半導体ガスセンサの過渡応答測定によるガス種同定[†]

平 中 幸 雄*・吉 田 勝 彦**・山 崎 弘 郎*

Measurement of Transient Response of a Semiconductor Gas Sensor for Gas Identification

Yukio HIRANAKA*, Katsuhiko YOSHIDA** and Hiro YAMASAKI*

The mechanism of smell detection in animals has not fully been explained. Yet, we can create engineering equivalents. And then, we can open a new field of application such as for keeping environmental security from hazardous or toxic gases, for searching mineral resources by detecting very rare components in the air, and for identifying individuals by their smells. One of the most promising sensors of smell is semiconductor gas sensor. Animal's sense of smell shows high resolution and wide dynamic range. The key of having such features is to catch the changes of smell components. And if we recall the fact that animals do respiration through their noses, we may get an idea that the information about the smell might be encoded in the transient responses of the olfactory cells. Then the authors are focusing their attention on extracting time axis information using a single gas sensor. As the first step they investigated the possibility of gas identification from the transient sensor responses caused by ON-OFF operation of gas components. As the results, gas identification can be performed by extracting two parameters from the responses. One of them approximately corresponds to the diffusion coefficient, and the other represents the effectiveness of the gas to the sensor. Different gas species will be plotted on different place in the two dimensional space which have the two parameters as the axes. Once the gas species has been identified, the concentration of it also

can be determined from the concentration-resistance curve for each gas species.

Key Words: semiconductor gas sensor, smell identification, gas identification, transient response, non-linear curve fitting, diffusion coefficient

1. はじめに

においというのは化学物質の性質に由来する現象であるから、精密な化学分析により、におい検知を工学的に実現することができよう。しかし、より手軽な方法で短時間に検知できるようにすることは、実用上大きな意義がある。たとえば、現在、警察犬といった、動物に頼っているにおい探査分野では、より信頼度、耐久性の高い機械化方式が望まれているが、軽便な装置で機械化できれば、生体につきものの制約がなくなる。そして、一気に広範な分野への応用が広がり、資源探査・個人識別といった新しい分野の開拓もされるであろう。ガスセンサを多数使用して、ガス成分の空間分布を可視化する場合¹⁾も、においの判断が可能であれば、妨害ガスに惑わされることなく、目的のガス源を探査することができる。さらに、工学的実現の技術的延長線上には、小型化・高感度化・高速化が期待され、におい検知とその応用分野を大きく広げる可能性がある。

そのための、におい検知素子として最も有望なものは、SnO₂などの半導体ガスセンサである^{2)~4)}。高感度で、構造および機能上、電子回路との親和性が高く、酵素電極を用いるものに比べ安定性にも優れている。問題点はガス種選択性が低いことである。ところが、人間など脊椎動物の嗅覚では、選択性の低い多数の嗅細胞出力を使用しながら、信号処理により、高い選択性と高感度を得ている⁵⁾。このことからすると、逆に嗅覚に近い機能を実現するには、選択性の低い半導体ガスセンサは好都合と考えることもできる。

† 第27回計測自動制御学会学術講演会で発表(1988・8)

* 東京大学工学部 東京都文京区本郷 7-3-1

** 新日本製鐵(株) 相模原市淵野辺 5-10-1

* Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo

** Nippon Steel Co., Sagamihara
(Received October 14, 1988)

(Revised November 30, 1988)

ガスセンサを用いる、におい同定をめざした従来の研究にも、そのような、特性の異なるセンサを複数用いることによって、ガス種を同定しようとする研究が多くある^{6)~11)}。これらの同定法は化学物質濃度の絶対値を利用するものであるが、われわれの経験を振り返ればわかるように、嗅覚では変化分に応答する。それにより、高感度でありながら、実質的なダイナミックレンジの拡大を図っている⁶⁾。その変化分の検知には、呼吸に伴う過渡応答の発生が作用している可能性が考えられる。したがって、センサの複数化以外にも、センサの過渡応答などを有効に利用することを考えてみるべきである。このような方向の研究としては、ガス成分の脈動⁶⁾や、センサ温度の変動^{12), 13)}を起こすものがあるが、特定周波数での応答を測ることを基本としていて、定常振動に達するのに時間がかかる。そこで、われわれは、定常を必要としない測定法をめざし、その第一段階として、ガス成分をステップ的にガスセンサと接触させ、ガスセンサから最大限の情報を引き出す試みを行い、ガス成分同定の可能性を調べた^{14), 15)}。以下にその結果について、記述する。

2. 測定方法

Fig. 1 の装置により、ガス成分のオンオフによる半導体ガスセンサ過渡応答を測定した。使用したガスセンサは酸化スズ厚膜センサ (Figaro TGS 813) で、表面温度は 400°C である。センサケースは、前面開口部直径 10 mm、後面開口部直径 3 mm である。前面開口側にシャッタを設けて、計算機制御により開閉する。後面開口部は開放のままであるが、前面開口との面積比が大きい (10 程度) オン応答にはほとんど影響せず、オフ応答を形成するだけと考えてよい。センサケースの前面後面両開口部ともに防爆用鋼製網 (直径 0.1 mm で 8 本/mm のメッシュ) が張ってある。シャッタからセンサ後面開口部までの容積は約 1 cc

Fig. 1 Apparatus for measuring transient responses of a semiconductor gas sensor

Table 1 Sample gas and their diffusion constants

Symbol in Figs	Sample gas	Diffusion constants cm ² /s (25°C)
○	Methanol CH ₃ OH	0.159
□	Acetic acid CH ₃ COOH	0.133
△	Ethanol C ₂ H ₅ OH	0.119
×	Acetone CH ₃ COCH ₃	0.100
◇	Isopropyl alcohol (CH ₃) ₂ CHOH	0.098†
☆	Ethyl ether C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	0.093
◇	1-butanol CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	0.090
▽	Benzene C ₆ H ₆	0.088
+	Hexane C ₆ H ₁₄	0.075†

† Theoretical value (ref. Mizushima and Ogino, 1981, p. 21)

Fig. 2 Typical response for a reducing gas

である。

試料ガスとしては、濃度値の決定が容易な **Table 1** の 9 種の飽和蒸気ガスを用い、**Fig. 1** の試料槽への注入量で濃度値を設定した。試料槽ガス成分に対し、シャッタ開閉 (それぞれ、5 秒かかる) により、**Fig. 2** のようなセンサ抵抗値変化を得る。縦軸 r はセンサ抵抗値である。Air レベル (r_0) は時間とともに多少変化するが、これは実験室中に含まれているさまざまな物質によるものと考えられ、相当低濃度のガスを扱わない限り、あまり問題とならない。室温は 25°C で測定を行い、センサ抵抗値は電圧の形で、12 ビット AD (最大周期 20 kHz) を通し計算機に取り込んだ。

3. 測定結果と考察

Fig. 3 は試料ガスがエタノールの場合の抵抗値変化をガス濃度を変えて測定した結果である。Air レベル抵抗値が測定ごとに多少変動するため、各測定ごとに、シャッタを開ける前の抵抗値を r_0 としてノーマライズした値で示してある。下がりきったところの抵抗値 r_b は、ほぼガス成分濃度の対数で表わせそうである。実際、全試料ガスにたいするガス濃度と、 r_b との関係を図示すると、**Fig. 4** のとおり、各ガス成分ごとに両対数図で直線となる。この図では縦軸を r_b

Fig. 3 Responses for ethanol of various concentration (from the top, 13, 26, 38, 51, 64, 114, 166, 216 ppm)

Fig. 4 Gas concentration vs. bottom resistance r_b

としてあるが、Fig. 3 と同じ r_b/r_0 とするとデータ点が直線からはずれる。それは、実験雰囲気の変化などで r_0 が変化したとしても、高濃度状態の r_b はガス濃度と一対一で対応しているためと考えられる。

シャッタ開時の抵抗値減少時間 T (r_0 の下 1/3 から 2/3 までの降下時間) を r_b に対してプロットすると (Fig. 5), ガス種によらず直線的関係にある。 T の前後の期間で同様のプロットをすると、Fig. 5 より分布が広がるが、ガス種依存性は同じく明瞭でない。これは、センサケースの前面開口が大きい場合オン時の

Fig. 5 Time parameter T vs. bottom resistance r_b

ガス流入が速く、ガス種による違いが小さくなったためと考えられる。

シャッタ閉時の変化については、ガス種による違いが出てくるが、いずれも、Fig. 2 と同様、ほぼ $\exp(-kt)$ 状に Air レベルに戻る曲線となっている。センサケース部分を Fig. 6 のように単純化して考えると、拡散に関する Fick の法則¹⁶⁾により、

$$\frac{\partial LSc}{\partial t} = -AD \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

D は空気に対する拡散係数、 c はセンサケース内ガス濃度 (一様とする)、外部の濃度は 0 とする。シャッタ閉時の濃度勾配は、センサケース後面開口部分にあることになり、

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c}{d} \quad (2)$$

したがって、

$$c = c_0 e^{-\frac{AD}{LSd}t} \quad (3)$$

という濃度変化を示すことになる。実際の A は 0.07 cm^2 、 d は 0.1 cm 、 LS は 1 cm^3 である。したがって、(3) 式の t に掛かる係数は $0.7D$ である。

半導体ガスセンサの抵抗値 r は Fig. 7 のように、 $c \gg c_1$ で $\log r$ は $\log c$ に対し直線的に減少し (Fig. 4 参照)、 $c \ll c_1$ では一定値 (温度・湿度などにより変化する可能性はある) に漸近する。したがって、

$$\log r = \log r_0 - m \log \frac{c+c_1}{c_1} \quad (4)$$

で近似できる。この式から、

$$\frac{r_0}{r} = \left(\frac{c}{c_1} + 1 \right)^m \quad (5)$$

となる。(3) 式を代入すると、

Fig. 6 Simplified sensor case and its dimensions. A and S are cross sectional area of the back aperture and the inside of the case, respectively

Fig. 7 Typical characteristics of semiconductor gas sensor: resistance vs. gas concentration

$$\frac{r_0}{r} = (c_r e^{-k t} + 1)^m \quad (6)$$

となる。ただし、

$$k = \frac{AD}{LSd}, \quad c_r = \frac{c_0}{c_1} \quad (7)$$

である。

(6)式を測定結果 (Fig. 2 の後半) にあてはめ、最急降下法による非線形最小2乗法解法でパラメータ c_r , k , m を求めた。 m は、Fig. 4 から予想されたとおり、ガス種によらず、ほぼ 0.3 付近の値となる。 c_r と k は濃度とガス種に依存して、Fig. 8 のようになり、ガス種により異なる位置にプロットされる。したがって、実際の測定からこれら二つのパラメータを求めれば、ガス種が同定できる。さらに、Fig. 4 を使えば濃度も求めることができる。

Fig. 8 と Table 1 を見比べると、ガス種がほぼ拡散係数の順に上から並んでいることがわかる。Fig. 8 に入れたガス種ごとの中心線に対し、 c_r が 30 のところで、拡散係数と k の関係図を作ると、Fig. 9 のようになり、 $k = 1.4D$ の直線に沿っている。これは、(3)式の実測値代入時の関係式 $k = 0.7D$ に比べると、2倍になっている。その原因としては、実際のセンサケース内部には防爆網があるため拡散が妨げられることや、後面開口以外での漏れ (Fig. 1 には表示されて

Fig. 8 Concentration parameter c_r vs. decrease parameter k

Fig. 9 Diffusion coefficient vs. decrease parameter k

いない) により、実効的なセンサケースの容積が小さくなっていることが考えられる。

酢酸のプロット点が大きくはずれていることについては、Table 1 の数値は単分子状態のものであり、実際には2量体となっていることが考えられる¹⁷⁾。拡散係数は分子量の平方根にほぼ反比例する¹⁶⁾ことを考えれば、拡散係数は約 0.7 倍となり、先の直線になる位置にくる。したがって、 k の測定は拡散係数の測定に相当することがわかる。ただし、 k と拡散係数の関係が(7)式のとおりであるなら、ガス濃度によって k は変化しないはずであるが、Fig. 8 では試料濃度に依存して変化している。その原因は、現在のところ不明であるが、(2)式でケース外部のガス濃度を 0 としていることが問題となっていることなどが考えられる。

4. ま と め

シャット開閉方式によるガスセンサ過渡応答の測定を試みた結果、オン応答でのガス種依存性は顕著ではなかったが、オフ応答ではガス種情報を得ることができた。このときの過渡応答特性は、拡散が主要因であると結論される。今回の装置では応答時間が1分程度と、やや測定時間が長い、求めるべきパラメータは拡散係数一つであると考え、センサ部分容積の削減などにより、測定の短時間化を行うことも可能と考えられる。

複数ガス成分が存在する場合の成分ごとの濃度推定は困難が予想されるが、嗅覚ではにおいを分離して感じているのではなく混合状態の一つのにおいと(濃度でにおいが変わることもある)感じていると考え、工学的実現においても、同じ認識の仕方ができれば第一段階として成功である。

オン応答でのガス種による差異が明確でなかったため、ガスセンサの過渡応答というより、センサ系全体の過渡応答測定を中心とした議論になったが、今後、

より精度の高い測定を行うことにより、センサ自体のガス種依存性を引き出す方向へ研究を進めたいと考えている。

特性の異なる複数センサ群の瞬時出力を使ってパターン認識的に行うガス種同定^{6)~11)}は、高速同定が可能であるので、将来的には採用するべきであるが、最初にも触れたように、高感度で、かつ、広いダイナミックレンジを必要とする場合には、本研究のように過渡的变化などを用いできるだけ多くの情報を引き出すことが重要になると考えている。高速性と高い同定能力を兼ね備えたシステムとするには、両者の複合が必要であろう。

最後に、有益な討論・助言を賜った東京大学工学部の合志陽一博士、高橋弘太氏、豊橋技術科学大学の阿部英次博士、福井工業高等専門学校の吉村忠与志博士、センサに関し資料の提供を受けたフィガロ技研(株)に感謝します。本研究の一部は文部省科学研究費特定研究 No. 63108004 によるものである。

参 考 文 献

- 1) 平中, 染, 三島, 山崎: ガス濃度分布の可視化装置, 第26回計測自動制御学会学術講演予講集, 617/618 (1987)
- 2) 清山哲郎: 化学センサ, 共立出版 (1985)
- 3) 清山, ほか編: 化学センサー・その基礎と応用, 講談社サイエンティフィク (1982)
- 4) 新田, 武田, 原: ガスセンサとその応用, パワー社 (1987)
- 5) R. Eckert and D. Randall: Animal Physiology-Mechanism and Adaptations, W.H. Freeman and Co., New York (1983)
- 6) R. Müller and E. Lange: Multidimensional Sensor for Gas Analysis, Sensors and Actuators, **9**, 39/48 (1986)
- 7) S. Zaromb and J.R. Stetter: Theoretical Basis for Identification and Measurement of Air Contaminants Using an Array of Sensors Having Partly Overlapping Selectivities, Sensors and Actuators, **6**, 225/243 (1984)
- 8) A. Ikegami and M. Kaneyasu: Olfactory Detection Using Integrated Sensor, Transducer **85**, 136/139 (1985)
- 9) 金谷, 吉村, 宮下, 佐々木: 化学センサによる匂いのパターン認識, 日本化学会第53秋季年会講演予稿集I, 187 (1986)
- 10) 兼安, 大石, 池上, 有馬, 岩永: 集積センサとパターン認識による臭気同定—GMDHによる混合臭気定量モデル, 計測自動制御学会論文集, **23-10**, 1030/1037 (1987)
- 11) 江馬, 横山, 中本, 森泉: センサアレイを用いた認識機能付き匂いセンサの研究, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会資料, OME87-56 (1988)
- 12) T. Otagawa and J.R. Stetter: A Chemical Concentration Modulation Sensor for Selective Detection of Airborne Chemicals, Sensors and Actuators, **11**, 251/264 (1987)
- 13) G.J. Maclay, J.R. Stetter, W.R. Penrose and X. Liu: Use of Time Dependent Chemical Sensor Signals for Selective Identification, Digest of Technical Papers of 4th International Conference on Solid State Sensors and Actuators (Transducers '87), 37/40 (1987)
- 14) 三島, 染, 平中, 山崎: 半導体ガスセンサを用いたガス種と濃度の同時同定, 第26回計測自動制御学会学術講演会予講集, 619/620 (1987)
- 15) 平中, 吉田, 山崎: シャッタ開閉によるガスセンサ過渡応答測定とガス種同定, 第27回計測自動制御学会学術講演会予講集, 173/174 (1988)
- 16) 水科, 荻野: 輸送現象, 産業図書 (1981)
- 17) 阿部, 小林: 基礎有機化学, p. 167, 培風館 (1979)