

ガスセンサ用酸化スズ材料におけるドーパントの相互作用 Effect of Ce and Sb co-dope into SnO₂ for the gas sensor

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[1-2]。ここで、ガスセンシング材料は酸化スズ系金属酸化物半導体材料の焼結体を用い、雰囲気中の可燃性ガスの有無とその量より材料抵抗が変化することを検知原理としている。しかし、本検知方式のセンサでは、動作状態で高温状態であるため、単に酸化スズでは、経年的に粒成長するなどしてセンサの性能が変化することが知られている。したがって、結晶化を阻害し、粒成長を抑制するためにセリウムのドーブにより耐久性を向上させている[3]。一方、酸化スズへ5価のアンチモンをドーブさせることで、材料抵抗の制御(原子価制御)を行い、最適な素子抵抗に制御も行われている。これまで、酸化スズへセリウム、および、アンチモンをドーブさせた場合の結晶構造解析を行いその詳細を明らかにしてきた[4]。そこで、本課題では、酸化スズへセリウムとアンチモンを co-dope させた場合に材料に及ぼす影響の詳細について調査を行った。その結果、セリウムのドーブにより結晶性が大きく低下するが、アンチモンが共存する場合の酸化スズでは、その効果が低下することが明らかになった。

キーワード：安全・安心、ガスセンサ、酸化スズ

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、さらに高い性能と耐久性を両立させた新規なセンシング材料の開発が必要である。これまで、我々は、酸化スズへセリウムをドーブさせることで、材料の結晶化を阻害し、経年的に加熱状態(動作状態)であっても粒成長を抑制する効果があることを見出している[3,4]。一方、酸化スズへアンチモンをドーブすることで材料の原子価制御を行い、素子抵抗値、および、センシング性能が制御されることがすでにわかっている。そこで、本課題では、それぞれのドーパントが同時に固溶した場合、酸化スズの結晶構造へ与える影響の詳細を系統的に調査することを試みた。なお、調査した材料については、中性子回折測定(定常炉、パルス中性子源)による測定[5-8]、各種物性評価[9]、および、ガスセンシング特性の調査も行っており、それらの解析結果により相互補完を行う予定である。このことによりガスセンサ用としての酸化スズ系材料における高信頼性、高性能の実現をはかり、高い信頼性のガス検知警報器の開発を最終的な目的としている。

実験：

酸化スズへセリウムとアンチモンをそれぞれ 0、0.2、0.4、0.6、0.8、および 1.0mol% の組み合わせでドーピングした材料粉末 36 組成、および、その結晶化温度（煅焼）が 600℃と 800℃の合計 72 種類調製した。これらの粉末試料について、BL19B2 に設置してある粉末 X 線回折計（大型デバイセラーカメラ）により X 線回折測定を行った。測定は、キャピラリにそれぞれの試料をいれ室温で行った。得られたデータより最大のピークである (110) 反射からシェラーの式を用いて結晶子サイズを見積もった。なお、本試料粉末は TEM 観察などの所見により格子の歪みや配向性はほとんどないことを前もって確認している。

結果および考察：

図 1 にセリウム、および、アンチモンを固溶させた酸化スズにおいて、煅焼温度がそれぞれ 600℃および 800℃の場合の結晶子サイズをまとめて示した。煅焼温度が高い 800℃において、結晶子サイズが大きくなるが、セリウムのドーピング量が多いほどその増加の程度は小さいことがわかった。また、アンチモンのドーピング量が多い場合も同様に結晶子サイズの増加の程度は小さくなるものの、セリウムと比較するとその程度は小さかった。なお、データは示していないが、測定したすべての試料において、酸化セリウムや酸化アンチモンの存在は認められず単相であった。現在、中性子回折測定結果とあわせて詳細な結晶構造解析を行っており、それぞれのドーパントが及ぼす効果について解明と高信頼性・高性能のガスセンサの開発を同時に進めている。

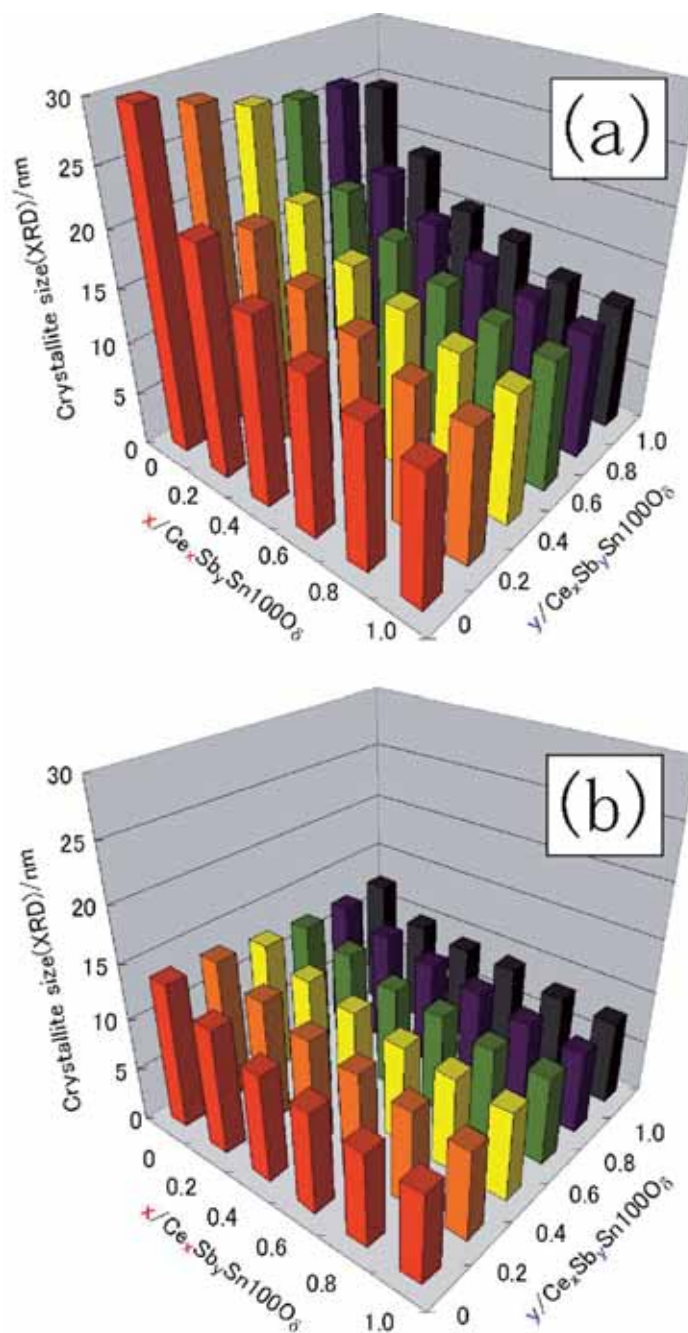


図 1 酸化スズへセリウム、アンチモンをドーピングした場合の結晶子サイズの変化；(a) 煅焼温度：800℃、(b) 煅焼温度：600℃

今後の課題：

金属酸化物半導体式センサにおけるセンシング材料開発のため、系統的に組成制御を行いその詳細を明らかにしている。今後、他の手法との相互補完により高性能、高信頼性を両立させたセンシング材料開発の基本的指針を得ることで、迅速に製品開発に応用する予定である。なお、別途実施した[課題番号 2008B1919]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)、[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)で得られた所見に基づき、信頼性の高いセンサが過酷な設置環境下でもその性能が経年的に維持するための研究開発を進め行く予定である。

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、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21巻 第05,06号(2008).
- [4]前川亨, 皆越知世, 重点産業利用課題報告書[2008A1786](2008)
- [5]平成19年前期共同利用課題(中性子散乱実験設備, 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 東京大学)
- [6]平成20年前期共同利用課題(中性子散乱実験設備, 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 東京大学)
- [7]平成20年度茨城県中性子ビームライン実験課題(大強度陽子加速器施設、茨城県材料構造解析装置)、実施予定
- [8]平成21年前期共同利用課題(中性子散乱実験設備, 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 東京大学)
- [9]平成18年度ナノテク総合支援プロジェクト(文部科学省、大阪大学超高压電子顕微鏡センター)