

特別寄稿 2

金属/半導体間のショットキー接合を利用したガスセンシング

長崎大学大学院工学研究科
准教授ひょうどう たけお
兵頭 健生長崎大学大学院工学研究科
教授しみず やすひろ
清水 康博

1. はじめに

ガスセンサの歴史は古く、1920年代には光学式や接触燃焼式のガスセンサが開発され、炭鉱などでメタン検知用として利用されていた¹⁾。その後、1960年代に半導体式ガスセンサが開発され家庭用ガス漏れ警報器として実用化²⁾されて以降、幅広い分野で様々な種類のガスセンサが利用されている。例えば、1970年代には、自動車などのエンジンの燃焼制御システムに固体電解質式ガスセンサ(固体電解質:安定化ジルコニア)が搭載され、排気ガスを浄化するために必要不可欠となった³⁾。日本では、事業用自動車(バスやタクシーなど)の運転手による飲酒運転を根絶するため、2011年より運転前にアルコール検知器による酒気帯びの有無の確認が義務付けられており⁴⁾、その検知器として電気化学式や半導体式のガスセンサが搭載されている。最近では、IoT(Internet of Things)の進展に伴ってガスセンサの需要が益々高まっており、産業・民生用としてだけでなく、医療・ヘルスケア用としても応用・実用化されるようになってきた⁵⁾。様々なウェアラブル機器への実装・省電力化のために、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)などの最先端技術を利用してマイクロ化⁶⁾されているだけでなく、対象ガスに対する高感度化・選択性の改善、センサ出力の情報処理技術の向上など高機能化・高品質化が顕著である。

その中で、水素センサは、来たるべき水素エネルギー社会において、種々の水素デバイス(燃料電池などのエネルギーデバイス、電気分解、触媒、分離膜などを利用した水素創製デバイス、水素吸蔵合金・カーボンなどを利用した水素貯蔵・輸送デバイスなど)を効率的かつ安全に作動させるための水素モニタリングシステム用中核デバイスとして必要不可欠である。また、水素センサは、医療・ヘルスモニタリング用(例えば、腸内フローラ(多種多様な細菌群によりバランスが保たれている腸内の生態系)を構成する微生物によって生成される水素を呼気中から検知することで、腸内のヘルスモニタリングが可能)としても期待されている⁷⁾。現在、水素を検知するデバイスとして、半導体式や接触燃焼式、熱電式など様々なタイプのガスセンサが存在する。そのほとんどは、通常の大気中で良好な水素応答特性を示すものの、酸素との反応を前提としたデ

バイスであるため、窒素中では作動しづらい。一方、貴金属/酸化物界面に形成されるショットキーバリアの障壁高さの変化を利用することで水素を検知するダイオード式ガスセンサは、酸素濃度が低いほど大きな水素応答を示す特徴がある。貴金属を検知膜(ゲート材料)として利用する電界効果トランジスタ(FET)式ガスセンサ⁸⁾とともに、前述した一般的なガスセンサとは大きく異なるメカニズムで作動することから、他の可燃性ガスに対する水素選択性の観点からも大きなアドバンテージがある。

我々は、チタン金属を陽極酸化して得られるチタニア薄膜と貴金属電極を組み合わせたダイオード式水素(H₂)センサを長年研究してきた。貴金属電極の組成や微細構造の最適化に加え、陽極酸化チタニア膜の微細構造を制御したり酸化ニオブ系材料を利用したりすることで酸化物半導体膜の最適化も試みてきた⁹⁻²⁰⁾。本稿では、ダイオード式ガスセンサの基本的な特性を説明するとともに、貴金属電極の組成制御および貴金属電極の表面への金(Au)修飾やポリマーコーティングが水素検知特性に及ぼす影響を概説する。さらに、それらの特性を応用して、水素中の一酸化炭素(CO)検知に挑戦した結果²¹⁾についても簡単に触れる。

2. ダイオード式ガスセンサの構造と水素検知メカニズム

ダイオード式ガスセンサに用いられる陽極酸化チタニア膜(表面)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に示す。この陽極酸化チタニア膜は、硫酸水溶液(濃度:0.5mol dm⁻³、温度:20℃)中にチタン板(10mm×5mm、厚さ:0.5mm)の半分を浸潤させ、50mA cm⁻²の電流密度で30分電解処理(対極:白金(Pt)板)することで得られる。通常、膜厚は数ミクロン程度に制御されており、サブミクロンオーダーの細孔を有するが、それらの細孔を形成するチタニア壁は緻密である。また、陽極酸化直後(熱処理前)の陽極酸化チタニア膜の主な結晶構造はアナターゼであるが、600℃で熱処理することで一部がルチルに相転移(特に膜表面)して熱的に安定化する。ただし、その微細構造は熱処理前後でほとんど変化しない。このような陽極酸化チタニア膜が、ダイオード式ガスセンサに用いる酸化物薄膜として良好な特性を示す。

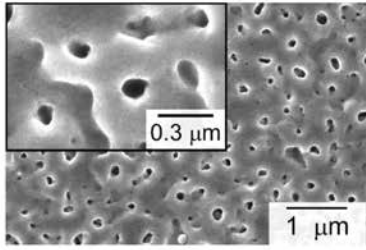


図 1 陽極酸化チタニア膜 (表面) の SEM 写真

得られた陽極酸化チタニア (TiO₂) 膜と陽極酸化処理していないチタン (Ti) 部分の両表面に、同じ組成の貴金属 (M) 電極を高周波マグネトロンスパッタリングにより取り付けることで、図 2 (a) に示すダイオード式ガスセンサが得られる。このセンサには、2つの金属 / 酸化物界面が存在する (図 2 (b))。1つは Ti 金属と陽極酸化 TiO₂ 膜との界面であるが、それらの相互密着性は極めて良好で高い機械的強度を示す。Ti の仕事関数 (約 4.33 eV)²²⁾ と TiO₂ の電子親和力 (約 4.2 eV)²³⁾ との差は小さいことから、この界面はほぼオーミックな (一定の低い抵抗値を示す) 接合であり、ガスセンサ特性にはほとんど寄与しない。一方、陽極酸化 TiO₂ (n 型半導体) 膜と M 検知極との界面にはショットキー (整流作用を示す) 接合が形成される。この界面に形成される「ショットキー障壁の高さ (ϕ_B 、金属の仕事関数 (ϕ_M) と半導体の電子親和力 (χ_S) との差) および「内蔵電位 (V_{BI} 、金属の仕事関数 (ϕ_M) と半導体の仕事関数 (ϕ_S) との差)」がガス雰囲気中に依存することから、このダイオードデバイスがガスセンサとして機能する。

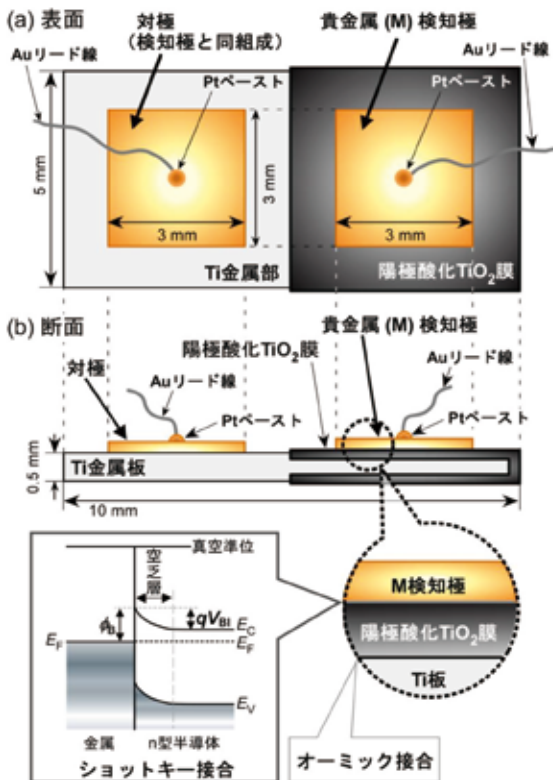


図 2 ダイオード式ガスセンサの構造と金属 / 酸化物界面の模式図

検知極材料として Pt を用いたダイオード式ガスセンサ (Pt/TiO₂ センサと表記、前処理条件: 空气中 600°C、1h) の乾燥空気中および乾燥窒素中の代表的な電流 (I) - 電圧 (V) 特性 (作動温度: 250°C) を図 3 に示す。ベースガス雰囲気の違い (酸素の有無) はあるものの、両センサともに、順バイアス時には電圧印加とともに急激な (非直線的な) 電流の増加が確認できるのに対して、逆バイアス時には電圧を印加してもあまり電流が流れない。すなわち、ショットキーダイオード特有の I - V 特性を示す。なお、一般的に、空气中よりも窒素中のほうが流れる電流値が大きいが、これは電極表面に存在する吸着酸素種の量が大きく影響している。これらの非直線的な I - V 特性は、電圧印加時の内蔵電位 V_{BI} の変化によって説明される。n 型半導体側に負の電圧を印加すると内蔵電位が小さくなり、電子が越えるために必要なエネルギー障壁が低下するため、順バイアス時の電流値は印加電圧の増加とともに急激に増加する。一方、逆バイアス時は、金属から n 型半導体に電子が移動する際に必要なショットキー障壁高さがほとんど変わらないため、印加電圧を増やしても電流値があまり増加しない。なお、Pt の仕事関数は 5.3-5.7 eV と報告されている²⁴⁾。TiO₂ の電子親和力 (約 4.2 eV) を用いると、ショットキー障壁高さは 1.1-1.5 eV となる。実際、今回の I - V 特性を用いて熱電子放出理論 (Richardson 定数: $6.71 \times 10^6 \text{ A m}^{-2} \text{ K}^{-2}$ を利用²⁵⁾) より算出した Pt/TiO₂ のショットキー障壁高さは約 1.5 eV であり、おおよそ値が一致する。このガス雰囲気中に H₂ (8000 ppm) を導入すると、これらの I - V 特性が大きく変化し、順バイアス・逆バイアス時ともに電流値が増加する。これは、電極の仕事関数 ϕ_M が減少し、ショットキー障壁の高さ ϕ_B と内蔵電位 V_{BI} が同時に減少したためと理解できる。なお、この仕事関数 ϕ_M の減少は、H₂ がガス中に存在すると貴金属電極の表面で H₂ が解離・吸着し、さらに水素吸着種が貴金属中に固溶したことが原因と解釈している。

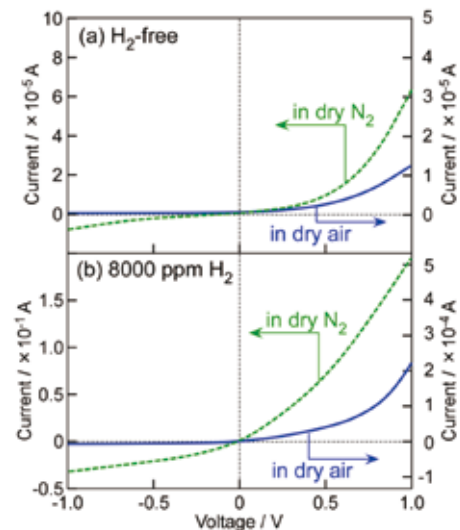


図 3 Pt/TiO₂ センサ (前処理: 空气中 600°C、1h) の (a) ベースガス中および (b) 8000 ppm H₂ 中における I - V 特性 (作動温度: 250°C)

3. 貴金属電極の組成制御による水素検知特性の改善

Pt/TiO₂ センサの 8000 ppm H₂ に対する応答回復特性 (印加電圧: +100 mV (順バイアス)、作動温度: 250°C、乾燥空気中および乾燥窒素中) を、パラジウム (Pd) を検知極とした Pd/TiO₂ センサおよび Pt と Pd を同時スパッタリングすることにより Pd-Pt (Pd:Pt = 58:42 (重量比、SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) で確認)) を検知極とした Pd-Pt/TiO₂ センサ (前処理条件: 空気中 600°C、1h) の応答回復特性とともに図 4¹⁹⁾ に示す。H₂ をガス雰囲気中に導入することで電流値が大幅に上昇するが、その値は貴金属電極の組成に依存する。なお、これらの素子の表面に、微量の Au をスパッタリングにより表面修飾したセンサ (Au/M/TiO₂ センサ (M: Pd, Pt, Pd-Pt)、前処理条件: 空気中 600°C、1h) の応答回復特性も同時に示す。

まず、Pd/TiO₂ センサおよび Pt/TiO₂ センサの特性から説明する。両センサともに、空気中の応答値に比べて窒素中の応答値のほうが 3 桁ほど大きい。すなわち、両センサともに酸素濃度に依存した H₂ 応答特性を示し、酸素濃度が大きくなるとともに H₂ 応答値が小さくなる。これは、両検知極材料 (Pd および Pt) ともに良質な H₂ 酸化触媒であることに起因する。酸素存在下 (空気中) では、H₂ の酸化反応が検知極表面で進行する。そのため、検知極表面での実質的な H₂ 濃度が激減し、H₂ の解離吸着量と固溶量も少なくなる。一方、窒素中では酸素がほとんど存在しないため、ガス組成に近い濃度の H₂ が検知極表面に存在すると考えられる。なお、H₂ は検知極に由来する酸素種 (PdO や検知極表面に存在する酸素吸着種など) によっても酸化される。実際、Pd 検知極は、表面はほとんど酸化されており、内部は Pd と PdO とが混在していること、250°C、乾燥空気中で 8000 ppm H₂ 処理すると、検知極表面上の PdO の多くが還元されることを X 線光電子分光法 (XPS) により確認している^{10, 15)}。一方、Pt 電極は、

その表面でさえほとんど酸化されていないが、存在する極少量の PtO も、250°C、乾燥空気希釈の 8000 ppm H₂ で容易に還元される¹⁵⁾。このような化学的な状態変化も、H₂ の解離吸着量や固溶量に影響を与えている可能性がある。なお、Pd/TiO₂ センサは、空気中・窒素中にかかわらず Pt/TiO₂ センサに比べて大きな H₂ 応答を示す。これは、Pd が Pt に比べて H₂ に対する親和性が格段に高いためと考えられる。

Pd と Pt を複合化すると、その特性が改善する¹³⁾。特に、乾燥空気中における H₂ 応答値の増加が顕著である。一方、乾燥窒素中においても、Pd と Pt の複合化により応答値が増加したが、その増加割合は乾燥空気中に比べると小さい。Pd と Pt を複合化した検知極の表面および内部の組成を XPS により評価したところ、

- ・スパッタリングで作製した直後の電極は、表面組成および内部組成はどちらも仕込み組成とほぼ一致しているが、乾燥空気中で熱処理 (600°C、1 h) すると表面に Pd 成分が PdO として多量に偏析し、微量に表面に存在する Pt 成分も PtO に酸化されること
- ・乾燥空気希釈 8000 ppm H₂ で熱処理 (250°C) すると、表面の PdO や PtO の大部分は Pd や Pt にそれぞれ還元されること

を確認した¹⁵⁾。さらに、Pd と Pt とを交互積層した複合検知極 (Pd/Pt、Pt/Pd (上層 (表面側) / 下層 (TiO₂ との接触界面側))) を用いたセンサ (それぞれ、Pd/Pt/TiO₂ センサ、Pt/Pd/TiO₂ センサと表記) も作製し、同様の前処理・測定条件下で H₂ 応答特性 (乾燥空気中) を評価した。その結果、H₂ 応答値は Pd-Pt/TiO₂、Pd/Pt/TiO₂、Pt/Pd/TiO₂ の順で大きかったが、最も応答値の小さい Pt/Pd/TiO₂ センサが最も速い応答を示した¹⁵⁾。以上の結果に基づくと、Pd に適量の Pt を複合化することで、Pd が大多数を占める検知極表面で微量の Pt が H₂ の解離吸着を助け、固溶を促進する役割を担うと考えられる。

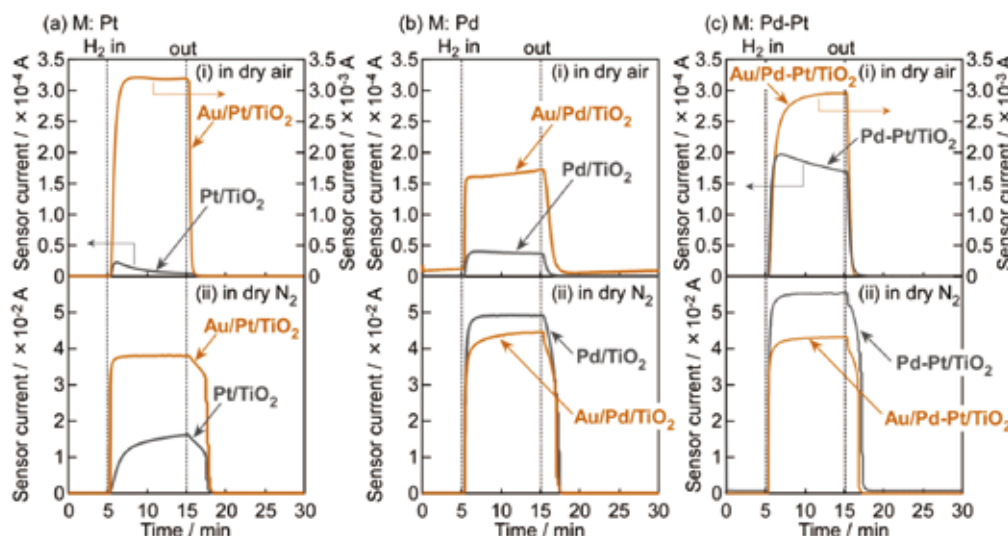


図 4 M/TiO₂ センサ (前処理: 空気中 600°C、1h) の 8000ppm H₂ に対する応答回復特性 (印加電圧: +100 mV (順バイアス)、作動温度: 250°C、(i) 乾燥空気中および (ii) 乾燥窒素中)

4. 貴金属電極表面の Au 修飾による水素検知特性の改善

Pd、Pt、Pd-Pt 検知極の表面に微量の Au (膜厚換算で約 10nm) を修飾すると、それらの H₂ 応答特性を空气中で大きく改善する^{19, 20)}。ただし、その効果は、検知極材料に大きく依存した。Pt 検知極の表面に Au を修飾すると、窒素中の応答値は若干増加するのに対して、空气中の応答値が劇的に (ほぼ 3 桁) 増加した。そのため、空气中と窒素中との H₂ 応答値の違いが大幅に縮小し、酸素濃度依存性が劇的に改善されることがわかった (図 4 (a))。一方、Pd/TiO₂ センサおよび Pd-Pt/TiO₂ センサの場合、Au 修飾しても窒素中の応答値はほとんど変わらない (若干減少) のに対して、空气中の応答値は 1 桁程度しか増加しなかった (図 4 (b)、4 (c))。このように、検知極材料の違いにより Au による表面修飾効果が異なるのは、熱安定化処理 (空气中、600℃) 後の検知極表面の組成や構造が大きく異なるためである。Au/Pt/TiO₂ センサの場合、熱安定化処理後においても Au が検知極表面に存在した (Au:Pt = 3.7:96.3 (モル比、XPS で確認))。そのため、検知極表面の H₂ 酸化活性が低減されて検知極表面近傍の有効 H₂ 濃度が増加したと考えられる。一方、H₂ の解離吸着特性はあまり低下しなかったため、空气中で Au/Pt/TiO₂ センサが Pt/TiO₂ センサに比べて極めて大きな H₂ 応答特性を示したと考えられる。それに対し、Pd を電極とした場合 (Pd/TiO₂ センサおよび Pd-Pt/TiO₂ センサ)、熱安定化処理後の最表面には Au はほとんど存在しなかった。そのため、H₂ 酸化活性はあまり低減されず、検知極表面近傍の有効 H₂ 濃度があまり増加しなかったため、Au による表面修飾効果が低かったと考えられる。なお、この考え方をサポートするように、Au/Pd/TiO₂ センサに前述した熱安定化処理を施すことなく作動させると (すなわち、250℃までの熱処理しか加えないと)、Pd は酸化されず Au が表面に残存され、H₂ 応答特性の酸素濃度依存性が激減した。これも、Pt 電極への Au 表面修飾と同様の効果によると考えられる。

さらに、Pt/TiO₂ センサおよび Au/Pt/TiO₂ センサ (前処理条件: 空气中 600℃、1h) の 8000 ppm H₂ に対する応答特性 (空气中および窒素中) の湿度依存性を図 5 に示す。両センサともに、窒素中では湿度が増加するとともに応答値は低下する傾向を示す。これは、湿度が増加すると、電極表面への水分子の吸着量が増加して H₂ の解離吸着量が減少するためと考えられる。一方、空气中では、両センサとも湿度が増加するとともに応答値が増加した。これは、気相中への水分の導入により、電極表面の吸着酸素量が減少して H₂ の解離吸着量が増加したためと考えられる。ただし、湿度が増加して空气中の H₂ 応答値が増加しても、Pt/TiO₂ センサの H₂ 応答値の酸素濃度依存性が改善するにはほど遠い。一方、Au/Pt/TiO₂ センサの場合、もともと乾燥雰囲気中でも酸素濃度依存性が小さいうえに、水分を気相中に導入することで「窒素中

は応答値が低下し」、「空气中では応答値が増加する」ため、12.8 g m⁻³ の絶対湿度でほとんど酸素濃度依存性がなくなった。このように、Pt 電極表面への Au の最適修飾と湿潤雰囲気での作動により、H₂ 応答特性の酸素濃度依存性を大幅に低減できることが明らかとなった。

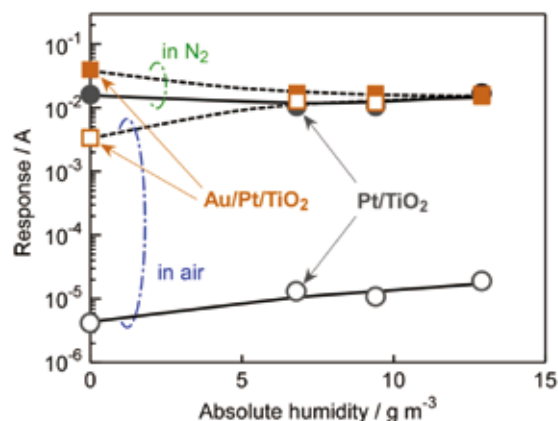


図 5 Pt/TiO₂ センサおよび Au/Pt/TiO₂ センサ (前処理: 空气中 600℃、1h) の 8000 ppm H₂ に対する応答特性に絶対湿度が及ぼす影響 (作動温度: 250℃)

5. 貴金属電極表面のポリマーコーティングによる水素検知特性の改善

電極表面をポリマーで被覆することによっても、ダイオード式ガスセンサの H₂ 検知特性を改善できる^{16, 18)}。図 6 に、空气中 (乾燥および湿潤 (絶対湿度: 9.4 g m⁻³) 雰囲気) においてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) あるいはポリイミド (PI) を検知極の表面にコーティングした Pd-Pt/TiO₂ センサの 8000 ppm H₂ に対する応答回復特性 (作動温度: 250℃) を示す。また、図 7 に、それらのポリマー膜 (断面) の SEM 写真 (ポリマー膜の構造を確認するため、基板には高周波マグネトロンスパッタリングにより作製した Pd-Pt/TiO₂ 被覆シリコンを用いた)。Pd-Pt 検知極の表面に PTFE をコーティングすると、H₂ 応答値は低下するものの湿度依存性が低減した。PTFE 膜 (膜厚: 約 800 nm) は比較的多孔質であったにもかかわらず、このような特性を示したのは、PTFE 表面の高い撥水性が寄与したためと考えられる。一方、PI をコーティングすると、被検ガス中の水分の有無に関わらず H₂ 応答値が増加した。これは、PI 膜 (膜厚: 約 200 nm) がかなり緻密であったため、Pd-Pt 表面の吸着酸素量が少なくなり H₂ の解離吸着・固溶量が増加したためと考えられる。現時点では、Au による電極表面の修飾処理に比べて H₂ 検知特性の改善効果は十分ではないものの、ポリマー材料の組成や構造などを最適化することで、その特性をより大きく改善できると期待している。

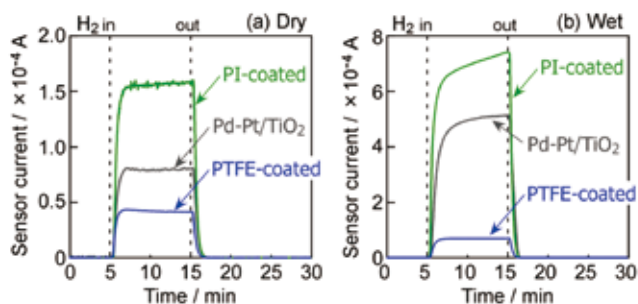


図6 Pd-Pt/TiO₂ センサおよびポリマー (PTFE あるいは PI) 被覆 Pd-Pt/TiO₂ センサの 8000ppm H₂ に対する応答回復特性 (印加電圧:+100mV (順バイアス)、作動温度: 250℃、(i) 乾燥空气中および (ii) 乾燥窒素中)

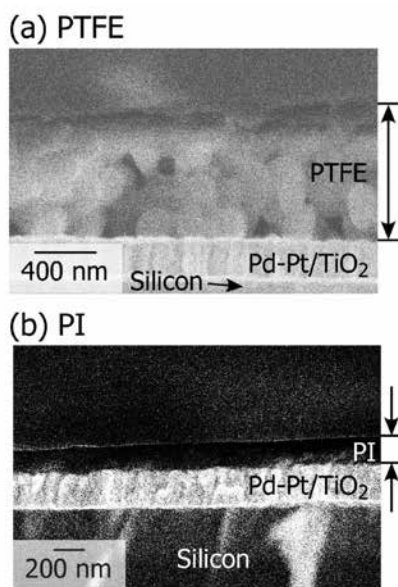


図7 ポリマー (PTFE あるいは PI) 膜の断面の SEM 写真 (基板: Pd-Pt/TiO₂ を製膜したシリコン基板)

6. 水素中における一酸化炭素の検知

以上のように、ダイオード式ガスセンサは H₂ に対して良好な応答特性を示すが、この基本的な特性を水素中の CO 検知に応用することを試みた²¹⁾。図 8 (a) に、Pd-Pt/TiO₂ センサ (Pd:Pt = 36:64 (重量比、SEM 付属の EDS で確認)) の乾燥水素中および乾燥水素希釈 80 ppm CO 中の I-V 特性 (100℃) を示す。また、図 8 (b) に、3 種の M/TiO₂ センサ (M: Pd, Pt および Pd-Pt) の 80 ppm CO に対する応答回復特性 (印加電圧: +1.0 mV (順バイアス)、作動温度: 100℃、乾燥水素中) を示す。水素中ではダイオードデバイス特有の非直線的な I-V 特性 (図 3 参照) は示さず、金属/酸化物界面のショットキー障壁は消失して電流値は電圧にほぼ比例する。その雰囲気中に CO を導入すると、電流値が低下した。CO が検知極表面に吸着することで、水素の解離吸着が阻害された

ためと考えられる。この I-V 特性から予測されるように、Pd-Pt/TiO₂ センサは比較的良好な CO 応答特性を示した (図 8 (b))。

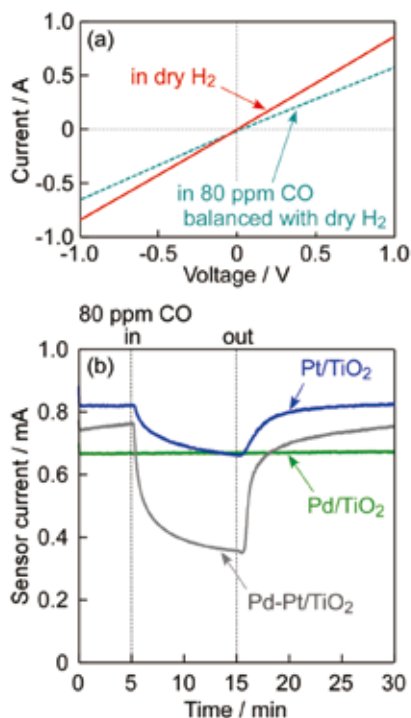


図8 (a) Pd-Pt/TiO₂ センサの乾燥水素中および 80 ppm CO 中 (乾燥水素希釈) の I-V 特性 (作動温度: 100℃) と (b) 乾燥水素中における 3 種の M/TiO₂ センサの 80ppm CO に対する応答回復特性 (印加電圧: +1mV (順バイアス)、作動温度: 100℃)

一方、Pd/TiO₂ センサは CO に対して全く応答しないのに対して、Pt/TiO₂ センサは Pd-Pt/TiO₂ センサの半分以下の応答しか示さなかった。一般的に、Pd は Pt に比べて水素固溶量が極めて多いのに対して、Pt 表面は Pd 表面に比べて CO が吸着されやすい。Pd 単独では水素固溶量が多いため、CO が少量吸着しても Pd の仕事関数の変化に影響を及ぼさないと考えられる。それに対して、Pt 単独では CO 吸着量が多く水素の解離吸着を大きく阻害するものの、もとの水素の解離吸着・固溶量が少ないため、その影響が少ないと考えられる。一方、Pd-Pt においては、Pt 単独に比べてより多くの水素が解離吸着・固溶するのにに対して CO は Pd 単独より多く吸着するため、大きな応答を示したと考えられる。乾燥水素中で応答した Pd/TiO₂ センサおよび Pd-Pt/TiO₂ センサの乾燥および湿潤 (絶対湿度: 12.8 gm⁻³) 水素中の CO 応答の濃度依存性を図 9 に示す。乾燥雰囲気中では、両センサともに比較的低濃度まで CO 応答し、Pd-Pt/TiO₂ センサは 1 ppm CO にも比較的大きな応答を示した。一方、湿潤雰囲気中では CO 応答値が大きく低下した。Pd/TiO₂ センサは 40 ppm CO に対してでさえ応答せず、Pd-Pt/TiO₂ センサで

も 1 ppm CO に対する応答が 1 桁低下した。これは、水分子が電極表面に吸着することで CO の吸着を阻害したためと考えられる。

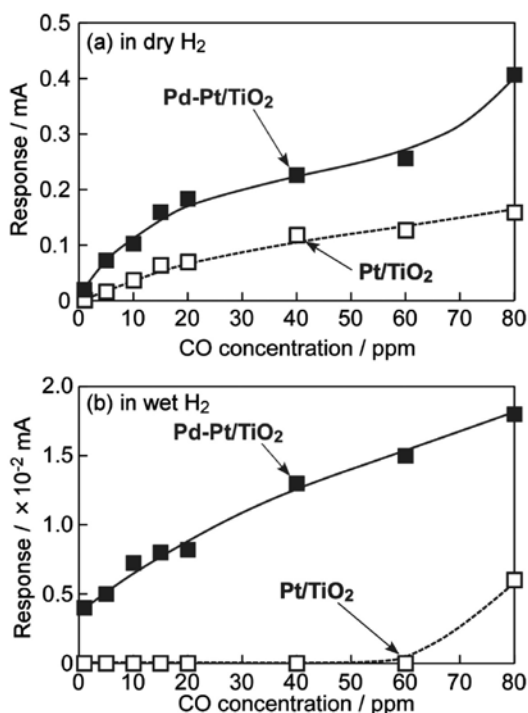


図9 Pt/TiO₂ および Pd-Pt/TiO₂ センサの CO 応答値の濃度依存性 ((a) 乾燥水素中、(b) 湿潤水素中 (絶対湿度: 12.8 gm⁻³), 印加電圧: +1 mV、作動温度: 100°C)

7. 終わりに

ダイオード式ガスセンサは、本稿で示した優秀な H₂ 検知特性に加えて、低電力作動^{15, 20)} や他の可燃性ガスに対する良好な選択性²⁰⁾ など様々な魅力的な特性も有する。また、比較的 low 濃度の CO を水素中で検出できることも確認した。今後は、長期的な作動安定性などを改善しながら、MEMS 技術などを利用してマイクロデバイス化する手法を確立していく所存である。

謝辞

本特別寄稿で紹介した研究の一部は、2016 年度公益信託 ENEOS 水素基金からの研究助成により実施した。ここに、深く感謝の意を表す。

— 参考文献 —

- 1) Kirchner, P., Seisert, S., Schönig, M. J.; Calorimetric gas sensors for hydrogen peroxide monitoring in aseptic food processes, in "Gas Sensing Fundamentals, Ed. by Kohl, C.-D. and Wagner T.", Springer, 279-310 (2014).
- 2) Izawa, K., Ulmer, H., Staerz, A., Weimar, U., Barsan, N.; Application of SMOX-based sensors, in "Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Application, Ed. by Barsan, N. and Schierbaum, K.", Elsevier, 217-258 (2018).
- 3) Richter, D., Fritze, H.; High-temperature gas sensors, in "Gas Sensing Fundamentals, Ed. by Kohl, C.-D. and Wagner T.", Springer, 1-46 (2014).
- 4) 国土交通省; 貨物自動車運送事業輸送安全規則
- 5) 特集「ヘルスケア・医療分野での応用を目指したガスセンシング」, 編集: 兵頭健生, 竹原雅裕, 電気化学 86 Summer, 93-137 (2018).
- 6) Roy, S., Sarkar, C. K.; MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors, CRC Press (2016).
- 7) 申ウソク, 伊藤敏雄, 伊豆典哉, ガスセンサを用いたヘルスケアセンシング技術の開発—呼気分析用医療機器に向けて—, シンセシオロジー 8, 214-222 (2015).
- 8) 中込真二; 高温動作可能な電界効果型ガスセンサ, 先進化学センサ, 電気化学会化学センサ研究会編, 株式会社ティー・アイ・シー, 120-124 (2008).
- 9) Shimizu, Y., Kuwano, N., Hyodo, T., Egashira, M.; High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ film contacted with Pd, *Sens. Actuators B* 83, 195-201 (2002).
- 10) Iwanaga, T., Hyodo, T., Shimizu, Y., Egashira, M.; H₂ Sensing Properties and Mechanism of Anodically Oxidized TiO₂ Film Contacted with Pd Electrode, *Sens. Actuators B* 93, 519-525 (2003).
- 11) Hyodo, T., Ohoka, J., Shimizu, Y., Egashira, M.; Design of anodically oxidized Nb₂O₅ films as a diode-type H₂ sensing material, *Sens. Actuators B* 117, 359-366 (2006).
- 12) Shimizu, Y., Hyodo, T., Egashira, M.; H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ thin films equipped with Pd electrode, *Sens. Actuators B* 121, 219-230 (2007).
- 13) Shimizu, Y., Sakamoto, K., Nakaoka, M., Hyodo, T., M. Egashira; H₂ sensing performance of TiO₂-based diode-type sensors, *Adv. Mater. Res.* 47-50, 1510-1513 (2008).
- 14) Hyodo, T., Shibata, H., Shimizu, Y., Egashira, M.; H₂ sensing properties of diode-type gas sensors fabricated with Ti- and/or Nb-based materials, *Sens. Actuators B* 142, 92-104 (2009).
- 15) Hyodo, T., Nakaoka, M., Shimizu, Y., Egashira, M.; Diode-type H₂ sensors using anodized TiO₂ films—Structural and compositional controls of noble metal sensing electrodes, *Sens. Lett.* 9, 641-645 (2011).

- 16) Hyodo, T., Nakaoka, M., K. Kaneyasu, H. Kato, H. Yanagi, Shimizu, Y.; Diode-type gas sensors fabricated with a titania film on a Ti plate and Pd-Pt electrodes -effects of polymer coating on the hydrogen-sensing properties-, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 18, Article ID. 212006 (2011).
- 17) Hyodo, T., Yamashira, T., Shimizu, Y.; Effects of surface modification of noble-metal electrodes with Au on the H₂ sensing properties of diode-type gas sensors, *ECS Trans.* 50 (12) , 171-178 (2012).
- 18) Yamamoto, G., Yamashita, T., Matsuo, K., Hyodo, T., Shimizu, Y.; Effects of polytetrafluoroethylene or polyimide coating on H₂ sensing properties of anodized TiO₂ films equipped with Pd-Pt electrodes, *Sens. Actuators B* 183, 253-264 (2013).
- 19) Hyodo, T., Yamashita, T., Shimizu, Y.; Effects of surface modification of noble-metal sensing electrodes with Au on the hydrogen-sensing properties of diode-type gas sensors employing an anodized titania film, *Sens. Actuators B* 207, 105-116 (2015).
- 20) Hyodo, T., Sakata, W., Kamada, K., Ueda, T., Shimizu, Y.; Design of highly sensitive and selective diode-type H₂ sensors, *ECS Trans.* 75(16), 115-122 (2016).
- 21) Hyodo, T., Morinaga, N., Shimizu, Y.; CO-sensing properties of diode-type gas sensors employing anodized titania and noble-metal electrodes under hydrogen atmosphere, *Chemosensors* 6(1), 7 (2018).
- 22) Khan, A. A., Jayaswal, G., Gahaffar, F. A., Shamim, A.; Metal-insulator-metal diodes with sub-nanometre surface roughness for energy-harvesting applications, *Microelectron. Eng.* 181, 34-42 (2017).
- 23) Fuke, N., Fukui, A., Islam, A., Komiya, R., Yanamaka, R., Harima, H., Han, L.; Influence of TiO₂/electrode interface on electron transport properties in back contact dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 720-724 (2009).
- 24) Singh-Miller, N. E., Marzari; N.; Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles, *Phys. Rev. B* 80, 235407 (2009).
- 25) Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., Sumathy, K.; Theoretical modeling of TiO₂/TCO interfacial effect on dye-sensitized solar cell performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 2000-2009 (2006).