

半導体式ガスセンサのニオイモニタリングへの応用

Application for odor monitoring using the semiconductor type gas sensors.

鈴木健吾

Kengo SUZUKI

新コスモス電機株式会社 営業開発部

〒532-0036 大阪市淀川区三津屋中 2 - 5 - 4

TEL 06-7668-8577

E-mail : suzuki.kengo@new-cosmos.co.jp

1.はじめに

半導体式ガスセンサは、可燃性ガスの低濃度検知に適し耐久性に優れることから、家庭用ガス警報器や工業用ガス検知・警報器、ニオイ検知、室内空気質監視などの用途に幅広く利用されている。半導体式ガスセンサの本格的な実用化は、当社が 1969 年に発売を開始した家庭用 LP ガス警報器“みはり”に搭載したことに始まり、それ以降、センサ構造の改良や小型化、誤報防止を目的としたガス選択性の向上、長期安定性を改善する工夫などが重ねられ、今日において実用レベルで実績の高いガスセンサの方式のひとつとなっている。当社では、センサ材料と応用技術において独自の技術開発にこだわり、これまでに多くの熱線型半導体式ガスセンサや基板型半導体式ガスセンサを開発し、これらを搭載したガス検知・警報器を実用化している。半導体式ガスセンサが広範な用途に応用できるのは、その特性が低濃度検知に適していることと可燃性ガス全般に感度を持つことにほかならないが、特定の対象物のみを検知する目的からすれば、敏感すぎてノイズを拾いやすい検知方式ともいえる。その一方で、この敏感すぎるという欠点を逆転の発想で長所として応用したものがニオイセンサともいえる。本稿では、半導体式ニオイセンサの代表的な特性と応用製品を紹介する。

2.半導体式ガスセンサの原理と構造

半導体式ガスセンサは、300～500℃に加熱された金属酸化物半導体の表面に被検ガスが接触したときに生じる半導体の抵抗値の変化を検出する方式のセンサで、感応材料となる金属酸化物とこれを加熱するヒーターとを一体化した構造が実用化されている。現在実用化されている半導体式ガスセンサの感応材料には、 SnO_2 や In_2O_3 、 ZnO など n 型の金属酸化物が用いられている。半導体式ガスセンサの検知原理の概念図を図 1 に示す。半導体式ガスセンサに用いる金属酸化物は、数十 nm 程度の結晶が凝集した多結晶体の粒子で構成されている。その結晶子内に自由電子を多く持つ n 型の金属酸化物半導体は、300℃以上の温度下では大気中の酸素が負の電荷を伴って吸着することにより結晶内部の電子が反発し伝導電子が制限されるので、清浄空気中では抵抗値が高い状態となっている。大気中に可燃性ガスが存在すると、表面に吸着していた酸素が消費され、それまで制限されてい

た電子が自由電子となって結晶内部や粒界を流れやすくなり、その結果酸化物の抵抗値が低下する。この抵抗値の変化はガス濃度の対数に“概ね”比例する。センサの構造は、加熱用ヒーターと抵抗検出用の電極の形状によって、いくつかあり $\phi 20\sim 30\mu\text{m}$ の Pt 線をコイル状に加工し、その上に酸化スズなどの感応材料を球状に塗布・焼結させた単純な構造のビーズ型（熱線型半導体式）やヒーターと電極の機能を分離させた構造の基板型に分類することができる。熱線型半導体式は、半導体の抵抗変化を Pt 線コイル両端での合成抵抗の変化として検出する。この場合、Pt 線コイルは電極とヒーターを兼ねており 2 端子の単純な構造とすることができる。2 端子型の素子の抵抗値は、Pt 線コイルと感応材料との合成抵抗値となるので、Pt 線コイルの抵抗値とのバランスを考慮した材料設計が必要となる。

半導体式ガスセンサの原理と構造

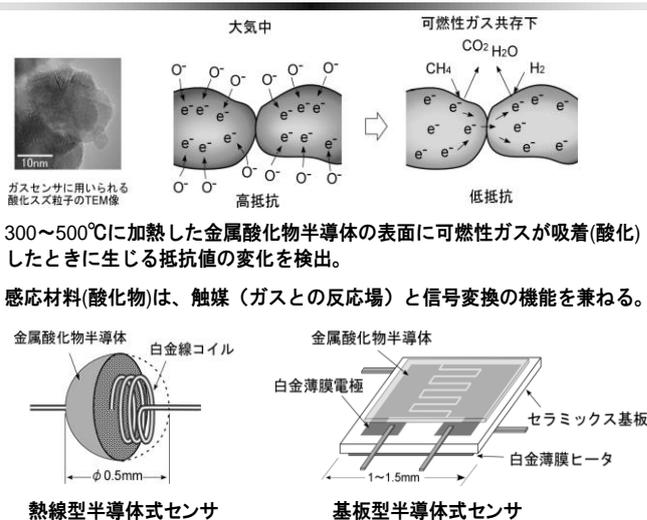


図 1 半導体式ガスセンサの原理と構造

これに対して、電極とヒーターの機能を分離した基板型では用いる材料の制約が少ないという利点がある。基板型は、絶縁性のセラミック基板の表裏面それぞれに Pt 薄膜のヒーターと楕型の電極を設けたセンサ基板の電極面に半導体の薄膜または厚膜を形成し、裏面のヒーターで被検ガスの検知に適した温度に保ちつつ半導体の微小な抵抗変化を高精度に検出できるので、より高感度なセンサとすることができる¹⁾。

3.半導体式ガスセンサのニオイセンサとしての性能

ニオイセンサに応用している半導体式ガスセンサの代表的な感度特性を図 2 と図 3 に示す。ビーズ型のニオイセンサは、図 2 に示すようにメタンや水素など無臭の可燃性ガスの感度が低く、ニオイのある VOC (揮発性有機化合物) などに対して感度が高い特徴を持つ。VOC の検出下限は 0.1ppm 以下である。基板型ニオイセンサの感度特性は更に高感度であり、図 3 に示すように感応材料に酸化亜鉛を用いたタイプでは、0.01ppm の硫化水素やメチルメルカプタンなどを検知可能なセンサも実用化している。ところで、ニオイセンサにはヒトがニオイを感じる強さ・感覚量との相関という既存のガスセンサにはない性能が求められる。ヒトがニオイを感じるメカニズムは、半導体式ガスセンサとは全く異なるので、これとの相関性を高めるのは容易なことではない。図 4 に一般的に良く知られる悪臭の代表的な物質濃度と臭気強度の関係を示す。ニオイセンサはこの感覚量と同じ“感じ方”を

するのが理想ではあるが、これとは一致しない物質も多くある。それでもニオイの種類を限定すれば“ヒトの代わりにニオイを嗅いで、ニオイの強さを数値で表現する”のには役立つ。また、半導体式ガスセンサの出力と物質濃度の対数との関係が非線形であることも、実用面では解決したい課題である。

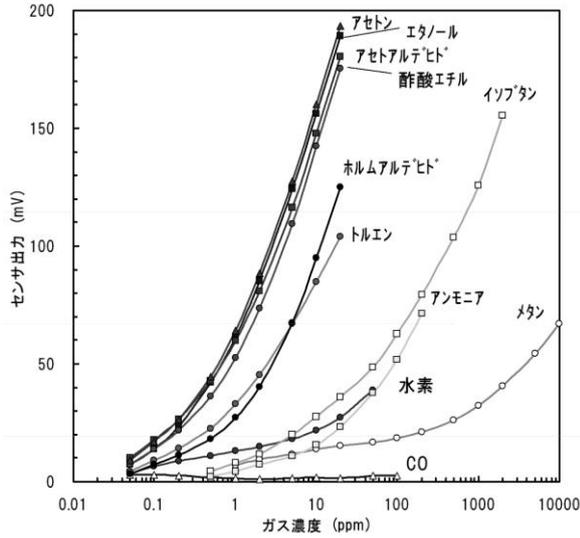


図2 ビーズ型ニオイセンサの感度特性

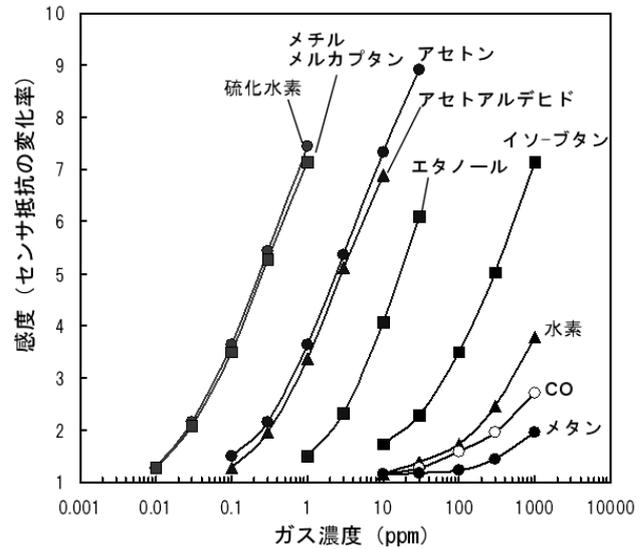


図3 基板型ニオイセンサの感度特性

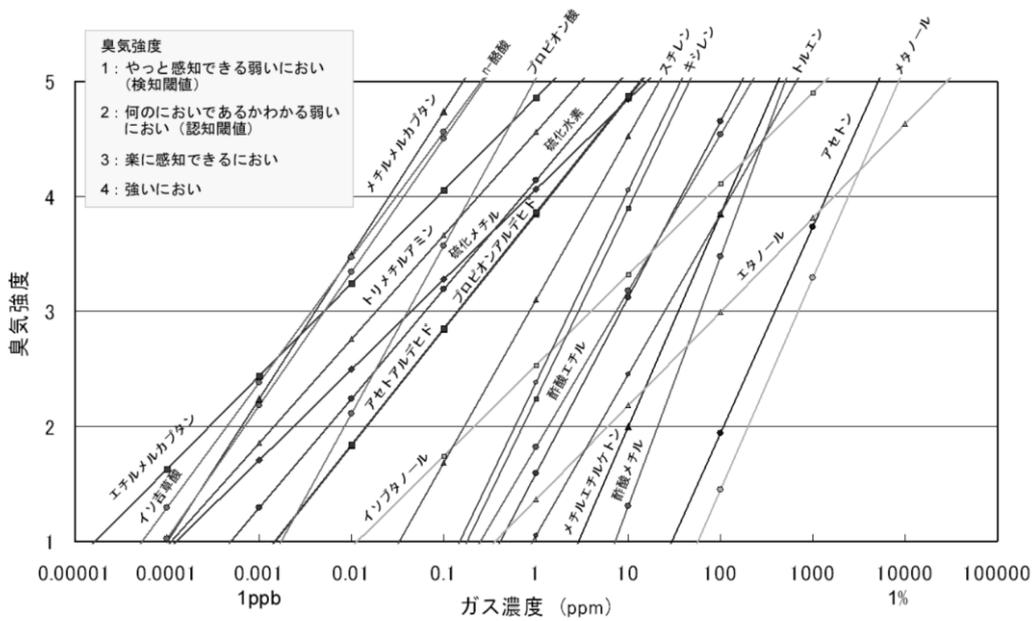


図4 無臭室を用いた感応検査の実測値を元に、フェヒナーの法則に従って求められた臭気強度と各種ガス（ニオイ）濃度の関係

4.半導体式ガスセンサの定量性改善



図 5 VOC モニタ
COD-203

ニオイセンサの用途の一つに、クリーンルーム内の環境モニタリングがあり、図 5 に示す作業環境 VOC モニタ COD-203 を販売している。半導体式センサは環境中の微量 VOC に敏感であるので、室内空気中の“不特定の” VOC 濃度が高いか低いかの目安として使用するのには有効である。しかしセンサの出力を単純にモニタするのみでは、それが人体に影響があるレベルなのか否かまでは判断できない。ユーザーによっては、管理の都合上センサの出力を代表的なガスの濃度に換算して表現することを求められことがある。これには物質濃度に対して非線形のセンサ出力を単純な近似式で換算する必要がある。以下に濃度換算に関する我々の考え方を示す。図 5(a) は清浄空気中のエタノール濃度に対するセンサ出力を基準として、バックグラウンドに室内の雑ガス、水素 1ppm、トルエン 10ppm がそれぞれ共存する場合のエタノールの感度曲線を比較した結果である。センサの出力は共存する雑ガスの影響を受けて感度曲線が一樣にはならないことがわかる。この感度特性を、ガス濃度を変数とする単純な関数で表現できれば、センサの出力からガス濃度を求めることが可能となる。これまでの経験から、以下のような関数がセンサの特性に良く一致している。

$$Y = a \cdot \text{Log}(X+c) + b$$

Y : センサ出力 X : ガス濃度
 a : 傾き b : 接辺項 c : 雑ガス濃度 (バックグラウンドノイズ)

たとえば図 5(a) より、トルエン 10ppm はエタノール 2ppm と等価であるので、環境中にエタノール 2ppm 相当($c=2$)の雑ガスが共存していることになる。ここにエタノールが追加され、そのセンサ出力が 12ppm 相当である場合、追加されたエタノールは 10ppm ということになる。

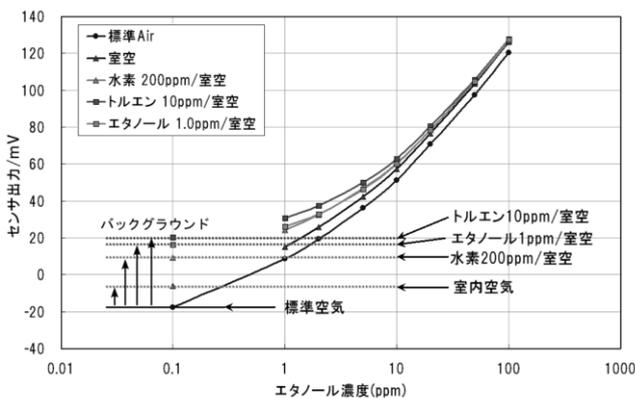


図 5(a) 雑ガスの濃度が異なる場合の半導体式ニオイセンサの感度特性

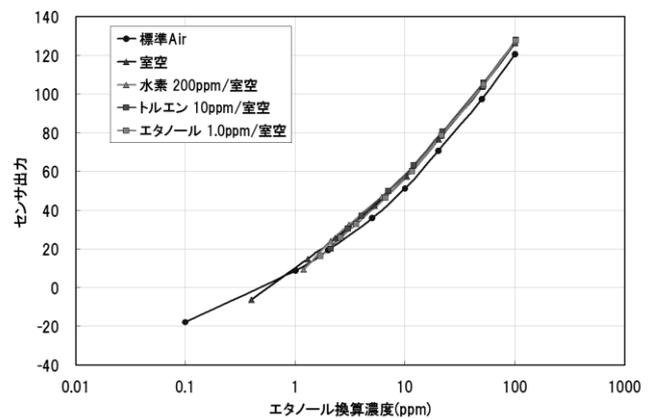


図 5(b) 近似式で雑ガス分の補正した場合の雑ガス共存時の感度特性

これは電子天秤の風袋引きのようなもので、先に風袋の重さを量っておいてから全体の重さを量り、そのあとで風袋分を差し引くのと同じ考え方である。このような考え方で環境中のバックグラウンドノイズを補正すると、雑ガスの種類によらず図 5(b)のように感度曲線がほぼ一致する。図 5 では雑ガスが共存する場合を例にとって説明したが、水蒸気についても同じことが言え、近似式を用いた補正は半導体式ガス（ニオイ）センサの弱点である湿度影響をキャンセルするのにも有効である²⁾。

5.半導体式ガスセンサの応用事例 1

半導体式ガスセンサが高感度検知に適している特長を活かして、当社ではガスセンサをガスクロの検出器に応用している。室内環境中の VOC 分析は、GC/MS などで分析するのが一般的であるが、低濃度分析では気体試料を吸着剤などに一旦捕集・濃縮しなくてはならないため、費用と時間の面で制約があり、装置を現場に持ち込んで迅速に結果が得られる分析装置が望まれている。WO₃ を感応材料に用いた基板形半導体式センサは、10ppb 以下の極微量のトルエンも非濃縮で検知可能であり、ガスクロの検出器としてこれまでにない優れた特長を有している。当社ではこれを検出器としてガス分離カラムと組み合わせた微量 VOC ガス分析装置（XG-100V）を販売している（図 6）。この装置は、キャリアガスに活性炭を通過させた清浄空気を用いるので高圧ポンプが不要で、小型軽量化を実現している。また、現場でのその場測定に適していることも歓迎されている。昨今の商品価値としての快適環境に対する市場要求の高まりを受け、自動車の車室内のトルエンやキシレン、スチレンなど芳香族炭化水素の微量分析にも利用されている。図 6 のクロマトグラムから明らかなように、検出器に半導体式ガスセンサを用いることで、トルエン・キシレン・エチルベンゼン・スチレンを濃縮しなくても検知できており、しかも再現性も良好である。

3)

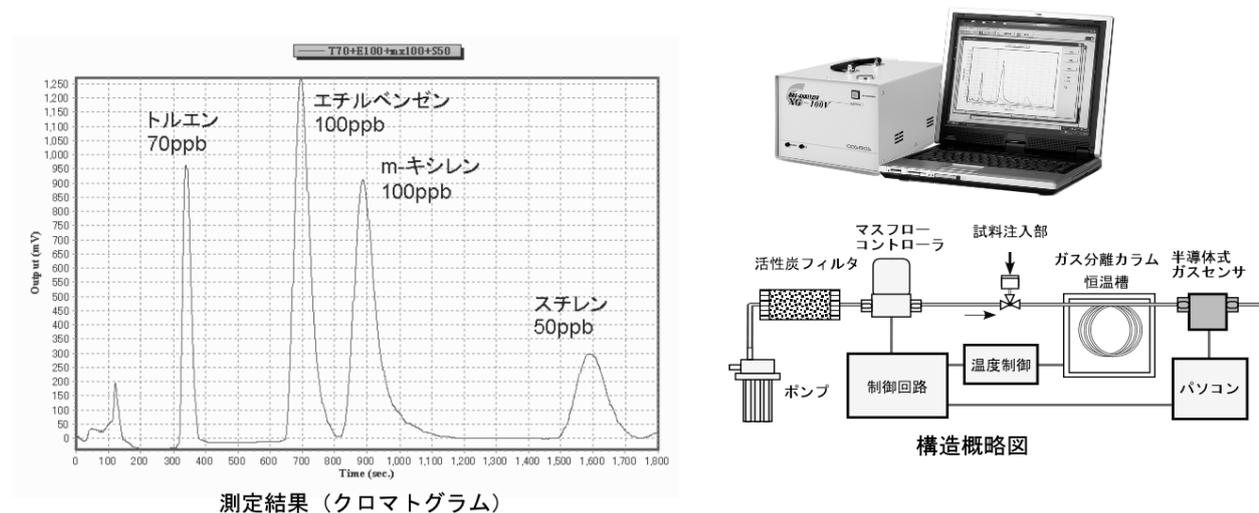


図 6 半導体式ガスセンサを検出器に用いた高感度 VOC 分析装置 XG-100V

6.半導体式ガスセンサの応用事例 2

半導体式ガスセンサを微量ガスの計測に利用する用途から一步踏み出して、居住環境を良くしつつ省エネにも役立つ商品、換気扇コントローラ (ARU-02/05) も販売している。これらは半導体式ガスセンサ (空気汚れセンサ) の出力が所定値以上となったときに換気扇を ON とし、その後センサの出力が所定値以下となると OFF とする制御用リレーを備えている。最近のビル空調の主流である、個別換気システムの概略を図 7(b) に示す。例えば居室人数が時間帯によって大きくことなるオフィスのような空間でも、換気量は「 $20\text{m}^3/\text{h} \times \text{最大人員}$ 」で設計されており、通常は過剰換気となる事例が多くある。空気汚れセンサはヒトの呼気と VOC に高感度であるので、たとえば小学校の教室に設置すると在室人数と空気の汚れに応じて必要なときにのみ換気扇を動作させることができる (図 7(c))。また、一般的なオフィススペースでは、設計上の定員人数が室内に居ることがほとんど無く、過剰換気によって空調のエネルギーをロスしている (図 7(d))。当社の実験では ARU を設置した場合、換気扇の稼働率は年間で 36% にまで押さえられ、これを電気代に換算すると ¥17,800/年の節約になるとの試算結果を得ている⁴⁾。



ARU-02 : 空気汚れセンサ
ARU-03 : CO₂センサ
ARU-05 : 空気汚れセンサ + CO₂センサ

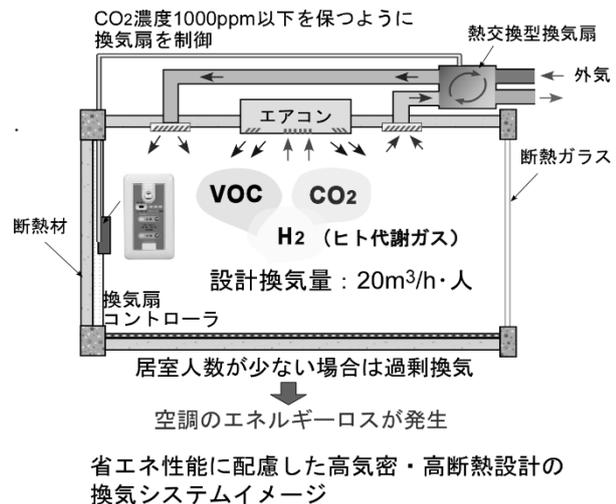


図 7(b) システム設置イメージ

図 7(a) 換気扇コントローラ外観

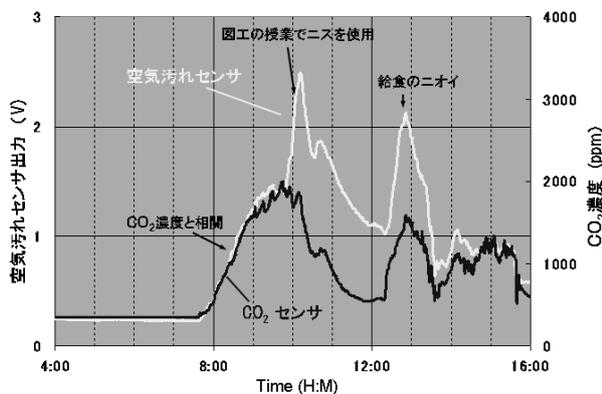


図 7(c) 小学校教室でのモニタ結果

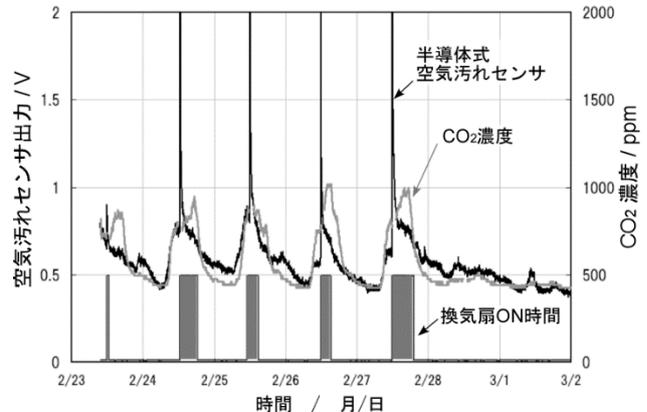


図 7(d) 事務所でのモニタ結果

7. まとめとして・・・

半導体式ガスセンサのニオイモニタリングへの応用として、主に VOC の高感度検出を例に紹介した。半導体式ガスセンサの利点は、ペン先ほどの小さな部品でガスを連続的に検知・計測できる簡便さにあるが、市場はガスセンサにも分析装置並みの“確かさ”を求めようようになってきている。ガスセンサの特異な点は、環境変化に敏感な感応材料を測定環境に直接曝すことで電気信号を得ていることにあり、応答に時間がかかり検出精度も曖昧なものが多い。このためプロセス制御の用途には多くの市場ニーズがあるにも関わらず、利用されている例は少ないのが実情である。たとえば各種の製造工場では、製品の品質管理のために製造ラインにガスセンサを組み込みたいというニーズは以前から多くある。これには、被検ガスを高感度（高精度）かつ選択的に検知できることに加えて、応答が迅速であることが必須となる。これら市場ニーズに応えるガスセンサの改良には、ガスとの反応場である感応材料の開発が益々重要になると考えている。

参考文献

- 1) 鈴木健吾, 自動車用センサの最新動向, 第 11 章 ガスセンサ, CMC 出版 (2009).
- 2) 鈴木健吾, 特許 2012-028773 「ガス検知装置」 (2012)
- 3) 鈴木健吾, 第 65 回化学センサ研究会予稿集
- 4) 眞継ら, 2009 年度室内環境学会, 講演集, P136-137.