

酸化物半導体材料のメソ・マクロ細孔構造を制御する



長崎大学大学院工学研究科
物質科学部門 教授
清水 康博

筆者らの研究室では、酸化物半導体粉末のメソ・マクロ細孔構造を制御することにより、半導体ガスセンサのガス応答特性の改良を行っている。本稿では、それらの研究の一端を以下に紹介する。

酸化物半導体粉末の多孔質厚膜または多孔質焼結体を用いた半導体ガスセンサのガス検知特性は、センサ材料である酸化物半導体粉末の粒径、粒子表面へ

の被検ガスの吸着特性、粒子表面での被検ガスと化学吸着酸素との反応性(触媒活性)等々、様々な因子によって決定される。特に、一对の電極が取り付けられた基板に作製した多孔質厚膜型センサで可燃性ガスを検出する場合、1)酸素と被検ガスのセンサ素子内部への拡散性の相違によりガス応答特性が変化すること、2)センサ材料の触媒活性が高すぎると逆に、被検ガスがセンサ素子の表面から内部へと拡散する過程で反応・消費されるためにガス応答特性が低下すること、がわかっている。これは、電極近傍のセンサ素子内部が、被検ガスの最感応部になっているためである。これらの結果から、高い応答性を示すガスセンサ材料の設計・開発のためには、センサ材料の粒子内および厚膜中のメソ・マクロ細孔構造と、細孔内壁のセンサ材料表面の触媒活性を精密に制御することが重要と考えている。

まず、メソ細孔の制御例を紹介する。界面活性剤を鋳型に用いた液相テンプレート法で、熱安定性に優れたメソポーラスシリカが作製されていたが、筆者の知る限り、2000年代初頭の段階では、熱安定性を示すメソポーラスSnO₂の調製は困難であった。しかし、液相での調製直後のSnO₂粉末をリン酸溶液で処理することによって、600℃程度での焼成後もメソ細孔構造と300m²/g以上の高い比表面積を維持し、熱安定性に優れたメソポーラスSnO₂粉末の調製に成功した(図1参照)。また、このメソポーラスSnO₂粉末を半導体ガスセンサ材料として利用すると、通常の中実のSnO₂粉末を用いた場合と比較して、ガス応答特性を改善できた。しかし、残念ながら、メソポーラス

SnO₂粉末の比表面積の大きさから予想される程度にまでガス応答は改善されなかった。この理由として、いくつかの原因が考えられるが、メソ細孔が小さすぎるが故に、大きな比表面積の大部分を占める粒内のメソ細孔内部のセンサ材料表面までもが、ガス検知に有効に機能していない可能性も考えられ

る。また、粒子内部までメソ細孔構造が発達しているので、ガスの拡散が制限され、応答・回復時間に悪影響を及ぼす可能性も否めない。従って、ガス拡散の容易性の観点からは、マクロ細孔構造の制御も重要と考えている。

一方、センサ材料とは別の目的で、酸化物原料の水溶性塩の溶液(前駆体溶液)の噴霧熱分解法で、その調製条件を制御することにより、中実または中空粒子の調製を行っていた。この方法で、酸化物半導体の前駆体溶液にポリメチルメタクリレート(PMMA)球状粒子を添加すると、粒子内にPMMA球状粒子の形状に由来する細孔構造を有する「かご型多孔質酸化物半導体粒子」が調製できる(図2(b)参照)。

この「かご型多孔質酸化物半導体粒子」の骨格部分にメソ細孔を同時に導入できれば、メソ・マクロ細孔構造を同時に制御でき、ガス応答と応答・回復時間の改善を同時に達成できる可能性がある。

現在、より優れた酸化物半導体ガスセンサ材料の開発のために、最適な調製条件の検討を行っている。

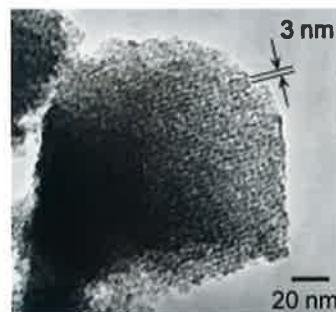
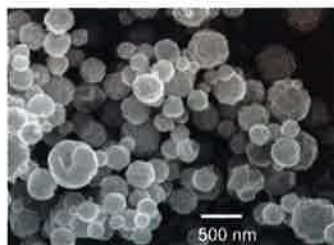


図1 鋳型に界面活性剤を用いて液相テンプレート法で作製したメソポーラス SnO₂粒子のTEM写真



(a) 中実In₂O₃粉末

前駆体溶液へのPMMA球状粒子の添加



(b) 多孔質In₂O₃粉末

図2 噴霧熱分解法で作製したIn₂O₃粒子のSEM写真

化学物質に対する工学的対策と作業環境改善

～化学物質による労働者の健康障害防止に向けて～

【化学物質に対する工学的対策とは…】

有害な化学物質による健康影響を避けるためには、有害な化学物質の使用をやめるか有害性の少ない物質に置き換えるのが最も好ましいことですが、それができない場合には何らかの方法でヒトの身体に接触させないようにすることが大切です。作業現場では労働者と化学物質の接触・体内摂取は主として呼吸器と皮膚を通して起きるので、空気中の有害化学物質の濃度を低く抑えることが重要です。

現在では、以下のような工学的対策が広く使われています。

- ① 有害性の少ない原材料への転換
- ② 有害化学物質との作業者の隔離
- ③ 工法・工程の改良による発散防止
- ④ 発散源の囲い込みによる発散防止
- ⑤ 局所排気による拡散防止
- ⑥ 全体換気による希釈
- ⑦ 排気処理、排液処理による一般環境への放出防止

費用対効果を考慮し、これらの一つあるいは複数を併用します。

このほかにも工学的対策は、化学物質のリスクアセスメント(化学物質等による危険性または有害性等の調査とその結果に基づく措置)のなかのリスク低減措置でも優先度が高く、労働者の健康障害防止の観点から重要な事項に位置づけられています。

【関連法令】

我が国(日本)における主な化学物質関連関係の法体系をまとめると図1になります。

曝露 有害性		労働環境	消費者	環境経由	排出・ストック汚染	廃棄	危機管理
人の健康への影響	急性毒性	毒劇法					化学兵器禁止法
	長期毒性	労働安全衛生法 農薬取締法	食品衛生法 薬事法 家庭用品品質表示法 有害家庭用品規制法 建築基準法	農薬取締法 化学物質審査規制法(化審法)	大気汚染防止法 水質汚濁防止法 土壌汚染対策法	廃棄物処理法等	
生活環境 (動植物を含む) への影響							
オゾン層 破壊性				オゾン層保護法	PRTR・SDS制度	※	

※：フロン回収破壊法等に基づき、特定の製品に含まれるフロン類の回収等に係る措置が講じられている。

図1 我が国の主な化学物質関連関係法体系

図1の労働環境における人の健康への影響(急性毒性・長期毒性)には、毒劇法・労働安全衛生法・農薬取締法があります。このなかで最近の制度改正の一つには労働安全衛生法に基づく、有機溶剤中毒予防規則・特定化学物質障害予防規則・鉛中毒予防規則を平成24年7月1日一部改正施行し、多様な発散防止抑制措置の導入と作業環境測定の評価結果等の労働者への周知が図られ、リスクに基づく合理的な化学物質管理が推進されています。

<参考・引用>新やさしい局排設計教室 沼野雄志、労働衛生のしおり 平成24年度、厚労省 HP <http://www.mhlw.go.jp/>
国内外の化学物質管理制度の概要 平成24年4月27日 経済産業省 化学物質管理課

当社では、化学物質による労働者の健康障害防止のために、一昨年度より工学的対策を用いた作業環境改善事業を開始しました。現在のところ病理・解剖作業で扱うホルムアルデヒドやキシレンを中心に発散防止・抑制を目的とした各種局所排気装置や省エネ、ランニングコストに配慮した除害装置がございます。ぜひご相談、ご活用ください。

(当社ホームページ <http://www.gastec.co.jp/> 作業環境改善製品をご覧ください)

学会発表報告

昨年11月14～16日に福岡で開催された、第52回日本労働衛生工学会において、当社は共同研究を含めて3件の発表を行いました。そのうちの2件について、概要を以下に紹介させていただきます。

●作業環境における検知管を用いた未知ガス定性手法に関する提案

○中村 亜衣、海福 雄一郎、若山 雅彦 (株)ガステック

現在、有機溶剤で24物質、特定化学物質では9物質について、干渉物質が存在しない場合に限り検知管を用いた作業環境測定が認められている。近年、簡易に取り組める化学物質管理が求められる中、自主管理やリスクアセスメント等にも検知管を有効に活用できると考える。本発表では、労働衛生の分野ではあまり知られていないがユニークな特徴を持つものを例に挙げ、化学物質管理に活用できる検知管を紹介する。

未知ガス定性用検知管ポリテックは、1本のガラス管に1～8種類の検知層を充填しており、多成分同時検知が可能である。検知剤が除去剤の役割を兼ねることで、混合成分でも目的成分のみが検知できるように設計されている。検知管を用いた未知ガス定性手法は、ある官能基に対する特異反応を利用し、十数種類の検知管を系統的に用いることで、環境中の有害物質のガスの種類や濃度レベルを絞り込むことが可能な定性手法である。

検知管は簡易・迅速そして経済的であるという特徴を持つことから、化学物質の日常的な管理に最適であり、また作業環境測定士等がリスクアセスメントを実施する際に危険有害性情報を得るための有用なツールとして活用できると考える。

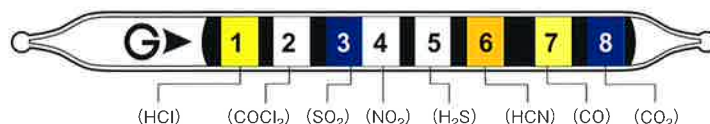


図1 未知ガス定性用検知管の外観図の一例

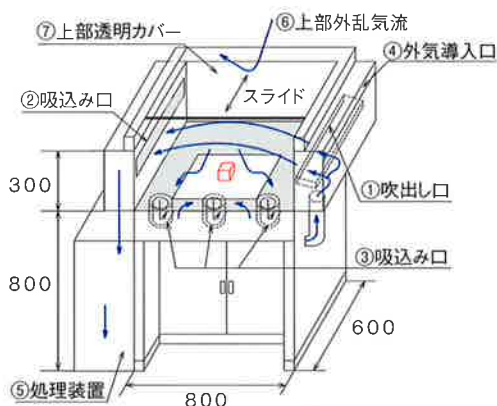
●病理標本切り出し作業時のホルムアルデヒド曝露および標本の乾燥対策

○岩永 裕介¹⁾、笹島 義徳¹⁾、深津 悦朗¹⁾、小口 博史¹⁾、早川 義久²⁾ 1) (株)ガステック 2) (株)セフテック

病理検査を行うために、通常10～20%のホルマリン液に浸漬した検体を水洗い後、必要な部位を切り出し、標本を作製する。切り出し作業時の問題点として、作業者のホルムアルデヒド(以下、FA)への曝露、検体の乾燥が挙げられる。

そこで、「エアシールドタイプ作業台」を開発し、性能試験を行った。プッシュ気流吹出し口を作業面から高さ120mmの側方に設置し、吹出し気流を15°上方へ傾けた。また、プル気流は、プッシュ気流の対面と作業面下部に設けた。作業面上部には、スライド式で任意の位置に固定可能な高透明カバーを設置し、作業性を考慮しつつ、上部外乱気流の影響を無くした。性能試験では、①FAが開口面から漏れないこと、②作業時にFAが開口面から漏れないこと、③上部透明カバーを80%、100%閉じた状態では、空調等による影響を受けないこと、④一般的なプッシュプル装置と比較した場合、検体の乾燥が抑えられることを確認した。

また、一般的なプッシュプル装置と比較して、安全性が高く、乾燥も少ない結果となった。FAに限らず、類似した有害物質取扱作業にも対応できると考える。



展示会情報

●第40回 建築物環境衛生管理全国大会

期間：2013年1月24日(木)～25日(金)
場所：(財)日本教育会館一ツ橋ホール(東京都千代田区)
お問い合わせ先：(財)ビル管理教育センター 総務部編集広報室
Tel：03-5765-0597 E-mail：taikai@bmec.or.jp

●第118回 日本解剖学会総会・全国学術集会

期間：2013年3月28日(木)～30日(土)
場所：サンポートホール高松・かがわ国際展示場
お問い合わせ先：総会・全国学術大会実行委員会事務局
香川大学医学部 形態・機能医学講座 神経機能形態学
Tel：087-891-2088 E-mail：anat118@med.kagawa-u.ac.jp

●Pittcon 2013

期間：2013年3月17日(日)～21日(木)
場所：Pennsylvania Convention Center
1101 Arch Street Philadelphia, PA USA19107
お問い合わせ先：The Pittsburgh Conference
Tel：800-825-3221 E-mail：info@pittcon.org

※上記展示会には、当社も出展しております。
ご来場の際は当社ブースにもお立ち寄り下さい。

安全衛生保護具や作業環境改善機器等の展示を通じて、職場における安全衛生水準の向上を促進し、労働災害のない、働く人の心身両面にわたって健康で快適な職場環境に寄与することを目的とした国内最大の安全保護具・機器等の展示会「第45回緑十字展」が2012年10月24日～26日の間、富山産業会館(テクノホール)で開催され、約8,000名の方が来場されました。

弊社は代表製品であるガス検知管をはじめ、製鉄所等で用いるCOモニタCM-8A、石油精製工場等で用いるマルチガスモニタMX4等の新製品を展示し、多くの方々に関心をいただきました。

これからも、お客様の多様なニーズに応えるべく、「簡易測定器」の開発に努めてまいります。

営業一部 営業課 3係 植松 智



【前号Vol.81の訂正とお詫び】 2012年10月15日に発行いたしました ガステックNEWS Vol.81につきまして、内容に一部誤りがございました。読者の皆様、ならびに関係者の皆様へご迷惑をおかけいたしましたことを深くお詫びし、ここに訂正させていただきます。

訂正箇所

■第2面 爆発性ガスの分類(表の赤枠)

対象とする爆発性ガスを発火温度により「発火度(G1～G5)」、電気火花による着火性または火炎逸走限界値により「爆発等級(1～3)」として段階に分類して数値が大きいほど危険度が高いガスになり下表は代表的な爆発性ガスについて分類したものです。例えば防爆電気機器の記号が「爆発等級2」、「発火度G3」の場合は右表の赤い枠で囲まれた爆発性ガスに対して防爆電気機器として適用できます。

【誤】

発火度	G1	G2	G3	G4	G5	
爆発等級	1	アンモニア 一酸化炭素 エタン トルエン プロパン メタン	エタノール 1-ブタノール ブタン 無水酢酸	ガソリン ヘキサン	アセトアルデヒド エチルエーテル	
	2	石炭ガス	エチレン エチレンオキシド			
	3	水性ガス 水素	アセチレン			二硫化炭素

【正】

発火度	G1	G2	G3	G4	G5	
爆発等級	1	アンモニア 一酸化炭素 エタン トルエン プロパン メタン	エタノール 1-ブタノール ブタン 無水酢酸	ガソリン ヘキサン	アセトアルデヒド エチルエーテル	
	2	石炭ガス	エチレン エチレンオキシド			
	3	水性ガス 水素	アセチレン			二硫化炭素

■第2面 当社防爆電気機器の一覧表

【誤】

製品名称	型式	防爆構造 記号
(中略)	(中略)	(中略)
(酸素・一酸化炭素または酸素・硫化水素) 酸素・毒性ガス検知警報器	GOT-110B-2 GOT-110B-2	本質安全防爆 i
(以下略)	(以下略)	(以下略)

【正】

製品名称	型式	防爆構造 記号
(中略)	(中略)	(中略)
酸素・毒性ガス検知警報器 (酸素・一酸化炭素または酸素・硫化水素)	GOT-110A-2 GOT-110B-2	本質安全防爆 i
(以下略)	(以下略)	(以下略)

■第3面 COTECミニモニタCM-8A 仕様(表)

【誤】第1警報 0ppm以上

【正】第1警報 50ppm以上

お問い合わせにつきましては、弊社営業部までご連絡をお願いいたします。 電話:0467-79-3911 FAX:0467-79-3979

ガステックニュース Vol.82

2013. 冬

発行日/平成25年1月15日(季刊)

発行/株式会社ガステック

編集/ガステックニュース編集部

営業二部 営業開発課

〒252-1195

神奈川県綾瀬市深谷中8-8-6

TEL.0467(79)3911 FAX.0467(79)3979

制作/株式会社ダイシンプリント

●編集スタッフからのお願い

各方面よりの情報、およびご意見・ご要望・ご質問などをお待ちしています。なお、当ニュースは製品・技術情報誌ですので、ぜひご保存ください。また、定期送付をご希望の方は、当社ホームページまたはFAXなどでお申しつけください。次回発行は平成25年4月の予定です。

編集スタッフ

責任者/小口博史

委員/海福雄一郎、高木幸二郎、岩永裕介、林健志



株式会社 ガステック

SINCE 1970

営業本部: 〒252-1195 神奈川県綾瀬市深谷中8-8-6
電話0467(79)3911(代) Fax.0467(79)3979

本社/工場: 〒252-1195 神奈川県綾瀬市深谷中8-8-6
電話0467(79)3900(代) Fax.0467(79)3978

西日本営業所: 〒532-0003 大阪市淀川区宮原2-14-14新大阪グランドビル
電話06(6396)1041 Fax.06(6396)1043

九州営業所: 〒803-0843 北九州市小倉北区金鶏町9-27第一岡部ビル
電話093(652)6665 Fax.093(652)6696

ホームページアドレス: <http://www.gastec.co.jp/>