

トピックス (12)

セラミックガスセンサ

宮 山 勝

東京大学先端科学技術研究センター 〒153 東京都目黒区駒場 4-6-1

(1987年7月20日受理)

Ceramic Gas Sensors

Masaru MIYAYAMA

Research Center for Advanced Science and Technology
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153

(Received July 20, 1987)

Relationship between microstructure and gas sensing characteristics of ceramic gas sensors was described, and highly functional gas sensors using ultrafine particles were reviewed.

Using ultrafine particles brings about activation of particle-surface (for adsorption and redox reaction) as well as increases of surface area and contact-points of particles. As a result, a high sensitivity, rapid response and detection of inactive gas species become possible.

1. はじめに

セラミックガスセンサは、金属酸化物セラミックスの電気的物性が雰囲気中のガスによって変化する性質を利用するものである。近年の電子工業や微粒子製造技術の進歩に伴いその作製法や用途は多様化し、より高機能のセンサへと開発が進められている。

セラミックガスセンサを構成する粒子は数 $10\text{\AA}$ から数 μm のものまで幅広いが、本来、粒子の表面付近のガスによる抵抗変化を利用するものであるため、粒子径が小さくなるほどその変化が素子全体の抵抗変化として現われるようになる。それに加えて、超微粒子化により粒子自身の性質（導電特性、ガス吸着や酸化還元特性）が変化し、それにより新たなセンサ機能が生ずる場合も多い。

ここでは、セラミックガスセンサの微細構造とガス検出特性の関連および超微粒子による高機能化について述べる。

2. 表面制御型ガスセンサ

2.1 原 理

半導体と雰囲気ガスとの相互作用には、物理吸着、化学吸着および吸収がある。ファンデルワールス力により

ガス分子が半導体表面に束縛された物理吸着では、半導体とガス分子の間に電荷移動は生じない。化学吸着では、ガス分子と半導体の間に電子の授受が起こるため、半導体表面には表面電子単位が形成され表面付近での電気抵抗変化が生じる。ガスと半導体の反応がさらに進むと、両者の成分組成が平衡に達するように、ガス分子が半導体内に吸収されたり半導体成分が放出されたりする。その場合には半導体内部の組成（格子欠陥濃度）が変化し抵抗変化が生ずる。

ガスの化学吸着による抵抗変化を利用するものは、表面制御型センサと呼ばれ、可燃性ガスを対象とした現在市販のガスセンサの大部分がこのタイプに属する。

ガス検出機構は次のように考えられている。すなわち、空気中での n 型半導体表面には格子欠陥や不純物に加えて酸素が半導体から電子を引き抜いた負電荷吸着をしている（アクセプタとなっている）ことにより、厚さ数 10 から数 $100\text{\AA}$ の電子空乏層が形成されている。これがポテンシャル障壁となり表面を高抵抗化している。吸着酸素種は、センサとして使用される $200\sim 500^\circ\text{C}$ では O^- , O^{2-} であることが明らかになっている^{1,2)}。ここに還元性ガスが接触すると、ガスとの反応により吸着酸素量が減少して新たな平衡状態に達し、ポテンシャル障壁が小さくなる。粒子、粒界、ネック部よりなる多孔質

焼結体で表面部が高抵抗化している様子を模式的に示すと Fig. 1 のようになる。還元性ガスが接触すると、粒界での障壁の低下³⁾ およびネック部の導電チャンネル幅の拡大⁴⁾ が起こり、素子全体の抵抗が大幅に減少するのである。

このポテンシャル障壁の形状変化やそれによる比抵抗変化は、粒子内部のドナー濃度、ガス吸着による表面でのアクセプタ準位とその濃度および粒子径などが与えられればポアソンの式を用いて計算が可能である。Fig. 2 には、様々な濃度のアクセプタが生成した際の伝導バンドの曲がり（障壁高さ）を計算した例を示す⁵⁾。アクセ

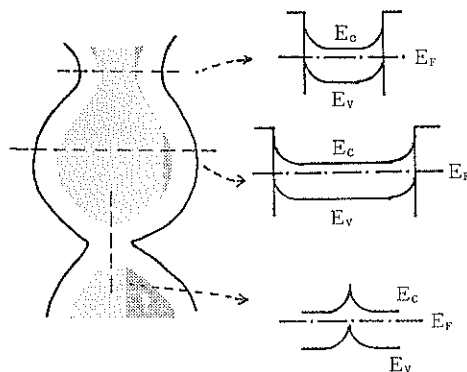


Fig. 1 Schematic view of porous ceramics and energy-band structures. A resistive depletion layer (white region) is formed at the surface and interface. E_c : conduction band, E_v : valence band, E_F : Fermi level

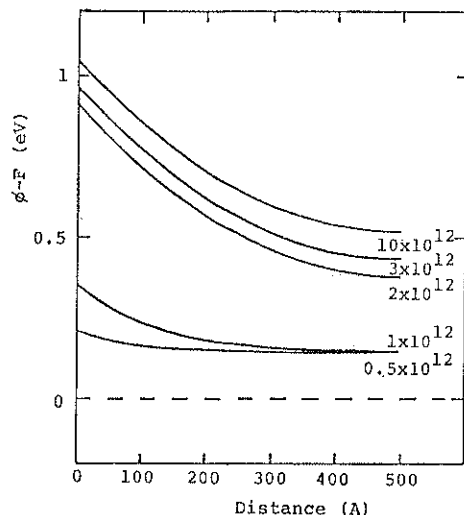


Fig. 2 Barrier heights at several acceptor concentration N_a .⁵⁾ grain diameter: 1000 Å, acceptor level E_a : -1 eV, donor concentration N_d : 10^{18} cm^{-3} , donor level E_d : -0.05 eV

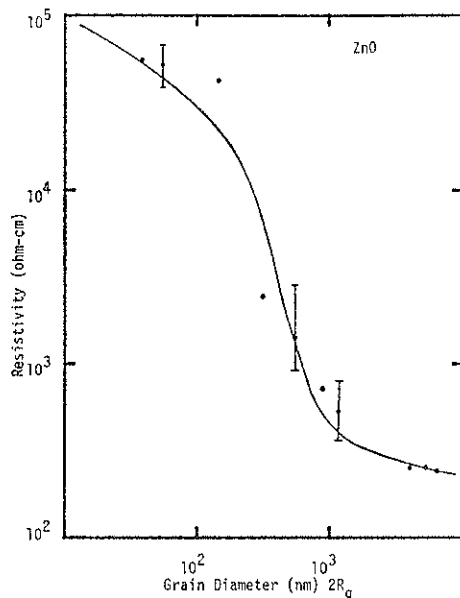


Fig. 3 Measured and calculated resistivity of sputtered ZnO film vs. grain size⁶⁾. N_d : $3.125 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, E_d : -0.05 eV, N_a : $2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, E_a : -0.8 eV, T : 300 K

プタ濃度の減少に伴ない障壁高さが低下することがわかる。アクセプタ濃度が一定の場合、粒子径が非常になくなると粒子内部まで電子空乏層で占められ、粒子全体が高抵抗となる。Fig. 3 は、スパッタ法で作製した ZnO 膜の粒子径と比抵抗の関係を示したものであり、ある粒子径を境として急激に比抵抗が変化する様子がわかる⁶⁾。したがって、高感度のセンサ素子には、表面ポテンシャル障壁の変化が全体の抵抗変化として十分反映されるような適切な粒子径が必要といえる。

2.2 多孔質焼結体、厚膜センサ

センサ素材としては SnO_2 や ZnO などの空気中で安定で電子移動度の大きな n 型半導体を用いられる。これらを多孔質焼結体や、絶縁基板上に固着した厚膜とし、電極と加熱用ヒータを取りつけて使用される。

SnO_2 の出発原料としては、金属スズの硝酸処理や、 SnCl_4 の NH_4OH による加水分解で得られるスズ酸 ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を熱分解した SnO_2 粉体を用いられる。硫酸スズを熱分解した SnO_2 粉体を用いることもある。これに 2 wt% 以下の増感剤 (PdCl_2 など) と、ほぼ等量のバインダ (アルミナ、シリカなど) を混合し、分散媒でペーストとしたのち塗布形成し、600~800°C で焼結させる。 SnO_2 をアルミナなどの基板にスクリーン印刷して焼成し、厚膜として用いる場合には、基板への付着強度を増すため有機性シリカ^{7,8)}やガラスフリット⁹⁾を

加えることが多い。テトラエチルシリケートは粒成長抑制効果も持つ⁸⁾。

五百蔵ら¹⁰⁾によれば、 SnO_2 は数 μm のれき状粒子からなり、各粒子は $100\sim 500\text{\AA}$ の一次粒子からなる。焼成温度や時間を増すほど一次粒子径は増大し、比表面積は $50\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ と減少する。しかし、一次粒子径が $100\sim 500\text{\AA}$ の範囲では、空気中での比抵抗値は変わるが、ガス感度* は Fig. 4 に示すように粒子径に大きくは依存しない。

SnO_2 センサでは、長期間使用すると素子抵抗が減少し、ガス感度 (特に H_2 感度) が鋭敏となる現象が現われる。この変化は清浄空気により回復する部分と回復しない部分からなり、前者は表面水酸基または吸着酸素の減少に起因し、後者は SnO_2 粒子の成長によることが調べられている^{11,12)}。350°C で3年間保持されたものは粒子径が $50\sim 150\text{\AA}$ から $200\sim 400\text{\AA}$ へと成長することが確認されている。

ZnO 焼結体では、市販の ZnO 粉体 (粒子径 $300\sim 5000\text{\AA}$ 程度) が用いられることが多い。これに焼結抑制剤として Ga_2O_3 や Al_2O_3 など3価金属酸化物を微量添加し $800\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼成する。 ZnO 焼結体の空気中の比抵抗は、粒子径や焼結度 (見かけ密度/理論密度) により大きく変化する。焼結度が30% 進行する (粒子は $0.3\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ 程度に成長し、ネック成長もおこる) と比抵抗が約4けたも減少することが報告されてい

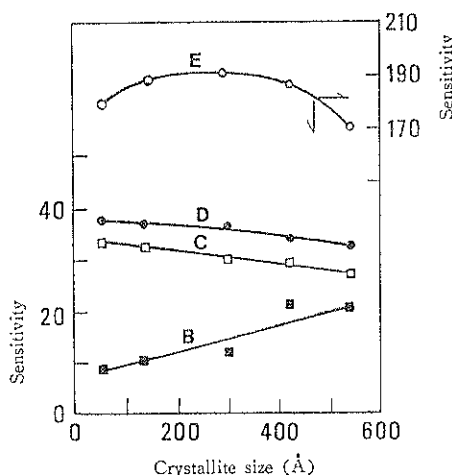


Fig. 4 Relationship between sensitivity and crystallite size¹⁰⁾. sensitivity = R_0/R_g ; B: CH_4 , C: CO , D: $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$, E: H_2 , gas concentration: 2000 ppm

* ガス感度としては、通常、空気中での抵抗 (R_0) と被検ガスを含んだ空気中での抵抗 (R_g) の比 R_0/R_g , あるいは R_0 と抵抗変化 ($\Delta R = R_0 - R_g$) の比 $R_0/\Delta R$ が用いられる。

る¹³⁾。

2.3 超微粒子薄膜センサ

超微粒子製造技術が進むにつれ、センサの小型化、均質化、高精度化のため、超微粒子からなる薄膜として用いる試みが多くなっている。薄膜を設ける方法には、大別して、蒸着、スパッタなどの気相法と、有機金属塩の熱分解による方法とがある。

真空蒸着法では Sn 蒸着膜を酸化させる方法と、 SnO_2 を蒸着後熱処理する方法がある^{14,15)}。 RuO_2 ヒータを取りつけた蒸着 SnO_2 センサ素子の一例を Fig. 5 に示す¹⁴⁾。スパッタ法では、 SnO_2 や ZnO をターゲットとし高周波スパッタリングで作製した例が多い¹⁶⁻¹⁸⁾。いずれの方法でも、粒子径 $50\sim 400\text{\AA}$ 、膜厚 $500\sim 6000\text{\AA}$ の薄膜が得られ、 CO や H_2 に対し 100 ppm 以下でも検出可能である。しかし、作製条件 (基板温度、酸素ガス濃度、膜厚、熱処理温度など) により膜の比抵抗 (格子欠陥濃度) やガス感度が大きく変化することに注意を要する¹⁹⁾。

阿部らは、金属スズ蒸気を減圧酸素中で酸化して基板に凝縮させるというガス中蒸発法により、 $30\sim 150\text{\AA}$ の超微粒子からなる SnO_2 薄膜 (膜厚 $8\sim 100\mu\text{m}$) センサを作製した^{20,21)}。薄膜の微細構造や組成に最も影響を与えるのは形成時の O_2 ガス圧である。 O_2 ガス圧が $0.1\sim 0.5\text{ Torr}$ のときには基板に垂直方向に配列した柱状構造であるが、 5 Torr の場合には超微粒子による海绵状構造となる。 SnO_2 粒子の平均粒径は O_2 ガス圧の $1/2$ 乗に比例して $30\text{\AA}$ (0.5 Torr) から $150\text{\AA}$ (10 Torr) まで増大する。これらの薄膜の比抵抗も変化する、 300°C では $60\text{ }\Omega\text{cm}$ (0.05 Torr) から $6\times 10^5\text{ }\Omega\text{cm}$ (5 Torr) となる。Fig. 6 に、代表的ガスに対する感度の形成時 O_2 ガス圧依存性を示した。 O_2 ガス圧により各ガスの感度が大きく異なり、この違いは、高 O_2 ガス圧下での粒子径の増大と、 0.5 Torr 付近で起こる膜の構造変化によるものと考えられている。

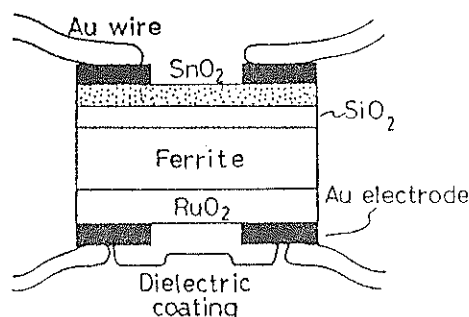


Fig. 5 Cross section of the vacuum-deposited SnO_2 gas sensor element¹⁴⁾.

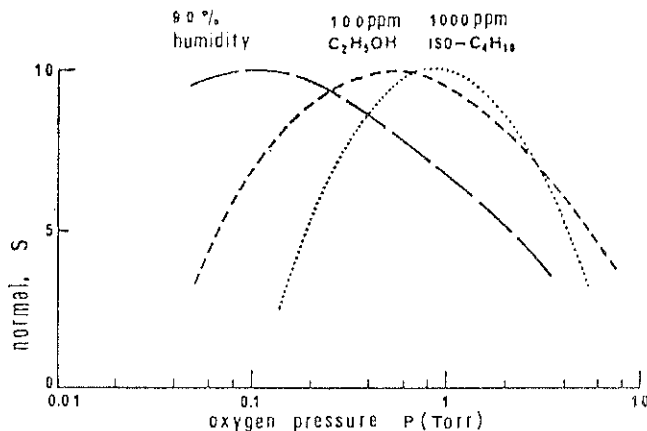


Fig. 6 Sensitivity as a function of oxygen pressure at the deposition time of the ultrafine particle SnO_2 film²⁰⁾, sensor operating temperature: 50°C for H_2O , 250°C for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and 350°C for $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$.

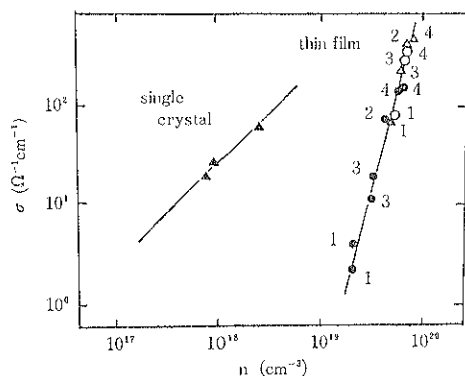


Fig. 7 Interdependence of conductivity σ and electron concentration n at 27°C for the SnO_2 single crystal and thin films subjected to various heat treatments²⁴⁾. $\circ$: pure SnO_2 film of $1000\text{\AA}$ thick, Δ : pure SnO_2 film of $3000\text{\AA}$ thick, $\bullet$: Pd added film of $1000\text{\AA}$ thick. The numbers 1~4 correspond to stages of as-prepared, annealed in vacuum at 397°C , exposed to O_2 - and H_2 -gases at 297°C , respectively.

スパッタ法による超微粒子薄膜では、焼結体型センサでは検出が難しい NO_x やアンモニアについても高感度の検出が可能となる。 NO_x (SnO_2 , ZnO 薄膜)^{17, 22)} やアンモニア (ZnO 薄膜)²³⁾ では、酸素と同様に負電荷吸着するためガス濃度の増加とともに素子抵抗は増大する。両ガスとも数 ppm の濃度でも再現性良く検出できるとされている。

これらの超微粒子薄膜の基礎的な導電特性、ガス検出機構の研究も行われている。Yamazaki らは、 SnO_2 粉末を 10^{-6} Torr の真空中で蒸着させ、その後 O_2 中

900°C で熱処理した、粒径 $300\text{\AA}$ 、膜厚 $1000\text{\AA}$ の SnO_2 薄膜について、単結晶とともに、導電率、ホール係数を測定した²⁴⁾。 O_2 中 0.1 Torr 中での薄膜の導電率、電子濃度、移動度は 130°C 以上で不可逆な温度特性を示す。単結晶の 560°C 以上の同様な現象と比較して、薄膜では単結晶より低温で酸素の解離がおけると説明している。また、Fig. 7 に示すように、導電率 σ の電子濃度 n に対する依存性は、単結晶では $\sigma \propto n^1$ 、薄膜では熱処理、膜厚、雰囲気ガス、Pd 添加によらず $\sigma \propto n^4$ となる。これは、単結晶での移動度が一定であるのに対し、薄膜での移動度が電子濃度の増大による粒界でのポテンシャル障壁の低下に大きく依存していることを示している。

Ogawa らは、前述のガス中蒸発法により作製した海綿状の超微粒子 SnO_2 薄膜 (粒径 $60\sim 80\text{\AA}$ 、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$) と、RF スパッタリング法による柱状構造の薄膜 (膜厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$) の導電率 σ 、電子濃度 n 、移動度 μ を求めている²⁵⁾。Fig. 8 に示すように超微粒子薄膜では n 、 μ ともにエタノール濃度に対して $1/2$ 乗に比例する。 σ はそのため 1 乗に比例することになる。しかし、柱状試料では μ は一定であり、 σ は n の変化 ($1/2$ 乗) にのみ依存する。結晶表面での酸素吸着による電子空乏層の厚みは空気中 250°C で約 $30\text{\AA}$ と計算され、超微粒子薄膜では、粒子 ($60\sim 80\text{\AA}$) の接合するネック部分での導電チャンネルの幅が吸着酸素量の変化の影響を受けやすい状態にあるためと説明されている。

有機金属化合物を熱分解する方法は、気相法にくらべて簡便であり、熱的にも比較的安定な膜が得られる。オクチル酸スズ ($(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_4\text{Sn}$) などをアルコール系溶媒で希釈した原液を基板上へ塗布し、乾燥後加熱すると SnO_2 超微粒子薄膜となる^{26, 27)}。粒子径は $50\sim 100\text{\AA}$ で

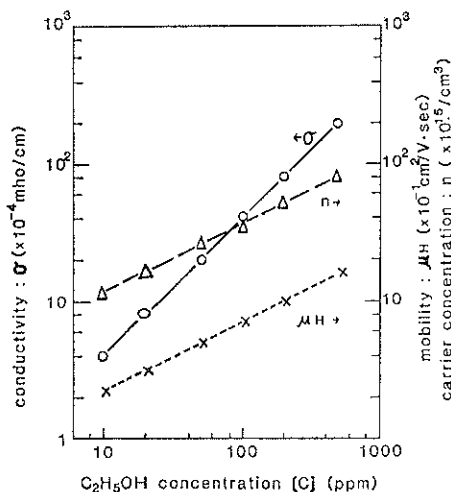


Fig. 8 Conductivity σ , carrier concentration n and mobility μ_H of ultrafine particle SnO_2 film measured at 250°C as a function of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ concentration²⁵⁾.

あり膜厚は $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ まで塗布熱分解の回数により調節できる。素子抵抗を下げる Nb や増感剤としての Pd なども、有機塩として原液に加えることにより容易に添加できる。 H_2 やエタノールに対して高感度で、50 ppm で感度 10 以上を示す。また、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$ の酢酸エチル溶液を酸素中で噴霧熱分解して膜厚 $200 \sim 1000 \text{ \AA}$ の SnO_2 薄膜センサを作製した例もある²⁹⁾。そのセンサではアルコールに対する感度は焼結体型に対して 1 けた以上大きく、90% 応答時間は 30 msec と極めて速い。

3. バルク制御型センサ

雰囲気ガスと半導体の相互作用が吸収までおこり、その結果として組成変化が生じ、比抵抗が変化する現象を利用するセンサである。高温で酸化物半導体の比抵抗が酸素分圧により変化する現象はよく知られており、これを利用した TiO_2 ²⁹⁾、 CoO ³⁰⁾ などの密焼結体を用いた自動車エンジン空燃比制御用酸素センサが提案されている。しかし、これらの作動には 700°C 程度の高温が必要である。このようなタイプのセンサでも超微粒子化により表面積増加と活性化をはかり、作動温度の低下と高感度化を実現した例がある。以下にそれらの例をあげる。

LP ガス用として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いたセンサが開発されている³¹⁾。この素子は、 Fe_3O_4 焼結体 (粒子径 $2000 \sim 5000 \text{ \AA}$ 、空孔率 $60 \sim 70\%$) を $350 \sim 400^\circ\text{C}$ で酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 焼結体としたものである。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は欠陥スピネル構造 $\text{Fe}^{3+}(\square_{1/3}\text{Fe}^{3+}_{2/3})\text{O}_4$ ($\square$: 陽イオン空孔) をもつ物質であるが、還元性ガス中では次第に還元されて

Fe^{2+} イオン濃度が増し、同じスピネル構造である抵抗の極めて小さい Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$) に変化する。還元性ガスがなくなれば速やかに酸化されて再び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へもどる。

一方、コランダム構造の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では、 Fe_3O_4 へ還元される際には結晶構造変化を伴わなければならないため、通常の粒子では上記のような酸化還元はおこりにくくガス感度は小さい。しかし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ でも超微粒子化することによりガス感度を高められることが報告されている³²⁾。硫酸鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を加水分解し加熱処理して得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉体を焼結した素子では、プロパン、エタノール、 H_2 などに高感度である (Fig. 9)。加水分解の際、Ti, Zr, Sn の塩と共沈するとさらに高感度となり、 400°C で 5000 ppm のプロパンに対し感度は 30 以上にもなる³³⁾。

この高感度の原因は、粒子表面に存在する SO_4^{2-} イオンおよび添加物による超微粒子化と非晶質化のためと考えられている。硝酸鉄から合成された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ガス感度はほとんどない) は粒子径 $1000 \text{ \AA}$ 、表面積 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのにくらべて、 SnCl_2 20 mol% を含む硫酸鉄から合成したものは粒子径 $100 \text{ \AA}$ 、表面積 $125 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

さらに、共沈法で Au および Ti を添加、複合化した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が室温付近で CO を選択的に高感度で検知できることが報告された^{34,35)}。共沈法により、 $150 \sim 200 \text{ \AA}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子 (Ti が固溶) の表面に平均 $36 \text{ \AA}$ の

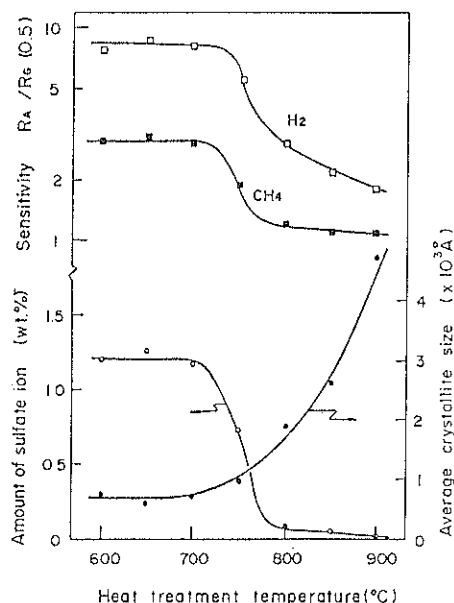


Fig. 9 Influences of heat treatment on gas sensitivity and microstructure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gas sensor³²⁾.

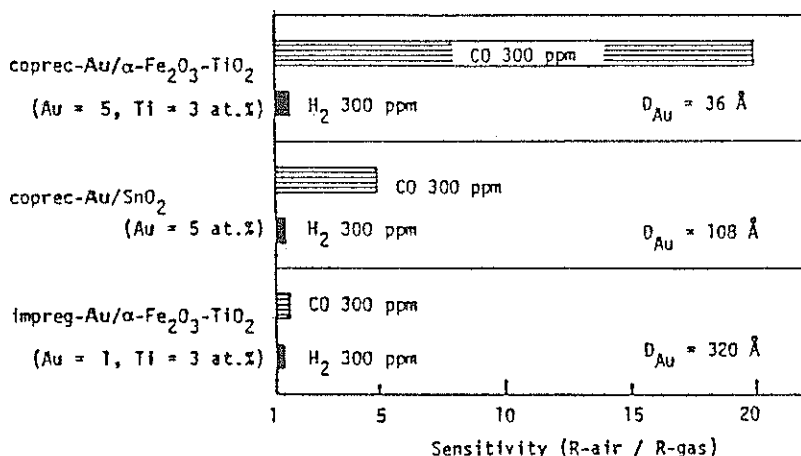


Fig. 10 Comparison of gas sensitivity between Au-dispersed gas sensors³⁵⁾.
 D_{Au} : Au particle diameter

Au 超微粒子が均一に分散された微細構造となり, Fig. 10 に示すように 50°C という低温で CO に対して非常に高感度となる。含浸法で Au を担持したものは Au 粒子径が 320 Å と大きく、感度は低い。超微粒子の Au と α -Fe₂O₃ の相互作用が興味深い。

自動車空燃費制御のための酸素センサとして、スパッタ法により作製された SnO₂ や Nb₂O₅ 薄膜センサが提案された^{36,37)}。Nb₂O₅ 薄膜の場合、センサ素子が 700°C に加熱されていれば、200°C の排気ガスに対して 50 msec 以下という短い応答時間で酸化還元が進行する³⁷⁾。

4. おわりに

ガスセンサ材料においては、超微粒子化により、比表面積が増す、粒子接触部（あるいはネック部）の数が増すという形状の変化と、粒子表面が活性化しガスの吸脱着や酸化還元反応が低温でも速やかに進むという化学的变化がもたらされる。それらにより、ガス検出濃度限界の拡大、迅速な応答、さらに通常では検出されにくいガス種の検出が可能となる。しかし、超微粒子の化学的安定性にはまだ難点があり、センサ特性の経時変化が問題となろう。現在のところ、超微粒子そのものの電気的性質や表面化学反応について明らかでない部分が多く、今後それらの解明により、超微粒子を用いたセンサがさらに発展してゆくと思われる。

文 献

- 1) N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seiyama: *Surf. Sci.* **86**, 335 (1979).
- 2) 高田雅弘, 柳田博明: *窒素協会誌* **87**, 13 (1979).
- 3) 五百蔵弘典: *エレクトロニク・セラミクス* **6** (2), 9 (1975).
- 4) 光藤裕之: *セラミクス* **15**, 339 (1980).
- 5) 植松敬三, 水谷惟基, 加藤誠軌: *窒素協会誌* 第 2 回電子材料研究討論会予稿集 **27** (1982).
- 6) D. J. Leary, J. O. Barnes and A. G. Jordan: *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1382 (1982).
- 7) 兼房慎二, 新田正義, 原留美吉: *日本化学会誌* **1980**, 1591.
- 8) 五百蔵弘典: *電気化学* **51**, 771 (1983).
- 9) T. Oyabu, T. Osawa and T. Kurobe: *J. Appl. Phys.* **53**, 7125 (1982).
- 10) 五百蔵弘典: *電気化学* **50**, 99 (1982).
- 11) 松浦吉展, 高島 敬, 五百蔵弘典: 第 6 回「センサの基礎と応用」シンポジウム講演予稿集 **63** (1986).
- 12) 中村裕司, 鶴谷 毅, 安永 進, 山本 昇, 清山哲郎: *電気化学協会第 5 回化学センサ研究発表会講演予稿集* **55** (1986).
- 13) 高田雅弘, 坪根大輔, 柳田博明: *窒素協会誌* **82**, 271 (1974).
- 14) T. Oyabu: *J. Appl. Phys.* **53**, 2785 (1982).
- 15) 中川益生, 山本 勲, 藤原宜通, 光藤裕之: *日本化学会誌* **1980**, 1609.
- 16) H. Windischmann and P. Mark: *J. Electrochem. Soc.* **126**, 627 (1979).
- 17) S. C. Chang: *IEEE Trans. Electron Dev.* **ED-26**, 1876 (1979).
- 18) G. N. Advani and A. G. Jordan: *J. Electron. Mater.* **9**, 29 (1980).
- 19) U. Dibbern, G. Kürstern and P. Willich: *Proc. 2nd Intern. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux* (1986) p. 127.
- 20) 阿部 淳, 小川久仁, 西川雅博: *Natl. Tech. Rep.* **26**, 457 (1980).
- 21) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa: *J. Electrochem. Soc.* **128**, 685, 2020 (1981).
- 22) S. C. Chang: *U. S. Pat.*, 4358950 (1982).

- 23) H. Nanto, T. Minami and S. Takata: J. Appl. Phys. **60**, 482 (1986).
- 24) T. Yamazaki, U. Mizutani and Y. Iwama: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 454 (1983).
- 25) H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe: J. Appl. Phys. **53**, 4448 (1982).
- 26) 水田 進, 横田 洋, 熊谷俊弥, 近藤和吉: 昭和61年度窯業協会講演予稿集 (第一分冊) (1986) p. 231.
- 27) M. Shiratori, T. Sakai and M. Katsura: Proc. 2nd Intern. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux (1986) p. 155.
- 28) H. Pink, L. Treitinger and L. Vite: Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 513 (1980).
- 29) T. Y. Tien, H. L. Stadler, E. F. Gibson and P. J. Zacmanidis: Am. Ceram. Soc. Bull. **54**, 280 (1975).
- 30) E. M. Logothetis, K. Park, A. H. Meitzler and K. R. Land: Appl. Phys. Lett. **26**, 209 (1975).
- 31) 松岡道雄, 中谷吉彦, 中谷誠一, 界 政行: 電気学会電子装置研究会資料, EDD-78-22 (1978).
- 32) Y. Nakatani, M. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L758 (1982).
- 33) Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 912 (1983).
- 34) 小林哲彦, 春田正毅, 佐野 寛, 中根正典: 電気化学協会第4回化学センサー研究発表会講演予稿集 (1985) p. 55.
- 35) 小林哲彦, 春田正毅, 佐野 寛, 中根正典: 電気化学協会第5回化学センサー研究発表会講演予稿集 (1986) p. 57.
- 36) 外邨 正, 関戸 聡: 電気化学協会第2回化学センサー研究発表会講演予稿集 (1982) p. 28.
- 37) 近藤春義, 高橋英昭, 佐治啓市, 武内 隆, 五十嵐伊勢美: 自動車技術会論文集 **28**, 73 (1984).