

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) 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°C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、本課題では、2008B1919 で実施した長期間の加熱状態がもたらすセンシング材料の粒成長の評価とは別に、材料の化学的な状態変化を硬 X 線光電子分光法により評価することを目的とした。これは、一般に、本検知方式(金属酸化物半導体式)のガスセンサでは、たとえばシリコン(有機シリコン化合物)による被毒が性能変化をもたらす主たる原因のひとつと考えられているため、特にシリコン元素に着目した評価を行った。その結果、実際に市場で使用されたセンサ素子のセンシングエレメント材料から、材料由来のシリコン元素とは別に、ガス由来のシリコン元素が検出され、市場環境下にはシリコン元素が存在し、これらがセンサの性能変化に少なからず影響を及ぼしていることを明らかにした。

キーワード： 安全・安心、ガスセンサ、信頼性評価、硬 X 線光電子分光

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原因を詳細に調査する必要がある。ここで、金属酸化物半導体式センサの性能変化の原因の一つとして考えられているシリコン被毒について詳細な検討を行った。これは、金属酸化物半導体式ガスセンサでは、センサの動作状態では高温に加熱されているため、シリコンが存在すると、材料表面の活性点でシリコンが熱分解反応を起こし、シリカとして吸着しセンサ材料の酸化活性が著しく低下することが原因とされている。そこで今回は、実際に市場で数年以上使用された満期品のガスセンサを回収し、意図的に被毒試験を施したセンサ素子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。なお、本課題で利用した装置の波長とセンシング材料の粒子径[1]から、得られる情報は粒子表層を含む全体(バルク)の状態である。

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、そのセンシングエレメント球状焼結体(φ0.6mm)のみを慎重に取り外したうえ(図 1 a)、焼結体内部の加熱用微小コイルとセンシング材料(酸化スズ系材料)を分離した(図 1 b)。その後、センシング材料から不純物を取り除き(図 1 c)、粉砕することで粉末試料を得た(図 1 d)。ここで、測定に必要なセンサエレメントは約 200 個程度であった。また、比較用として、回収品と同一ロットで未使用状態で保管されていたセンサ、および、同様の未使用センサに意図的にシリコンガス(ヘキサメチルジシロキサン、HMDSO)を暴露させて得たセンサを同様に試料粉末に調製し測定を試みた。

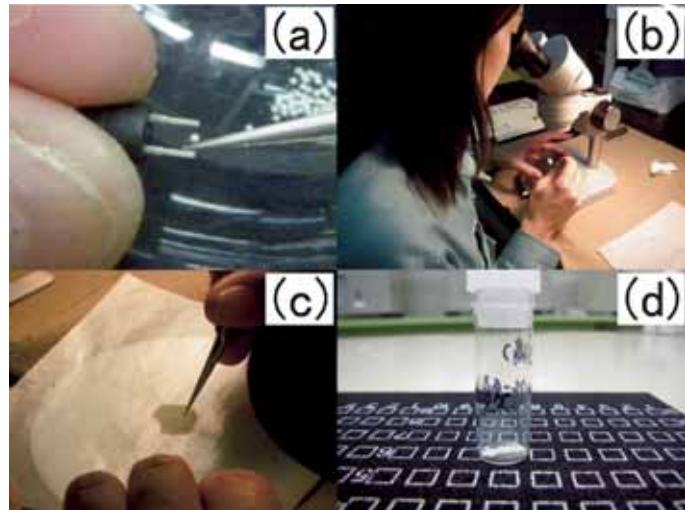


図 1 センサ素子から試料粉末を調製している様子；(a)センサ素子から球状焼結体を分離、(b)センシング材料と加熱用微小コイルの分離、(c)不純物の取り出し、(d)測定用試料粉末

結果および考察：

それぞれの試料粉末について、Wide scan により不純物(使用環境下由来と考えられる元素)の有無について測定したが、原料由来の元素以外は検出できなかった。そこで、シリコン元素に注目しその結合エネルギーの測定を行った。その結果を図 2 に示す。ここで、センシング材料は、製造工程中の粉砕処理工程の際に、粉砕容器に含まれるシリコン元素が極微量含まれている。なお、図 2 は比較しやすくするために、強度で規格化して示した。図より、未使用のセンシング材料と比較して、回収したセンサ、および、意図的に HMDSO で被毒させたセンサのセンシング材料からのスペクトルの形状が異なることがわかった。これは、原料由来のシリコンと、ガス由来のシリコンとでは、その結合状態が異なり、市場から回収したセンサには、ガス由来のシリコンが含まれていることを示したものと考えた。このことが

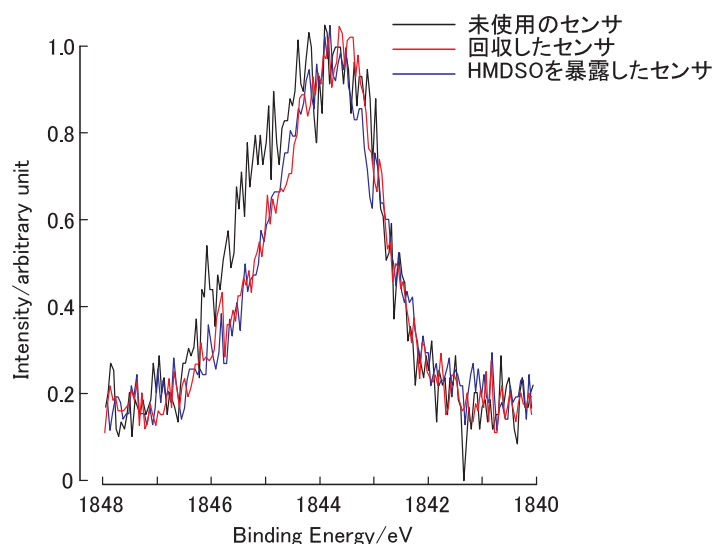


図 2 回収品、未使用、および、意図的に被毒させたセンサから取り出したセンシング材料におけるシリコン元素の結合エネルギー

ら、長期間市場で使用したセンサには、ガス由来のシリコンが少量ではあるが暴露され、この程度が多くなるとセンサが被毒され性能変化をもたらす原因であることが強く示唆された。

以上の結果と課題 2008B1919 の結果から、現在使用されているガス漏れ警報器用センサにおける経年的な性能変化の主たる原因は、センサ素子の動作加熱状態による粒成長などの酸化活性の低下ではなく、設置環境下に存在する有機シリコン化合物等による被毒による可能性が高いことが明らかになった。

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シリコン被毒による可能性が示唆され、警報器の設置環境下でガス由来のシリコンの存在が、センシング材料における化学状態の変化をもたらすことが確認された。また、別途実施した[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 (I) と合わせて考慮すると、センサの信頼性向上のためには、センシング材料の高信頼性化(長期間の耐熱性)に加え、設置環境下での耐被毒性向上をはかることで、より高信頼性のガス漏れ警報器を開発できることがわかった。今後、本課題の成果に基づき製品開発を進める予定である。

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、川端有香両研究員(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 21 巻 第 05,06 号(2008).