ガスセンサとハイブリッド技術(その2)

Technologies of Hybrid and Gas Sensors (II)

二田 穂積*

3.2 バルク制御形電気低抵抗式センサ

この方式は気相ガスとの反応により半導体にバルク組成(格子欠陥)が酸化還元に変化し、その結果、素子の電気抵抗が変化する原理のものである。組成が変わっても構造が安定であることが必要である。可燃性ガス検知用および燃焼制御用の2種類があり、前者は比較的還元を受けやすい酸化物で素子を作成して、300~500℃の温度で使用するのに対して、後者は難還元性の酸化物を用いて素子を作成し、比較的高温で動作させることを特徴とする。

3.2.1 可燃性ガス検知用センサ

焼結体素子としては γ -酸化鉄センサ¹³⁾が実用化されている。LPガスの選択性が高く、水蒸気やアルコールの影響を受けにくい特徴をもつ。素子低抵抗値はガス濃度が増すと低下するが、それと同時に Fe^{2+} イオン濃度の増大が見られ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が還元され高導電性の Fe_3O_4 に近づくためと考えられる。厚膜素子としては、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ で表わされる。ペロブスカイト酸化物(P型)アルコールセンサとして発表されている¹⁴⁾。

3.2.2 燃焼制御用センサ

この形のセンサは、エンジンの空燃比制御を目的に開発された TiO_2 焼結体素子が実用化されている。この素子は理論空燃比で電気抵抗が急変するので当量近傍での制御性は良好である。しかし、希薄燃焼(リーンバーン)領域では、n型であるため高抵抗となり、制御性がよくない。このセンサは素子部に温度補償用の高温型のサーミスタが取り付けられて使用されている。Fig. 9に TiO_2 焼結体素子¹⁵⁾の特性を示す。この他、ボイラ等の燃焼監視用として、 SnO_2 系やペロブスカイト系のものが発表

されている。この手のセンサでは、ハイブリッド化まで研究されているセンサはないと考えられる^{16),17)}。

3.3 非電気抵抗式センサ

電気抵抗以外の物性に着目したセンサとして、FET方式とダイオード方式がある。電気抵抗式よりも作動温度が低いという特性を有するが、対象とするガスが H_2 や CO 等の反応性の高いものに現在のところ限られており、大気汚染に弱い等実用面から見た場合まだ問題点が多い。しかし、この方式のものは発想がユニークで、超小型化、インテリジェント化が可能であり、今後の展開が期待される。

3.3.1 FET方式

pdゲートMOSFET(metal-Oxide-semiconductor, field-effect-transistor)センサが約10年前Lundströmら

Fig. 9 Characteristics of a typical TiO_2 Sensor¹⁵⁾
(at.700℃)

*Hozumi Futata

矢崎計器/YAZAK METER CO.,LTD.

により発表されて以来¹⁸⁾この方式のセンサはIC技術を直接用いられるセンサとして注目を集め、特に外国において活発な研究が行われ、ようやく実用化の段階にさしかかっている。Fig. 10にこのセンサの構造を示す。MOS-FETではゲート電圧によってドレーン電流を制御するが、そのゲート金属を水素透過性のPd膜で置き換えて、水素存在下では水素がPd膜を透過してPb/SiO₂界面で分極し、その分極が実効ゲート電圧を強めるように作用する。実際には、ドレーン電流がちょうど流れ始めるゲートのしきい値電圧が、水素濃度とともに低下することを水素検知に利用している。数ppmの水素を検知できるほど高感度であるが、当初のものは安定性に問題があった。最近、Fig. 10 (b) のようにPd/SiO₂/Si (MOS) 構造からPd/Al₂O₃/SiO₂/Si (MAOS) 構造にすることによって、安定性の向上が図られている。FETセンサは作動温度が150℃以下に抑えられるので、被検ガスの種類が限られ、応答速度もあまり大きくない。しかし、ゲート構造や表面処理によって、H₂以外にもNH₃やCOの測定が試みられている。Fig. 11にCOガス用の構造を示す。このように、本質的に高温に弱い等の弱点のためガスセンサとしての複合化には至っていないようであるが、あまり高温動作を要しない湿度、あるいはイオン測定等の用途には多機能センサとしての応用が進められている^{21),22)}。

Fig. 10 FET-type sensor^{18),19)}

Fig. 11 Cross section of Pd-gate MOSFET element detective CO gas²⁰⁾

3.3.2 ダイオード方式

金属-半導体接合ダイオード素子は金属と半導体を接合すれば電荷の移動が起って、接合面にショットキー障壁が生じ整流作用が表われる。この作用がガス吸着により変化することをガスセンサに利用する。例えば Pd-TiO₂ 素子では、電流-電圧曲線は空気中のH₂濃度によってFig. 12のように変化する²³⁾。したがって、一定バイアス電圧下での電流値、あるいは一定電流を与えるバイアス電圧値からH₂濃度を知ることができる。同構造のAu-TiO₂ 素子は常温で1 ppm程度のシランガス (SiH₄) にも応答する²⁴⁾。FET方式と同様に安定性の面で、もう一步であるが、MOS構造を用いたこのタイプの素子の研究等は盛んに行われている。

3.3.3 ダイオード式の複合化の試みの例

【例 1】²⁵⁾ ゲート金属による特性を調べるために1つのSi基盤上に6個のMIS (Metal-Insulator-Semiconductor) ガスセンサを組み合わせた例をFig. 13の写真に示す。ここでは、Pd-AgやPdだけの金属によるH₂ガスの応答速度の違いや、H₂, O₂, NO₂混合気中の特性を調べている。

【例 2】²⁶⁾ この例は、MISガスセンサを実用的に使用するために、集積化デバイスを作成した例である。Fig. 14にそのパターン図を示す。これは、pnのSiの上に水素センサ用のダイオードとトランジスタを載せ、さらにまったく同じ構造でPd膜だけを外したものを、それぞれ参照として配置してある。基盤中央に発熱用トランジスタ

Fig. 12 Current-voltage characteristics of Pd/TiO₂ diode element²³⁾

Fig. 13 Scanning Electron Microscope (SEM) picture of the diode array mounted in a TO-5 header. The 2mm dimension marker is at the top. The small circles in the center are alignment marks for the metallization masks²⁵⁾

Fig. 14 Pattern of an integrated hydrogen switching sensor fixed with a heater²⁶⁾

タを置き、TSDは基盤温度測定用のダイオードである。

4. 固体電解質ガスセンサ

固体電解質は特定のイオンだけを選択的に透過させる機能をもっている。これを隔膜として用い、特定のガスを反応物質とする電気化学セルをつくれれば、その起電力あるいは電流値からガスを検知定量することができる。最もよく用いられる方式は、固定電解質隔膜の両側のガス分圧の違いによる濃淡分極（平衡起電力）を測定するタイプであるが、このような平衡起電力ではなく、混成電位を測る方式のセンサも有用である。電流値を出力信

Fig. 15 Schematic structure of the solid-state electrolyte sensor ($PO_2 > PO_2'$)

号とするものにも、電解電流および短絡電流を用いる二つの方式がある。

4.1 平衡起電力検出方式

この方式の代表は、安定化ジルコニア酸素センサである。Fig. 15に示すように ZrO_2 に CaO や Y_2O_3 等を約10%モル固溶した安定化ジルコニア（酸素イオン導電体）を障壁とし、その両側に多孔性白金電極を取り付けて電気代学セルをつくる。両極のガス雰囲気酸素分圧を PO_2 および P_{O_2}'' とすれば、この系は素酸濃淡電池となり、次のNernst式に従う起電力を生じる。

$$E = RT/4F \cdot \ln P_{O_2}'' / P_{O_2}'$$

したがって、一方の極の酸素分圧 P_{O_2}' が概知（基準）であれば、起電力より他方の極に流す被検ガス中の酸素分圧 P_{O_2}'' を知ることができる。一定 P_{O_2}'' を得るには、標準ガス（空気など）を流すか金属一酸化物系の平衡酸素圧を利用する。ところで、センサとして安定な動作を得るには、少なくとも500℃程度以上の高温にしなければならないが、最近ではより低い温度で安定に使用するために、材料の検討あるいはジルコニア電解質のフッ酸処理等により、作動温度が300℃程度まで下げて使用されている。このようなセンサは、現在、ボイラや自動車エンジンの空燃比制御、溶解金属中の酸素活量測定などに実用化されている²⁷⁾。形状的には、かなり大きい構造をしたものが多い。

4.2 電流検出方式

安定化ジルコニア（ディスク）の両側に電極をつけ、その一方をシールして小さな孔のキャピラリを介してのみ外気に通じるようにする。今、シールした側の電極を負に、他方の電極を正にする向きの電圧を印加すれば酸素はシールした側から他方へと吸み出される。印加電圧を大きくすれば、酸素の吸み出し速度はしだいに大きくなるが、ついにはキャピラリを通しての酸素の拡散が律速となり飽和する。この時の限界電流は外気の酸素分圧に比例するので、この値から酸素分圧を知ることができる。実際には、キャピラリの代わりにスピネル多孔質層

(約600 μm)をガスの拡散層とするものが開発されている²⁸⁾。**Fig. 16**に限界電流の基本特性を示す。このタイプは、酸素濃度依存性がよく、小型化され、酸素濃度測定用に実用化されている²⁹⁾。最近、多孔質基板にZrO₂電解質をスパッタした薄膜型も開発されている³⁰⁾。**Fig. 17**に薄膜型の構造図を示す。可熱性ガスを対象とする場合には、両極間に電池起電力が発生するので、両電極を短絡した時の短絡電流値からガス濃度を検出する電解質にプロトン導電体を用いた素子が試作され、小型多機能化の可能性が発表されている。**Fig. 18**にプロトン導電体式積層型厚膜素子の構造を示す³¹⁾。

5. 電解質溶液を用いる電気化学式ガスセンサ³²⁾

イオン導電相に電解質溶液を用いる電気化学式ガスセンサは古くから開発使用されている。定電位電解式とガルバニ電池式との二つがある。ここでは、構造上の理由等より小型化が難しく、複合化の可能性が低いので説明は省略させてもらうが、このタイプも寿命等の改良は続けられており、最近、ガルバニ式酸素センサとして5年

以上寿命があるものが開発され発売されている。

6. 接触燃焼式ガスセンサ³³⁾

pt線に酸化活性の高い触媒物質を披覆した素子に可燃性ガスを含む空気を接触させると、触媒上で可燃性ガスと酸素との反応に伴う燃焼熱によりpt線の抵抗が変化することを利用したものであるが、半導体と比較して披検ガスに対して濃度依存性がほぼ直線的で、定量性に優れ高級型の可熱性ガス検知器用として多量に使用されているが、微量ガスに対してやや感度が悪く、その構造性からもインテリジェント化や複合化には不向である。

7. 水晶振動式ガスセンサ

水晶振動子の表面に薄膜（塗布膜）を固着すると、共振周波数が塗布膜の重量に比例して、次式のように変化する。

$$\Delta F = 2.3 \times 10^6 \times F^2 \times \Delta W/A$$

ここでF：水晶振動子の共振周波数 [MHz]， ΔF ：

Fig. 16 Structure of the capillary type oxygen sensor²⁸⁾

Fig. 17 Structure of thin film limiting current-type oxygen sensor³⁰⁾

Fig. 18 Structure of the modified amperometric sensor³¹⁾

その変化 [Hz], ΔW : 塗布膜重量 [g], A : 塗布膜面積 [cm^2] である。

一般に、水晶振動子の重量検出限界は約 10^{-12}g に対するとはいわれ、塗布膜へのガス吸着時に起こるわずかな重量増加に伴う周波数変化からガスを検知しようとするものである。素子構造をFig. 19に示すが、3～10MHzの共振周波数をもつATカット振動子の両面にAu電極を蒸着し、さらにその上にガスを選択的に吸収する塗布膜を形成している。ガス検出感度が高いので極微量が問題となる SO_2 や NH_3 等の有毒ガス検知に適している^{34), 35)}。また最近、このセンサを複数個用いた臭いセンサ等が試作され、インテリジェントセンサの可能性を示唆されているが、塗布膜の寿命が1～2ヶ月程度であることが本センサへの実用化への妨げとなっている。

8. まとめ

現状のガスセンサについて、雑ばくに述べてきたが、ガスセンサのハイブリッド化は、今後に期待するところが大である。半導体式のMOSFETやMISダイオードガスセンサが、そのハイブリッド化に最も近い位置にあり、使用面を考えた実用化は期待できる。耐久性や応答速度の面からは、半導体厚膜印刷型（加熱型電気抵抗式）素子をより小型し、さらにガス選択性の向上をはかる研究が進行中であり³⁶⁾、ハイブリッド化されたインテリジェントセンサも、近い将来実現化されると考える。ところで、ハイブリッド化センサを開発するうえで必要なのは、使用目的の分類や使用条件等の整理にあるが、その複雑さの為に研究が立ち遅れている。それらのソフト化技術の促進がぜひ必要である。

9. おわりに

一部のガスセンサしか扱っておらず、さらに、ハイブリッド技術等、門外漢の私がガスセンサのハイブリッド技術を紹介する等おこがましい限りであるが、1人のセンサ屋として、人間の感覚に代る臭気センサや煙ガスセンサは夢であり、いつも一歩近づいたセンサにしたいと望んでおり、その勉強の意味でこの文章を書かせてもらった。それゆえに、電子、電気技術の専門家の方等には、ハイブリッド化センサの製造方法の説明で不満足なところが多くみられたと思う。引用文献を参考にさせていただくことで、お許し願いたい。最後に資料の提供を御許可をいただいた山添昇教授にお礼を述べる。

Fig. 19 Structure of the quartz resonance type sensor ³⁵⁾

参考・引用文献

- 12) A.IKEGAMI他: Transducer '85, Digest of Technical Papers, p.136, (1985)
- 13) 松岡道雄他: National Technical Report, 24, p.461, (1978)
- 14) 桜井洋他: 電気学会電子装置研究会資料, FDD-75-48, (1975)
- 15) T.Y.Tien他: Am, Ceram.Soc.Bull., 54, 280, (1975)
- 16) 清山哲郎監修: 化学センサ実用便覧, p.96～97, フジ・テクノシステム, (1986)
- 17) 安形和俊他: 第5回化学センサ研究発表会要旨集, p.59～60, (1986)
- 18) I.Lundstrom他: Appl. Phys. Lett., 26, p.155, (1975)
- 19) M.Armgarth他: Digest of Technical Papers, Transducers '85, Philadelphia, p.235, (1985)
- 20) K.Dobos他: Proc. Intern. Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, p.464, (1983)
- 21) M.Higikigawa他: Digest of Technical Papers, Transducers '85, Philadelphia, p.221, (1985)
- 22) J.Kimura他: Digest of Technical Papers, Transducers '85, Philadelphia, p.152, (1985)
- 23) N.Yamamoto他: Surf. Sci., 92, 402, (1980)
- 24) N.Yamamoto他: Surf. Sci., 146, (1984)
- 25) R.C.Hughes '87, Tokyo, p.635～639, (1987)
- 26) 山本達夫他: 薄膜第131委員会, 第125回研究会資料, (1984)
- 27) 清山哲郎監修: 化学センサ実用便覧, p.404, フジ・テクノシステム, (1986)
- 28) 佐治啓市他: 第4回「センサの基礎と応用」シンポジウム予稿集, p.37, (1984)
- 29) 中沢光博他: 電子材料, p.115～119, (1985)
- 30) 高橋英昭他: 第4回化学センサ研究発表会要旨集, p.41～42, (1985)
- 31) 清水陽一他: 第7回化学センサ研究発表会要旨集, p.101～104, (1988)
- 32) 磯部満夫: センサ技術, 4 (13), 27, (1984)
- 33) 彦坂亘宏他: 矢崎技術レポート, Vol. 2, p.84～90, (1977)
- 34) 清山哲郎編他: 化学センサー, p.116, 講談社, (1982)
- 35) J.Hlavay他: Anal. Chem., 49(13), 1980, (1977)
- 36) 中原毅他: 第6回化学センサ研究発表会要旨集, p.21～22, (1987)