室内空気汚染に対して高感度な酸化物半導体材料の探索

正 員 角崎 雅博 (富山県工業技術センター)

非会員 寺澤 孝志 (富山県工業技術センター)

正 員 谷野 克巳 (富山県工業技術センター)

非会員 龍山 智榮 (富山大学)

Exploration of Highly Sensitive Oxide Semiconductor Materials to Indoor-Air Pollutants.

Masahiro Kadosaki, Member(Toyama Industrial Technology Center), Takashi Terasawa, Non-member(Toyama Industrial Technology Center), Katumi Tanino, Member(Toyama Industrial Technology Center), Chieï Tatuyama, Non-member(Toyama University)

Recently, the number of people taken ill in new house by indoor-air pollution, is steadily increasing. The phenomenon is what is called "sick house syndrome". Mostly it is caused by formaldehyde and VOC (Volatile Organic Compound) included in adhesive or paint. The development of a sensor system available to measure the indoor-air pollution level at high sensitivity is highly desired. The present work was carried out for searching highly sensitive oxide semiconductor materials to formaldehyde, xylene, toluene. Among 23 metal oxides examined, SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , ZnO , Co_3O_4 and Cr_2O_3 showed relatively high sensitivity. Formaldehyde could be detected with excellent sensitivities by both SnO_2 and In_2O_3 elements operated at 350°C . The high sensitivity to xylene and toluene was achieved by both WO_3 and In_2O_3 elements operated at 350°C . Further, the sensing property of SnO_2 element to formaldehyde was extremely improved by the addition of Ag, and that of In_2O_3 one to xylene or toluene was also largely improved by the addition of Pd.

キーワード：半導体ガスセンサ、室内空気汚染、シックハウス症候群、ホルムアルデヒド、キシレン、トルエン

1. 緒言

近年、新築住宅、マンションあるいは住宅のリホーム後、「目がチカチカする」「いやなニオイで気分が悪くなる」などのいわゆる「シックハウス症候群」⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾の人が増え、大きな社会問題となっている。これは内装に用いられる建材、塗料、接着剤、スプレーなどに含まれる化学物質が室内で気化し、住人に健康障害を与える結果である。特に最近の住宅は、乾式工法により大量の接着剤を使用すること、高気密化・高断熱化指向により換気が悪くなっていることが、これらの「化学物質過敏症」の増加に拍車をかけている。この原因化学物質として、ホルムアルデヒドや VOC⁽⁴⁾ (揮発性有機化合物) が挙げられていて、物質により異なるが 1ppb ~ 1ppm 単位で発症し、日本では、ほぼ 10 人に 1 人が化学物質過敏症を発症しているといわれる⁽⁵⁾。特にホルムアルデヒドが一番の要因とされ、これは口や鼻、皮膚から体内に吸収されて、その量が我々の自然治癒力の範疇を越えて蓄積されると、身体のバランスを崩しさまざまな

体調不良を引き起こす。しかしこの物質は接着剤として必需品であると共に、防虫・防腐剤として効果も高く、コストが安い上、汎用性が高いなどトータルで見ると有用な物質であり、すぐには代用品が見つからないといわれている。現在、ホルムアルデヒドの室内濃度は WHO (世界保健機構) で基準値を 0.08ppm としており、日本では化学物質の基準値は緩く、これまで合板に関して「0.5ppm 以下」(日本農林規格)とある程度であった。しかし、米国に遅れること 5 年、1997 年 6 月、厚生省が基準値を 0.08ppm と決めた。ただし、これは規制値ではない⁽³⁾。なお、実際の新築住宅の室内濃度の平均値は 0.2ppm といわれている⁽³⁾。

これまで、環境モニタリング用ガスセンサの研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾は NO_x ⁽⁷⁾⁽⁸⁾, O_3 ⁽⁹⁾, NH_3 ⁽¹⁰⁾, SO_x ⁽¹¹⁾等の大気環境計測用センサ群と CO_2 ⁽¹²⁾, CO ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾等の室内環境計測センサ群に大きく分類されているが、「シックハウス症候群」対策用センサの報告例は見あたらない。これは、原因となる VOC ガスの種類が非常に多いことにも起因していると思われる。しかし、我々は木材、建築住宅関係からの要望もあることが

ら、「シックハウス症候群」の主な原因ガスであるホルムアルデヒドと、新築住宅に代表的なキシレン、トルエンをVOCの代表的汚染源として選定し、これらを総合的に評価する室内環境汚染度評価センサの開発を行った。最初に、酸化半導体を中心としたセンサ材料を系統的に調べ、次に高感度化のための第一ステップとして貴金属添加効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 センサの作製方法及び構造

センサは基板として厚さ0.5mmのアルミナ板を用い、250メッシュの版を用いてスクリーン印刷により作成した⁽¹⁵⁾。最初に一方の面に、Ptペースト（田中貴金属工業）を用いて間隔0.5mmの電極を印刷し、室温において10分間レベリングし、100℃で15分乾燥の後、裏面にもPtヒータを印刷し、同様に室温レベリング10分、100℃で15分乾燥後、900℃で1時間焼成した。その後Pt電極の上に、事前に調製した酸化半導体ペーストを印刷し、600℃で1時間焼成した。最後にPtリード線をPt電極とPtヒータにAgペーストを用いて固着し、600℃で1時間焼成した。なお、センサ材料は粒径約1～数μmの酸化粉末（高純度化学研究所）に、エチルセルロースを主成分としたビヒクル（田中貴金属工業）を加え、メノウ乳鉢にて十分混練しペースト化したものを用いた。作製したセンサの膜厚は約30μmとした。

図1. 試作した厚膜ガスセンサの構造

Fig.1 Schematic view of the structure of thick-film gas sensor

図1に試作したセンサの構造を示す。外形寸法は約10×10mm角である。また、図2は本研究で用いた酸化半導体粉末の焼成前の粒度分布を、レーザ粒度計により試薬のラベル表示で粒径1μmのZnO粉末を測定した例である。

粒径0.2～1μmの範囲で分布していて、表示より小さめに分布していた。また、平均粒径ではIn₂O₃が一番小さく約0.5μm、Co₃O₄が一番大きく約4μmであった。

図3は印刷、焼成後の酸化物のSEM写真を示す。ZnO、In₂O₃では殆どが1次粒子の集まりのようであったが、WO₃、SnO₂、Cr₂O₃、Co₃O₄では混練後も1次粒子の他、凝結粒子や集団粒子と呼ばれる2次粒子が混ざった状態であった。なお、焼成前後の粒子形状や粒径に大きな変化はなかった。

図2. 使用した酸化物の粒度分布例(ZnO)

Fig.2 Example of size distribution curve of metal oxide (ZnO)

図3. 焼結後の酸化半導体表面

Fig.3 SEM images of several oxides sintered at 600 °C for 1h

2.1 検出用ガスの作製とセンサ特性の評価法

検出対象とした3種類のガス（ホルムアルデヒド、キシレン、トルエン）は液体の特級試薬（和光純薬）から作成した。ガス濃度C(%)は、分子量Mの物質M(g)すなわち1molが完全に気化すれば、0℃、1気圧(0.101MPa)で $2.24 \times 10^{-2}(\text{m}^3)$ の容積を占めることを利用した以下の気体の状態

方程式より導かれる⁽¹⁶⁾。

$$C = \frac{X}{M} \times \frac{22.4}{V} \times \frac{273+t}{273} \times \frac{760}{p} \times 100 \quad \dots (1)$$

ここで、X(g)は分子量Mの試料量、V(m³)は容器の体積、p(KPa)は気圧、t(°C)は温度である。

液体の定量にはマイクロシリンジ及びマイクロピペットを用いた。また、目的濃度のガスの校正には簡便な方法として市販の検知管(ガステック社製)との比較より行った。なお、この検知管は、JISK0804により検知管の目盛り範囲が1/3以上の濃度では±25%、平均値では±15%の指示精度が保証されている⁽¹⁶⁾。

図4はセンサを評価する装置の概要を示す。チャンバーは、内側が一辺0.4m、内容積64×10⁻³(m³)の立方体であり、センサは上面中央に円形状に取り付け、最大12個まで同一ガス中で測定できる。上面のセンサ配列の外側に、測定ガス用の液体試料注入口、その直下に気化させるためのヒータを設置した。容器内に攪拌用ファンを設け、種類や濃度の違うガスを連続して測定することを可能にするために、容器横に付けた排気口よりガスを強制的に排出できるようにした。また、種類の異なるガスは、容器を水洗、乾燥後、使用した。なお、センサ感度αはn型酸化物に対しては、空気中の抵抗R_{air}とガス中の抵抗値R_{gas}との比R_{air}/R_{gas}で、p型に対しては逆にR_{gas}/R_{air}で表した。

図4. ガス感度測定の実験装置

Fig.4 Experimental apparatus for measuring gas sensitivity.

図5はホルムアルデヒド、キシレンの(1)式による計算濃度と、検知管で測定した濃度との比較結果である。図より、検知管と計算で求めた濃度の誤差は最大20%と見積もられる。ここで検知管自体JISにより±25%の誤差が許されていることから、計算で求めたガス濃度はほぼ正確な値となっていると考えられる。また、同一濃度において、作成条件の異なる複数のセンサのガス感度を測定しようとする場

合、その個々のセンサの測定時間のズレから、チャンパー内ガス濃度の減少による感度の減少が危惧される。

図5. ガス濃度の計算値と測定値の比較

Fig.5 Comparison between calculated and measured values of gas concentration.

図6は6個のセンサを取り付け、10ppmのキシレン中にて動作させた場合の、容器中のガス濃度が時間と共に変化する様子を調べたものである。センサが非動作時の場合は、30分経過してもガス濃度の減少は10%程度であるが、センサが動作時の場合、10分で10%、30分で30%程度濃度の減少が見られる。これは測定用センサを1個増やすごとに、約0.16%/分のガス濃度の減少があることを意味する。このようにセンサ動作時において、非動作時よりもガス濃度の減少量が多くなっている原因として、センサに印刷された白金ヒータ、白金電極、酸化物等により、キシレンのセンサへの吸着、解離、分解が進んだことが推測される。そのため、本研究に於けるガス濃度測定では上記のことを考慮して、気化後最大10分以内に実験を行った。

なお、ガス感度の測定は、素子温度(Top)350℃、相対湿度60%の空気中にて24時間エージングした素子を用いた。

図6. 容器内ガス濃度の時間変化

Fig.6 Time dependence of gas concentrations in the experimental apparatus.

3. 実験結果及び考察

3.1 住宅汚染ガス検知用センサ材料の探索

3 種類の検知対象ガスに対して、ベース材料となる高感度な酸化物を探すため、遷移金属を中心に 23 種類の酸化物を用いた素子を作成し、素子温度 350℃、濃度 1000ppm におけるガス感度を調べた。

図 7 は代表的な 18 種類の酸化物のホルムアルデヒド、キシレン、トルエンに対するセンサ感度測定の結果を n 型 (a) と p 型 (b) に分類したグラフである。図のように、n 型酸化物では WO_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 の 4 種類が、どのガスに対しても相対的に高感度であり、他の酸化物の感度は非常に低かった。p 型酸化物では Co_3O_4 、 Cr_2O_3 が比較的高感度であった。そのため、本研究では上記 6 種類の酸化物について更に検討した。

(a)

(b)

図 7. 各種金属酸化物の VOC ガス感度特性

Fig.7 Sensitivities of various oxide semiconductor materials to VOC gases, (a) n-type, (b) p-type.

図 8. 空気中でのセンサ抵抗の温度依存性

Fig.8 Temperature dependence of resistivities of several sensors in air

図 9 ホルムアルデヒド 1000 ppm 中でのセンサ抵抗の温度依存性

Fig.9 Temperature dependence of resistivities of several sensors in 1000 ppm formaldehyde.

図 10 1000 ppm ホルムアルデヒドに対するセンサ感度の温度依存性

Fig.10 Temperature dependence of sensitivities to 1000 ppm formaldehyde for several sensors.

3.2 6種類の酸化物材料の抵抗値及びセンサ感度の温度依存性

依存性

上記6種の酸化物について、センサ温度範囲 25℃～450℃でのホルムアルデヒドに対するセンサ感度の温度依存性について調べた。最初に上記酸化物の抵抗値の温度依存性を図8に示す。6種類の材料とも室温から温度が上昇するに従って、点欠陥等の外因的な要因による電子又はホール増加により抵抗値が減少し、n型酸化物の SnO₂, In₂O₃, ZnO では約 200℃、WO₃ では約 300℃で最小になる。その後、不純物、音響フォノン、光学フォノン等の散乱要因により移動度が減少し、抵抗値が増加していく傾向にある。また、2種類のp型酸化物の抵抗値は、この温度範囲では単調に減少している。図9は1000 ppmホルムアルデヒドに対するセンサ抵抗の温度依存性であり、図8とよく似た傾向を示しつつも、n型では抵抗値が1桁下がって、逆にp型では抵抗値が1桁弱上がっている。センサ感度は図8、9より図10のようになり、各センサの最大感度を示す温度は、ZnO:約420℃、WO₃:約400℃、Co₃O₄:約350℃、SnO₂:約320℃、In₂O₃:約320℃、Cr₂O₃:約300℃であった。

3.3 3種類の汚染ガスに対する6種類の酸化物のガス濃度依存性

依存性

汚染ガスであるホルムアルデヒド、キシレン、トルエンの3種類のガスに対して、センサ温度が350℃におけるガス濃度とセンサ感度の関係をそれぞれ図11(a),(b),(c)に示す。両対数プロットにおいて良好な直線性を示しているとは言いがたいものの、高感度化のための特別な処理を行わない酸化物材料のみの場合の検出限界は、ホルムアルデヒドに対して1 ppm前後、キシレン、トルエンに対しては数 ppm程度であることが予想される。また、個別のガスに対する感度を見ると、ホルムアルデヒドに対しては SnO₂, In₂O₃ が、キシレン、トルエンに対しては、WO₃, In₂O₃ が最大感度を示した。

3.4 貴金属の添加効果

センサ感度を向上させるには、粒径の制御⁽¹⁷⁾、キャリア濃度の制御⁽¹⁸⁾、酸塩基性の制御⁽¹⁹⁾、酸化触媒活性の制御⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾、酸素吸着の制御等いろいろ考えられるが、今回は酸化触媒活性の制御による感度向上を期待し、平均粒径約1 μmで7種類の貴金属を3wt%添加することによる効果を調べた。ここで、3種類のガス濃度は各々500 ppm、センサ温度は350℃とした。

図12はホルムアルデヒドに感度の高かった SnO₂ に貴金属触媒を添加した例である。Agを添加したセンサは、無添加に比べて空気中の抵抗値 R_{air} が約50倍高くなり、またホルムアルデヒドに対する感度は約10倍向上した。この SnO₂ への Ag 添加による感度の増加に関しては、Matsushima ら⁽²⁰⁾により「ガス雰囲気により Ag 粒子の酸化状態が変わり Ag₂O に変化することにより、半導体の空間電荷層の厚さが変化し、その変化の度合いが Ag のないと

図11. ガス濃度とセンサ感度の関係

Fig.11 Dependence of sensitivities of selected sensors on concentration of three VOC gases, (a) formaldehyde, (b) xylene, (c) toluene.

きよりも大きいためガス感度が増大する」いわゆる直接的な電子授受により増感が行われる電子的相互作用によるも

図 12. 貴金属を添加した SnO₂ センサのホルムアルデヒド感度
Fig.12 Sensitivities to 500 ppm formaldehyde for SnO₂-based sensors loaded with various noble metals.

図 13. 貴金属を添加した In₂O₃ センサのキシレン感度
Fig.13 Sensitivities to 500 ppm xylene for In₂O₃-based sensors loaded with various noble metals.

図 14. 貴金属を添加した In₂O₃ センサのトルエン感度
Fig.14 Sensitivities to 500 ppm toluene for In₂O₃-based sensors loaded with various noble metals.

のとされている。また、キシレン、トルエンに対しては WO₃、In₂O₃、SnO₂ が高感度であったため、これらの酸化物に前述の貴金属を添加したところ、In₂O₃ に Pd を添加することにより大幅な感度の向上が見られた。図 13 および図 14 はそれぞれ、In₂O₃ に貴金属触媒を添加したときの、キシレン、トルエンに対するセンサ感度を示したものである。この場合、無添加の In₂O₃ と比べて Pd を添加しても Rair は殆ど変化しないが、両方のガスに対する感度は約 10 倍向上した。これは接触酸化触媒としては比較的活性の小さな In₂O₃ に、触媒活性の高い貴金属の Pd を添加することで、キシレン、トルエンのガスに対して酸化活性が高まり増感されたと考えられるもののその詳細は不明である。なお、WO₃、SnO₂ もキシレン、トルエンに高感度であったため、添加効果を調べたが、In₂O₃ と同様、Pd が最大添加効果を示したものの双方とも 3 倍程度の増感に止まった。なお、本研究では添加量を 3w%としたが、添加方法及び最適添加量をさらに検討することにより、感度向上も期待される。

4. 結言

「シックハウス症候群」の原因となる代表的な室内空気汚染物質であるホルムアルデヒド、トルエン、キシレンを検知するため、23 種類の酸化物半導体のガス感度を調べたところ、以下の新しい知見を得た。

- (1) n 型では ZnO, SnO₂, WO₃, In₂O₃ が、p 型では Co₃O₄, Cr₂O₃ の金属酸化物が高い感度を示した。
- (2) その中でもホルムアルデヒドには SnO₂ と In₂O₃、トルエンとキシレンには WO₃ と In₂O₃ が高感度であった。
- (3) 感度の良い 6 種類のセンサについてはホルムアルデヒドに最大感度を示す温度は以下のとおりであった。
ZnO: 約 420 °C、WO₃: 約 400 °C、Co₃O₄: 約 350 °C、SnO₂, In₂O₃: 約 320 °C、Cr₂O₃: 約 300 °C
- (4) センサの高感度化を目指して 7 種類の貴金属を添加したところ、ホルムアルデヒドには SnO₂ に Ag を、またキシレン、トルエンに対しては In₂O₃ に Pd を添加した場合にそれぞれ大幅な感度向上が見られた。

謝 辞

本研究を遂行するに際して数々の協力をしていただいた北陸電気工業(株) 角谷哲哉、三協アルミニウム工業(株) 小島理敬、コーセル(株) 垣内由美子、富山県林業技術センター 長谷川益男各氏、そして多大なご助言、ご指導をいただきました東京工業大学 鈴木暁男教授、名城大学 小川宏助教授両先生に感謝いたします。

(平成 10 年 11 月 20 日受付、平成 11 年 3 月 2 日再受付)

文 献

- (1) 小峰裕己:「住宅における室内空気質に起因する健康影響」、住宅総合研究財団研究年報, No. 23, 5-17 (1996)
- (2) 岡屋武幸、井上雅雄、國吉恵梨子、星野五六、佐野孝雄、

- 池田耕一：「特集 シックハウス 症候群にどう取り組むか」, 工業材料, 45, 8, 102-123 (1997)
- (3) 日刊工業新聞社：「特集 化学物質過敏症は防げるか」, トリガー, 17, 2, 6-36 (1998)
- (4) 松村俊郎：「室内空気汚染の新たな局面 VOC による室内空気汚染の実態と防止策 VOC と HCHO の発生源から健康影響、防止策」, ビルメンテナンス, 32, 2, 40-46 (1997)
- (5) 山添 昇、酒井 剛：「環境ガスセンサ研究の最近の動向」, 電学論 E, 118, 2, 60-63 (1998).
- (6) 江頭 誠、清水康博：「環境モニタリング用半導体ガスセンサ」, 電学論 E, 118, 2, 64-67 (1998).
- (7) 玉置純、長岡忠人、山本善史、松岡政夫：「 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 複合体を用いた酸化半導体センサの NO_x 検知特性」, 電学論 E, 118, 2, 125-129 (1998)
- (8) M.Akiyama, J.Tamaki, N.Miura and N.Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxide in Combustion Exhaust", *Sensors and Actuators B*, 13/14 619-620 (1993)
- (9) T.Takada, K.Suzuki and M.Nakane "Highly sensitive ozone sensor", *Sensors and Actuators B*, 13/14, 404-407 (1993)
- (10) T.Maekawa, J.Tamaki, N.Miura and N.Yamazoe, "Gold-Loaded Tungsten Oxide Sensor for Detection of Ammonia in Air", *Chem. Lett.*, 1992, 639-642 (1992)
- (11) Y.Yan, Y.Shimizu, N.Miura and N.Yamazoe "High-performance solid-electrolyte SO_x sensor using MgO -stabilized zirconia tube and $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-SiO}_2$ auxiliary phase", *Sensors and Actuators B*, 20, 81-87 (1993)
- (12) N.Miura, S.Yao, Y.Shimizu and N.Yamazoe, "Carbon Dioxide Sensor Using Sodium Ion Conductor and Binary Carbonate Auxiliary Electrode" *J. Electrochem. Soc.*, 139, 5, 1384 (1992)
- (13) 山浦弘之、玉置純、守屋浩二、三浦則雄、山添 昇：「表面修飾剤による酸化インジウム系素子の CO 検知特性の改善」, 電学論 E, 118, 2, 100-105 (1998)
- (14) H.Low, G.Sulz, M.Lacher, G.Kuhner, G.Uptmoor, H.Reiter and K.Steiner, "Thin-Film In-doped V-catalysed SnO_2 Gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, 9, 215-219 (1993)
- (15) 大藪多可志、大沢哲夫、黒部利次、「スクリーン印刷法による半導体 (SnO_2 系) ガスセンサの感度特性」, 電子通信学会論文誌, J-65C, 8, 615-621 (1982)
- (16) 光明理化学工業㈱「有害ガス測定ハンドブック」243-261 第2版 (1994)
- (17) 山添昇：「化学センサー材料と検知機構 半導体ガスセンサー」, 日本金属学会会報, 29, 8, 627-632 (1990)
- (18) Y.Takano, Y.Miya, Y.Tachiyama, Y.Simizu and M.Egashira, "Improvement in Trimethylamine Sensitivity of In_2O_3 and Cr_2O_3 Sensors by Valency Control", *Denki Kagaku*, 58, 12, 1162-1168 (1990)

- (19) S.Matsushima, T.Maekawa, J.Tamaki, N.Miura and N.Yamazoe. "Role of Additives on Alcohol Sensing by Semiconductor Gas Sensor", *Chem. Lett.*, 1989, 845-848 (1989)
- (20) S.Matsushima, Y.Teraoka, N.Miura and N.Yamazoe, "Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide-Based Gas Sensors", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 27, 1798-1802 (1988)

角崎 雅博

(正員) 1951 年 7 月 14 日生まれ。75 年

富山大学大学院工学研究科電子工学専攻(修士課程)卒。同年日本電装㈱入社 83 年退社。現在、富山県工業技術センター機械電子研究所副主幹研究員。主に、機能性セラミックスを用いた薄膜、厚膜型ガスセンサの研究及び新機能部品の研究に従事。電気学会、電子情報通信学会、応用物理学会、電気化学会、化学センサ研究会会員。

寺澤 孝志

(非会員) 1965 年 7 月 26 日生まれ。91 年富

山大学大学院工学研究科電子工学専攻(修士課程)卒。現在、富山県工業技術センター機械電子研究所研究員。主に、機能性高分子の機能発現と評価法、デバイスへの応用に関する研究に従事。応用物理学会、日本化学会、高分子学会

谷野 克巳

(正員) 1946 年 3 月 17 日生まれ。69 年金沢

大学工学部電気工学科卒。現在、富山県工業技術センター統括研究員。主に、電気絶縁材料、導電材料、湿式太陽電池、リチウム二次電池等の開発研究に従事。工学博士(85年)。技術士(83年)。電気学会、回路実装学会、材料技術研究協会、有機エレクトロニクス材料研究会会員。

龍山 智榮

(非会員) 1943 年 4 月 16 日生まれ。72 年大阪

大学大学院工学研究科電子工学専攻(博士課程)卒。同年富山大学工学部に勤務。現在、富山大学工学部電気電子システム工学科教授。工学博士。主に、分子線エピタキシャル成長、超格子構造、半導体や金属の表面、界面の研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会、米国 MRS 会員。