

金属酸化物ガスセンサにおける経年的な特性変化の原因究明 (I)

Study of long-term stability in the gas sensor using the metal oxide semiconductor

前川 亨, 皆越知世

T. Maekawa, C. Minagoshi

新コスモス電機(株)

New Cosmos Electric. Co., Ltd.

家庭や事業所におけるガス爆発事故防止のためのガス漏れ警報器用センサについて、信頼性向上を図る研究および開発を行っている[1-3]。ここで、センサエレメントは、常に 500℃以上の高温で数年以上動作するため、長期間にわたる熱的な影響によりセンシング材料(酸化スズ系材料)の性質が変化することが懸念されており、実際に使用開始後 5 年以上のセンサにおいては次第に性能変化する場合がある。しかしながら、これまで、ガスセンサエレメントの材料が、長期間、しかも、市場でどのように変化したのかを詳しく調査した例はない。そこで、本課題では、実際に市場で使用された警報器を回収し、材料が経年的にどのように変化し、ガスセンシング特性の変化に及ぼす影響を詳しく調査した。ここで、実用化されているセンサエレメントは、φ0.6mm 程度と微小であるため、試料調整の工夫を行った上、SPring-8 の高強度 X 線を利用することで、主としてセンシング材料の粒成長に着眼し系統的に調査を行った。その結果、市場回収品、試験通電品とも、顕著な粒成長は確認されず、これまで主たる劣化原因とされていた粒成長の影響はほとんどないことが示された。

キーワード： 安全・安心、ガスセンサ、信頼性評価

背景と研究目的：

各種ガス漏れ警報器は広く一般に普及し、安全で快適な暮らしに貢献をしている。しかしながら、万が一のガス漏れに伴う事故が発生した場合は、人命をも脅かす大きな被害になりかねない。当社では、1964 年に世界初の家庭用ガス漏れ警報器を発売して以来、ガス漏れ警報器の開発、販売、普及により、ガスの安全利用に貢献している。しかしながら、近年の住宅の高気密化、生活環境の変化に伴い、ガスセンサを設置している環境が大きく変化しており、それまでは無かった原因によって、センサ素子の感度劣化や誤報など、保安機器として致命的な問題を発生しかねない。そこで、5 年間メンテフリー、かつ、性能保証が必要なガス漏れ警報器において、長期間にわたってその信頼性をこれまで以上に確立するためには、ガスセンサの経年的な特性変化のメカニズムを詳細に調査する必要がある。つまり、センサの動作状態(センサ温度：約 500℃以上)において、センシング材料がどのように変化したのかを明確にすることが第一と考えるからである。そこで今回は、実際に市場環境下で数年以上使用された満期品のガスセンサを回収し、標準環境下での試験通電品とともに分析しその劣化メカニズムを明らかにすることを目的とした。その結

果から、より信頼性の高いガスセンサを開発し、ガスの安全利用に貢献することを最終目標としている。

実験：

市場から回収した 1 万台程度のガス警報器のうち、その製造年月日、および、設置日から約 4 年使用されたもののみを分類し、センサ素子を取り出した。回収したセンサ素子は、図 1(a)に示したようにセンサエレメントである球状焼結体の表面、(b)のとおり球状焼結体断面を BL19B2 に設置してある粉末 X 線回折計(大型デバイシェラーカメラ)により、X 線回折測定を行った。図 1(c)は球状焼結体表面の X 線回折測定を行っている様子である。ここで、一般的な測定とは異なるため、専用のサンプリングフォルダを作製し測定を行った。ただし、前記測定は素子 1 個からの情報、つまり、一か所の設置現場、警報器における情報にすぎないため、あわせて、同様のセンサ素子を 200 個以上から、球状焼結体のみを取り外したうえ、センシング材料を粉末として準備し、キャピラリによる測定も行った。一方、出荷されずに試験用として標準環境下で長期通電保管しているセンサを比較品として同様の測定を行った。得られたデータはシェラーの式により結晶子サイズを見積もった。粉末試料の測定では、リートベルト法により格子定数の精密化を行った。ここで、解析にはコンピュータプログラム RIETAN-2000[4]を用いた。

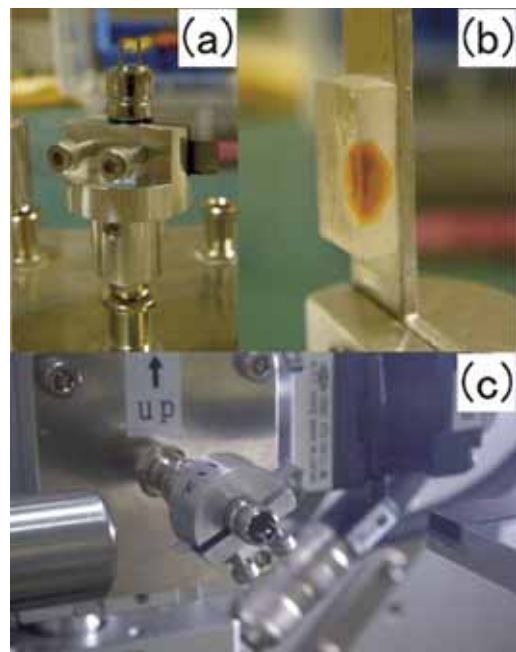


図 1 センサ素子のセンシングエレメント(球状焼結体)の測定の様子；(a)球状焼結体表面の測定、および、専用フォルダ、(b)球状焼結体断面の測定時の試料調整、(c)測定の様子

結果及び考察：

表 1 に得られたデータより算出した結晶子サイズをまとめた。なお、測定は同様の異なる試料(センサ)5 個で行いその結果をすべて示した。その結果、市場で約 4 年間使用されたセンサにおけるセンシング材料の結晶子サイズは、同一生産ロットの無通電保管品(未使用品)と比較して若干の粒成長があるものの、その差は極めて小さく、長期間の通電でも粒成長はさほど進んでいな

表 1 市場回収品および無通電保管品におけるセンシング材料の結晶子サイズ

試料	測定箇所	試料No.	結晶子サイズ(nm)				
			1	2	3	4	5
市場回収品	焼結体表面		21.5	24.4	24.3	24.9	23.7
無通電保管品	焼結体表面		26.4	22.1	22.3	22.4	22.5
市場回収品	焼結体断面		28.4	27.5	27.4	27.5	27.0
無通電保管品	焼結体断面		23.6	24.6	25.3	24.6	24.4

いことを確認した。ただし、球状焼結体表面より多少断面の粒子径が大きい傾向にあったが、これは、焼結体内部に加熱用ヒータがあるため、その温度分布に起因するものであるが、いずれも無通電保管品と比較するとその差は小さかった。図2に通電保管品(製品と同じ動作状態)で長期間保管されているセンサエレメントの球状焼結体断面の結晶子サイズを示す。この結果からも、長期間にわたる熱的な影響によりセンシング材料の結晶成長は認められなかった。最後に、市場回収品 200台以上から精製したセンシング材料粉末のリートベルト解析結果を表2に示す。なお、比較用として、保管されていた原料粉末の測定結果をあわせて示した。その結果、原料粉末

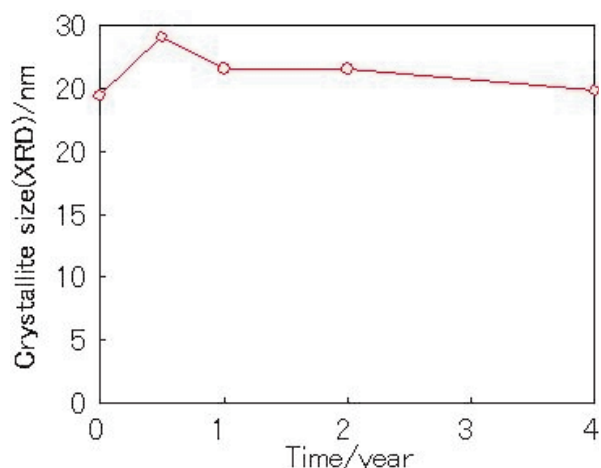


図2 通電保管品におけるセンサエレメントの球状焼結体の結晶子サイズの変化

と比較すると無通電保管品は、製造工程における焼結処理時により多少の結晶成長がみとめられ、また、市場回収品はさらに若干の結晶成長がみとめられた。ただし、前述と同じように、その際は極めて小さかった。また、それぞれで格子定数の差はさほど認められず、長期間の使用により、たとえば不純物の固溶などによる結晶構造の変化も認められなかった。

以上のことから、現在使用されているガス漏れ警報器用センサにおけるセンサ材料は、数年にわたる加熱状態においても、粒成長、結晶構造に顕著な変化はみられず、センサの劣化原因は、これまで一般的にいわれていた前述の原因ではないことが明らかになった。

表2 市場回収品、無通電保管品および原料粉末におけるセンシング材料の結晶構造解析結果

試料	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	S	Crystallite size (nm)
市場回収品	4.73603(4)	3.18544(3)	71.4495(12)	2.42	26.7
無通電保管品	4.73536(5)	3.18494(4)	71.4179(13)	2.52	22.7
原料	4.73660(6)	3.18569(5)	71.4722(16)	2.61	20.3

今後の課題：

金属酸化物半導体式センサの経年的な性能変化の原因の一つとして、従来から指摘されていたセンシング材料粒子の粒成長による活性の変化は観察されなかった。したがって、性能変化の原因として、あわせて指摘されている設置環境における雰囲気吸着した被毒性物質の影響が考えられた。したがって、今後被毒性ガスによるセンサの性能変化のメカニズム解明を実施した上、その対策を講じることで、より信頼性の高いガス漏れ警報器用センサの開発と実用化を進めていく予定である。なお、本研究は[課題番号 2008B1920] 金属酸化物ガスセンサにおける経年的な特性変化の原因究明(Ⅱ)で別途実施しあわせて所見を得ている。

謝辞：

本課題を実施するにあたり、(財)高輝度光科学研究センター産業利用推進室の方々に多大なご支援、ご指導をいただきました。また、野村勝裕先生、蔭山博之先生((独)産業技術総合研究所関西センター)からは多くのご指導・ご助言を賜りました。さらに、実験に際して伊藤達也、今林秀和両研究員(新コスモス電機)の協力をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。

参考文献：

- [1] T. Maekawa, C. Minagoshi, S. Nakamura, Chemical Sensors 23-A(2007).
- [2] T. Maekawa, C. Minagoshi, S. Nakamura, K. Nomura and H. Kageyama, Chemical Sensors 24-A(2008).
- [3] 皆越知世, 前川 亨, 鈴木健吾, 野村勝裕, 蔭山博之, マテリアル・インテグレーション 第2巻第05,06号(2008).
- [4] F. Izumi, T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324, 198 (2000).