

## CORRESPONDENCE (3)

ペロブスカイト型酸化物を用いた  
半導体型湿度センサ

荒井 弘 通

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻  
〒816 春日市春日公園六丁目一番地

(1984年5月1日 受理)

Semiconductive Humidity Sensor of  
Perovskite-Type Oxides.

Hiromichi ARAI

Graduate School of Engineering Sciences,  
Department of Materials Science and  
Technology, Kyushu University, Kasuga-shi,  
Fukuoka 816.

(Received May 1, 1984)

空調をはじめとして環境制御は主に温度により行なわれてきたが、精密工業、電子工業、食品工業あるいは繊維工業では、生産管理および品質向上のため湿度による制御の必要性が認識され始めた。さらに最近の自動システム化の驚異的な発展に伴い高性能、長寿命かつ安価な湿度センサの開発が強く望まれている。湿度センサに要求される条件としては、正確な再現性、広範囲で測定可能なこと、速い応答性、長寿命、実用測定範囲内の抵抗値変化、他ガスの影響を受けないこと、温度依存性がないこと、汚れに対する耐久性、製作が容易なこと、安価なことなどがある<sup>1)</sup>。

湿度の検出手段として種々な材料が用いられてきたが、ここ数年、安定なセラミックス材料の開発が積極的に進められている。酸化物系の湿度センサーとしては、細孔構造に吸着した水の物理吸着および毛管凝縮による電気抵抗変化を利用するプロトン伝導型の多孔質セラミック湿度センサと、酸化物半導体に対する水の電子供与的吸着による半導体の抵抗変化を利用する半導体型湿度センサとがある<sup>2)</sup>。プロトン伝導型としては  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  など多数の複合金属酸化物が提案されている<sup>3,4)</sup>。それぞれの酸化物の表面物性（親水性、疎水性、水酸基の状態）と構造（細孔径分布、粒子サイズ、焼結度）及びバルクの性質（導電率、機械的強度）などの関連を考慮して、構成元素、処理条件を変えて性能の高い素子が製作されている。通常 900~1,300°C の温度で焼成した疎水性の多孔質体で、湿度変化に対する応答は数

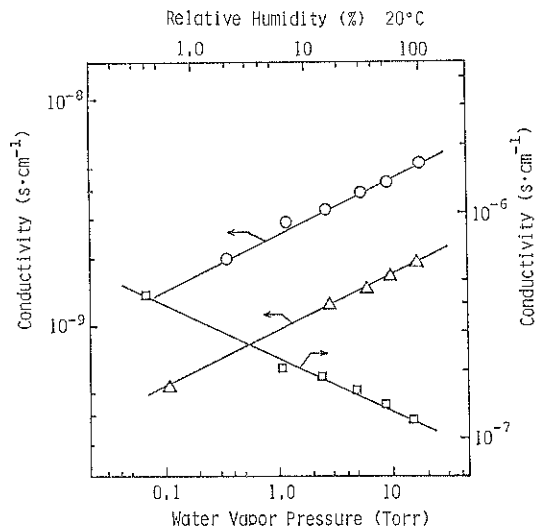


Fig. 1 Conductivity-Humidity characteristics at 400°C ○:  $\text{SrSnO}_3$  (1, 100°C, 2 h) △:  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$  (1, 200°C, 2 h) □:  $\text{SrTiO}_3$  (1, 200°C, 2 h)

秒から2分くらいと速いが経時変化（徐々に高抵抗化する）があり連続使用には適さず、しかも 80°C 以下しか使用できない<sup>5,6)</sup>。常温付近における使用なので再現性ある結果を得るためには使用前に 450°C 以上の素子の加熱クリーニングにより素子表面の汚れを除去する必要がある<sup>5)</sup>。一方、半導体型湿度センサはセラミックス表面への化学吸着による抵抗変化を利用する。したがって高温で作動させるので汚れも自動的に除去され連続使用が可能となる。化学吸着した水は還元性ガスと同じように酸化物表面に対して電子供与体として作用することがわかった。即ち水の化学吸着により n 型半導体では導電率は増し、p 型半導体では減少する<sup>7)</sup>。n 型半導体はプロトン半導体型と同じように湿度が高くなるにつれ、導電率が上がるが、p 型半導体は Fig. 1 に示すように逆の傾向を示すので、明らかにプロトン伝導型と異なる機構のセンサであることがわかる<sup>8)</sup>。

我々は半導体ガスセンサの研究中に水の影響が 400°C 前後の作動温度でもかなりあることから、高温型の湿度センサの可能性を検討した。常温型と異なり表面での水の反応故、親水性が重要な因子と考えられるので、アルカリ土類金属酸化物を選んだ。しかしこれらの酸化物は水との反応で水酸塩が生成し、徐々に変質して行くため低温-高温のサイクル変化における再現性が無くなる。また絶縁体なので湿度が低いとき抵抗が高いため、センサ素子として好ましくないことがわかった。素子の導電性及び化学的安定性の向上および湿度変化による再現性の改善のため、アルカリ土類金属を含んだペロブスカイ

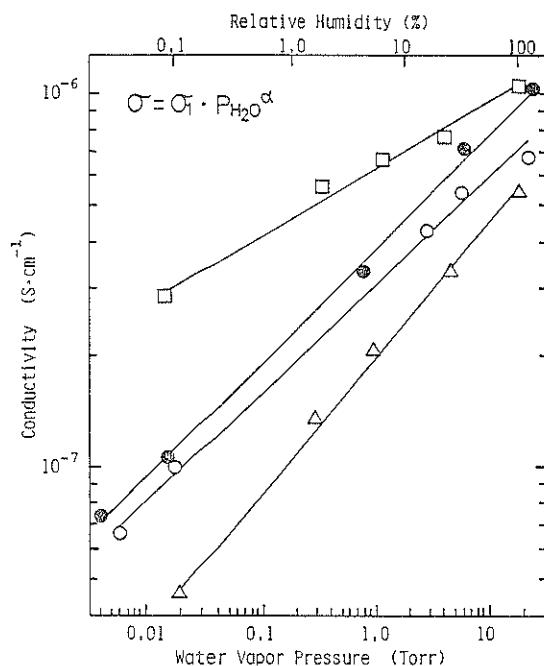


Fig. 2 Effect of sintering condition and molding pressure on conductivity-humidity characteristics of  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{SnO}_3$ .

| Sintering condition | Molding press. ( $\text{t} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | Relative density (%) | $\alpha$ | $\sigma_1$ ( $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) |
|---------------------|----------------------------------------------------|----------------------|----------|------------------------------------------------|
| □ 1,400°C, 6h       | 2.1                                                | 66                   | 0.17     | $6.34 \times 10^{-6}$                          |
| ● 1,300°C, 6h       | 4.2                                                | 66                   | 0.31     | $3.91 \times 10^{-6}$                          |
| ○ 1,300°C, 6h       | 2.1                                                | 64                   | 0.30     | $3.78 \times 10^{-6}$                          |
| △ 1,200°C, 6h       | 2.1                                                | 63                   | 0.37     | $1.98 \times 10^{-6}$                          |

ト型酸化物 ( $\text{ABO}_3$ ) の焼結体を材料として選り研究を行った。特に  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  及び  $\text{SrTiO}_3$  のペロブスカイト型酸化物に比較的良好な感湿特性が現われた。原子価制御した試料でも感湿特性が現われ、Fig. 2 の  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{SnO}_3$  素子の感湿特性が示すように、素子の導電率  $\sigma$  は、 $\sigma = \sigma_1 P_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha$  ( $\sigma_1$ : 水蒸気分圧 1 torr のときの  $\sigma$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ : 水蒸気分圧,  $\alpha$ : 定数) で表わされる。この  $\sigma_1$  および  $\alpha$  は素子の組成、焼結条件、作動湿度によって異なり、焼結温度が高くなって粒子成長が進みネック部が大きくなると、 $\sigma_1$  は増加し  $\alpha$  は減少する。焼結温度が低い素子では  $\alpha$  はほぼ 1/3 で、水蒸気 1 分子の解離吸着と表面格子酸素及び 1 電子トラップした酸素イオン空孔より、2つの表面水酸基を生じるとともに 1 電子が酸化物に供与される機構が考えられる。センサの作動温度を変えると水分子の吸着状態が変化し、感湿特性も変わる<sup>8)</sup>。

$\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{SnO}_3$  素子の  $\sigma$  及び  $\alpha$  の作動温度依存性を調べた結果 (Fig. 3),  $\sigma_1$  は温度が高くなるに従いほぼ単調に増加するが、 $\alpha$  は 400°C で最大値になった。水蒸

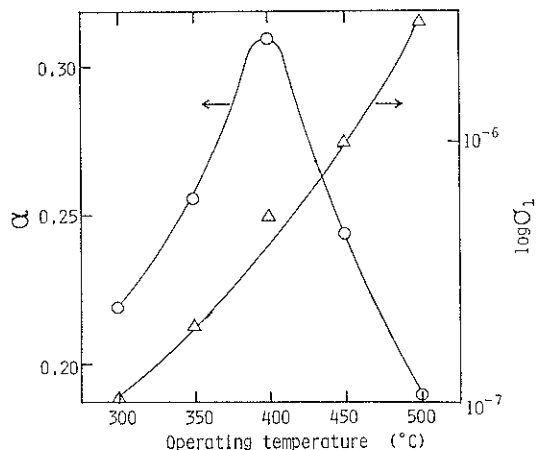


Fig. 3 Influence of operating temperature on  $\sigma_1$  and  $\alpha$  of  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{SnO}_3$  sintered at 1,200°C for 4 h.

気感度は化学吸着水の脱離スペクトルを調べたところ、330°C に化学吸着水のピークが現われたが、これは非平衡状態の結果であるので、実際の作動条件下では化学吸着水量が最大になる温度は 400°C 付近であると考えられる。半導体型湿度センサで問題となる還元性ガスの影響を少なくするために、感湿素子の上に Pt 触媒層を塗布し、還元性ガスを Pt 触媒で燃焼する方法を試みたところ  $\text{C}_3\text{H}_8$  および  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  の感度は著しく減少した。また雰囲気中の相対湿度が 0.5 から 50% に増加すると、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  の影響は全く消失した。これは水蒸気の方が還元性ガスよりも優先的に素子上に吸着するためと考えられる<sup>8)</sup>。

半導体型湿度センサ材料の設計指針としては、ペロブスカイト型酸化物 ( $\text{ABO}_3$ ) の A サイトには水蒸気を吸着し易いアルカリ土類金属イオンを、B サイトには素子の抵抗を適当な大きさに制御する遷移金属イオンを選ぶ。また試料の調製を検討し、試料の焼成及び素子の焼結温度を低くすることにより相対密度を小さくしてネック部を狭くし、かつ、表面積を大きくし水蒸気の吸着量を増加させると  $\alpha$  の値の大きな感湿特性の優れた素子が得られる<sup>8)</sup>。

半導体型湿度センサは先に述べたように経時変化が殆どなく、長期間の使用に耐えるので、今後新しいタイプの湿度センサとして注目され、空調をはじめいろいろな分野に利用されると思われる。

## 文 献

- 1) 荒井弘通: 電気化学 50 (1982) 38.
- 2) T. Seiyama, N. Yamazoe, H. Arai: Sensors and Actuators 4 (1983) 85.
- 3) 荒井弘通: 化学装置 24(7) (1982) 50.

文献 4)~8) は 78 ページの下に載っております。