酸化性ガスである NO<sub>2</sub> には感度がないことに着目し、酸化物半導体を用いた抵抗変化型 NO<sub>2</sub> センサの出力を、接触燃焼型炭化水素センサの出力で補正することにより NO<sub>2</sub> 選択性を高める方法を考案した。この方法を用いることにより、NO<sub>2</sub> と共存する i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の濃度が変化してもその影響をほとんど受けなくなることがわかった。なお今回の実験では、共存ガスとして i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> について調べたが、実際の排ガス中には CO 等多くのガス種が含まれている。一層の研究が必要であるが、今回提案した方法はその基礎的なものになると思われる。

以上のように本章では、センサ単体では解決が困難な課題に対し、高機能化することにより解決するアプローチについて述べた。

### 6.5 参考文献

- [1] Y. Kato, et. al., Sensors and Actuators B, 40 (1997) 33.
- [2] H. Kohler, et. al., Sensors and Actuators B, 61 (1999) 163.
- [3] S. Nakata. et. al., Sensors and Actuators B, 56 (1999) 79.
- [4] A. P. Lee, et. al., Sensors and Actuators B, 60 (1999) 35.
- [5] K. Kato, et. al., Sensors and Actuators B, 71 (2000) 192.
- [6] S. Nakata, et. al., Applied Surface Science, 135 (1998) 285.
- [7] A. P. Lee, et. al, Sensors and Actuators B, 60 (1999) 35.
- [8] A. A. Tomchenko, et. al. Sensors and Actuators B, 93 (2003) 126.
- [9] F. Bender, et. al., Sensors and Actuators B, 93 (2003) 135.
- [10] S. Capone, et. al., Sensors and Actuators B, 78 (2001) 40.
- [11] P. Nelli, et. al., Sensors and Actuators B, 31 (1996) 89.
- [12] A. Gurlo, et. al., Sensors and Actuators B, 47 (1998) 92.
- [13] A. Nozaki, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L661.
- [14] M. Morisawa, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L1622.

## 第 7 章 本論文の要約と結論

### 第 7 章 本論文の要約と結論

20 世紀の後半、自動車の普及に伴い都市部を中心に自動車の排ガスによる大気汚染が広がった。その後、多くの自動車には三元触媒やリーン NO<sub>x</sub> 触媒といった排ガス浄化触媒が装着されるようになり、NO<sub>x</sub> 等の有害ガスを大幅に減らすことができた。しかし、自動車の台数が急激に増加したため、全体としては未だ十分なレベルではなく、関係者の懸命な努力が続けられている。また今後、アジア諸国等での自動車の普及を考えると、一層の排ガス浄化が必要と思われる。

そのような状況の中で、理論空燃比検知用の O<sub>2</sub> センサに代表される排ガスセンサは、触媒の浄化領域に排ガスの空燃比を合わせる上で、欠くことができない重要な役割を果たしている。しかし、本来検知し、それが最小になるようにすべきものは有害ガスであり、その中でもとりわけ有害性の高い NO<sub>x</sub> を直接検知するセンサが望ましい。

また、排ガス中の有害ガスを完全に除去することは困難であるために、大気中へ放出された有害ガスをできる限り人から遠ざけることも必要である。そこで、自動車キャビン等の居住空間の空気質をセンサによりモニタし、換気制御等を行なうことも必要になってくるものと思われる。

本論文では、排ガス中に含まれる有害ガス成分の中で、人体に対して悪影響を及ぼし、また、一度大気中に放出されるとその性質上浄化することが困難な NO<sub>x</sub> に着目し、その濃度を検知するセンサに関する研究を行った。本研究では、種々の原理に基づく NO<sub>x</sub> センサの中で、低濃度で感度が高く、高温でも安定であり、かつ構造が簡単である酸化物半導体を用いた抵抗変化型センサに着目した。

はじめに第 1 章では、排ガス浄化とそれに対するガスセンサの役割、および解決すべき技術課題について述べ、引き続いて第 2 章では、酸化物半導体の伝導機構、ガス検知機構、および NO<sub>x</sub> センサの研究指針について記した。

第 3 章では、排ガス管に直接装着するセンサとして、スパッタリング法によりスピネル結晶

## 第 7 章 本論文の要約と結論

である  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  を用いたセンサを作製し、 $600^\circ\text{C}$  の温度において、 $300\text{ ppm}$  の  $\text{NO}_2$  に対してセンサ抵抗が 7 倍程度変化することを見出した。また、作製したセンサを自動車エンジンの排気管に直接装着し、 $\text{NO}_x$  濃度の検出可能性を調べた結果、分析計と同様の変化が見られ、本センサは、エンジン排ガス用として可能性があることがわかった。なお、還元性雰囲気における耐熱性を調べたところ、 $600^\circ\text{C}$  を超えると感ガス膜が還元され変質してしまい、還元性雰囲気における耐熱性の課題が抽出された。

そこで第 4 章では、一層の耐熱性が期待できる  $\text{TiO}_2$  に着目し、5 価の金属元素を添加した合金を多元スパッタリング法により作製し、その後酸化する方法によりセンサを作製した。 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{V}$  の内、 $\text{Nb}$  または  $\text{Ta}$  を添加したセンサは  $\text{NO}_2$  に高い感度を示した。続いて 5 価金属元素の添加効果を調べるために、添加元素の種類や量を変えてアレニウスプロットをとったところ、5 価金属元素の添加により電子濃度が高くなっている挙動が考察された。また、キャリア濃度と移動度を仮定し、5 価金属元素の添加や  $\text{NO}_2$  との接触による変化を推定したところ、5 価金属元素の添加により電子濃度が増加するが、一方、接触する  $\text{NO}_2$  濃度の増加により電子濃度は減少し、条件によってキャリアのバランスが変わる挙動が推定された。なお本センサについて還元性雰囲気における耐熱性を調べた結果、 $800^\circ\text{C}$  までの耐熱性が確認され、本センサはエンジン排ガス用センサとしての  $\text{NO}_2$  検出能力に加え、高い耐熱性も兼ね備えていることがわかった。

第 5 章では、 $\text{ppm}$  レベルの  $\text{NO}_2$  を検出する新たなセンサ材料として薄膜  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  を用いたセンサを作製し、低濃度  $\text{NO}_2$  に対する感度と共に、 $\text{CO}$  や  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  に対してほとんど感度がないことを見出した。また、センサ材料の組成と  $\text{NO}_2$  感度との関係を明らかにした。さらにここで得られたセンサ材料を、真空装置を用いずにスクリーン印刷法により作製する新たなプロセスを見出した。なお、作製したセンサを用いて、灯油燃焼式のヒータから排出される  $\text{NO}_2$  の検出可能性があることを示した。

第 6 章では、 $\text{SnO}_2$  を用いたセンサを一定濃度の  $\text{NO}_2$  中で、センサ温度を過渡的に変化させると特異的な波形が現れることを見出し、その波形特性量から  $\text{NO}_2$  濃度を推定する新しい



## 第 7 章 本論文の要約と結論

方法を提案した。そしてこの挙動は感ガス膜の  $\text{NO}_2$  吸着・脱離特性に起因することを考察した。また、 $\text{NO}_2$  の選択性を高める方法として、接触燃焼型の炭化水素センサと組合せる方法を考案し、その効果を示した。

以上のように、酸化物半導体を用いた  $\text{NO}_2$  センサに関して、新たに耐熱性の高いセンサと高感度なセンサを見出し、その動作機構について考察した。また、従来のセンサ単体の特性から濃度を推定する方法に替わる高機能化に関する新しい方法を考案した。

なお、本論文で述べたセンサ分野の将来の方向は、材料研究を主とした従来の研究に加え、Fig. 7.1 に示すように、1 個のセンサであっても過渡応答等の情報を用いる方法や、あるいは複数のセンサを用いる方法が用いられ、より高い性能を有するセンサシステムになっていくものと思われる。本論文の各章の Fig. 7.1 への位置づけは、第 3～5 章は Fig. 7.1(a) に示すセンサ材料研究の分類となり、第 6 章の過渡温度変化からガス濃度を推定する方法は Fig. 7.1(c)、また複数センサを用いる方法は Fig. 7.1(b) の分類となる。将来は、Fig. 7.1(d) に示すように、複数のセンサを用いて、かつそれぞれのセンサからも複合的な情報を取得する高度なセンサシステムになっていくものと期待される。

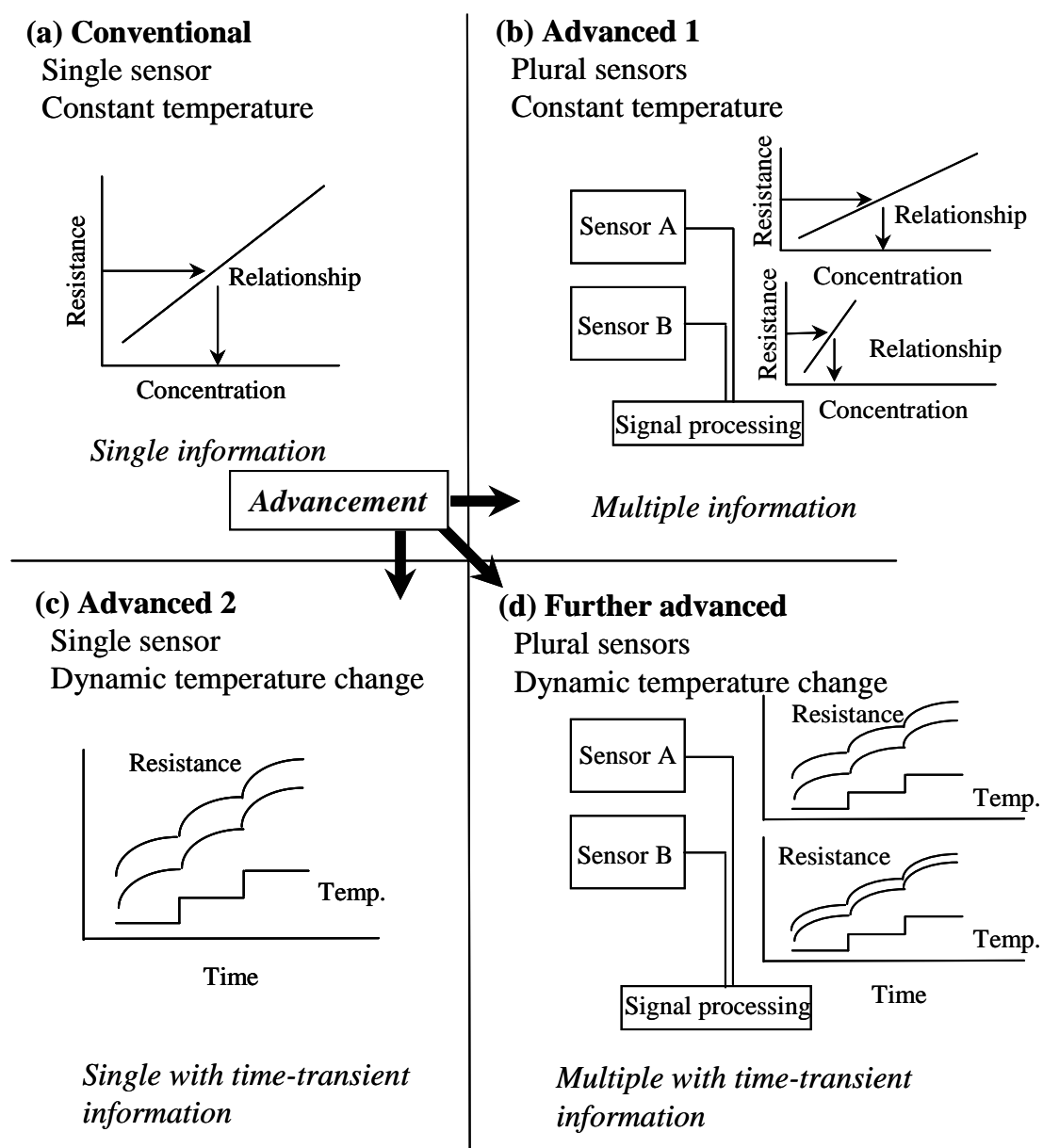


Fig. 7.1 Further advancement of gas sensor.

## 本博士論文を構成する論文リスト

1	Thick Film NO <sub>2</sub> Sensor Fabricated of Zn-Sn-Sb-O Composite Material	<u>Y. Yamada</u> , K. Yamashita, Y. Masuoka, M. Ogita	Japan Journal of Applied Physics, 42 (2003) 7594
2	Novel Approach of Resistive-type SnO <sub>2</sub> Sensor for NO <sub>2</sub> Detecting Properties	<u>Y. Yamada</u> , M. Ogita	静岡大学大学院電子科学研究科報告, 24 (2003) 29
3	Transient response of resistive-type NO <sub>2</sub> sensor on temperature change	<u>Y. Yamada</u> , M. Ogita	Sensors and Actuators B, 93 (2003) 546
4	Improvement in the Selectivity of Semiconducting Resistive-type NO <sub>2</sub> Sensors Linked with Calorimetric Hydrocarbon Sensors	<u>Y. Yamada</u> , M. Ogita	Japan Journal of Applied Physics, 41 (2002) 5870
5	Zn-Sn-Sb-O thin film sensor for ppm-level NO <sub>2</sub> detection	<u>Y. Yamada</u> , K. Yamashita, Y. Masuoka, Y. Seno	Sensors and Actuators B, 77 (2001) 12
6	NO <sub>2</sub> Sensing Characteristics of Nb doped TiO <sub>2</sub> thin films and their Electronic Properties	<u>Y. Yamada</u> , Y. Seno, Y. Masuoka, T. Nakamura, K. Yamashita	Sensors and Actuators B, 66 (2000) 164
7	薄膜 TiO <sub>2</sub> の NO <sub>2</sub> 検知特性	<u>山田靖</u> , 妹尾与志木, 増岡優美, 山下勝次	電気学会論文誌, Vol.119-E, No.12 (1999) 636
8	Nitrogen Oxides Sensing Characteristics of Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> Thin Film	<u>Y. Yamada</u> , Y. Seno, Y. Masuoka, K. Yamashita	Sensors and Actuators B, 49 (1998) 248

## その他の論文リスト

1	Presumption and improvement for gallium oxide thin film of high-temperature oxygen sensors	M.Ogita, S.Yuasa, K.Kobayashi, <u>Y.Yamada</u> , Y.Nakanishi, Y.Hatanaka	Applied Surface Science 212-213 (2003) 397
2	Properties of gallium oxide thin film sputtered from powder target for high temperature oxygen sensor	M.Ogita, K.Kobayashi, <u>Y.Yamada</u> , Y.Nakanishi, Y.Hatanaka	Proceeding of the 27th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (2001) 137
3	マイクロ化学分析システム( $\mu$ -TAS)の技術動向	電気学会マイクロ化学分析システム調査専門委員会	電気学会技術報告, 812 号 (2000) 32
4	進化した化学センサを目指して - 能動化学センサ-	電気学会能動化学センサシステム調査専門委員会	電気学会技術報告, 817 号 (2001) 65
5	抵抗変化型 NO <sub>x</sub> センサ	<u>山田靖</u> 、妹尾与志木、増岡優美、山下勝次	豊田中央研究所 R&D レビュー, 33-2 (1998) 47
6	Accurate Air Ratio (Air-Fuel Ratio) Meter	<u>Y.Yamada</u> , H.Kondo, K.Saji, H.Takahashi, I.Igarashi, J.Nakano, K.Watanabe	JSAE Review 11-3 (1990) 74
7	アモルファス Si 集積化光センサアレーの基本特性	<u>山田靖</u> 、村上健司、山本達夫	静岡大学電子工学研究所報告 21-1 (1986) 49

## 国際会議リスト

1	Transient resistance response of NO <sub>2</sub> sensor fabricated of SnO <sub>2</sub> thick film relating to temperature change	<u>Y.Yamada</u> , M.Ogita	Technical Digest of the 9th International Meeting on Chemical Sensors (2002) 215
2	Presumption and improvement for gallium oxide thin film of high-temperature oxygen sensors	M.Ogita, S.Yuasa, K.Kobayashi, <u>Y.Yamada</u> , Y.Nakanishi, Y.Hatanaka	The 11th International Conference on Solid Films and Surfaces (2002) POSTER II .50
3	Properties of gallium oxide thin film sputtered from powder target for high temperature oxygen sensor	M.Ogita, K.Kobayashi, <u>Y.Yamada</u> , Y.Nakanishi, Y.Hatanaka	The 27th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society ET04 (2001) 1025
4	Zn-Sn-Sb-O thin film sensor for ppm-level NO <sub>2</sub> detection	<u>Y.Yamada</u> , K.Yamashita, Y.Masuoka, Y.Seno	Technical Digest of the 8th International Meeting on Chemical Sensors (2000) 129
5	Nitrogen Dioxide Sensing Characteristics and Electronic Properties of Titanium Dioxide Thin Film	<u>Y.Yamada</u> , Y.Seno, Y.Masuoka, T.Nakamura, K.Yamashita	Technical Digest of the 7th International Meeting on Chemical Sensors (1998) 431

## 謝辞

本研究は、静岡大学大学院電子科学研究科博士課程電子材料科学専攻および株式会社豊田中央研究所において実施したものである。

本研究および本博士論文に関して、終始懇切なご指導を賜りました静岡大学工学部電気・電子工学科教授荻田正巳博士に深く感謝いたします。

また、本博士論文をご審査頂いた、静岡大学電子工学研究所長渡邊健蔵博士、同研究所知的インタフェース分野助教授村上健司博士、同大学工学部物質工学科教授小林健吉郎博士、および同大学名誉教授・現愛知工科大学工学部電子情報工学科教授畑中義式博士に感謝いたします。

なお、本研究に関して、ご協力とご助言を賜りました、株式会社豊田中央研究所研究推進部主任技師山下勝次氏、同社分析・計測部ナノ解析研究室長妹尾与志木博士、同社半導体デバイス・センサ研究室主任研究員坂田二郎博士、同研究室主任研究員佐治啓市博士、同研究室研究員中村忠司氏、同社無機材料研究室技師補増岡優美氏に感謝します。

同時に有益なご討論を頂いた、株式会社豊田中央研究所第 25 研究領域主任技師近藤春義氏、半導体デバイス・センサ研究室研究員稲葉忠司氏、元株式会社豊田中央研究所主任研究員竹内正治博士、同主任技師高橋英昭氏、ならびに、トヨタ自動車株式会社、デンソー株式会社の関係各位に感謝します。

最後に本博士論文の作成にあたりご理解を頂きました、株式会社豊田中央研究所第 25 研究領域リサーチ・リーダ只野博博士、および同研究領域の各位に感謝いたします。