

OVERVIEWS (2)

化 学 セ ン サ (2)

山 内 繁

東京大学工学部工業化学科 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

(1984年4月12日 受理)

Chemical Sensors (2)

Shigeru YAMAUCHI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University
of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received April 12, 1984)

Chemical sensors currently used and under development are reviewed. It is pointed out that more detailed considerations are needed for the performances in specialty respect to the environments in which the sensors are practical by used. From this standpoint, discussions are made on the chemical sensors used in gas leak detectors, humidity monitors, combustion controllers, and biosensors. The detection principle is based on direct or indirect conversion of chemical quantity into electric signal. The direct conversion utilizes electrochemical processes, whereas the indirect conversion uses some energy modulating process coupled with chemical reactions. Detection mechanisms are reviewed following this classification and examples are described. Prospects of chemical sensors are discussed and it is remarked that multi-functional and "chemically smart" sensors should be developed.

1. 化学センサとは

「化学センサ」という言葉は比較的新しい用語であり、学術用語として市民権を得たのも、つい最近の事である。とくに、昨秋に福岡で開催された「化学センサ国際会議」によって、ほぼ定着したと考えられる。化学センサは、「外界の化学量を電気信号に変換して検知するデバイス」と定義することができる¹⁾。しかし、「化学センサに」によって連想するものはガス漏れ検知器であり、酵素センサであって、ガスクロや質量分析計などの機器分析装置ではない。

化学センサを機器分析とどう区別するかについては未だ議論の分かれるところであり、機器分析を化学センサの中に含めるべきであるとする極端な見解まであるが、ここでは、「常識的な語感」によって区別することにする。このとき、次のような特徴点を挙げることができよう。

(1) 一般的な機器分析はバルク組成を直接計量するが、化学センサは特異反応、化学吸着などを利用するた

め、汎用性よりも選択性を志向する。

(2) 何らかの制御システム、機器に組み込むことが容易であり、かつ、センサ素子、測定機器のいずれも安価であることを志向する。特に、マイクロプロセッサをはじめとする制御システムに組みこむことを想定することが多い。

(3) このため、センサ素子は一般には小型・軽量であり、任意の場所における連続的なモニタリングを可能とする。半導体集積回路技術との組み合わせによって更にこの傾向は強まっており、センサ素子にインテリジェンスを持たせることも提案されるに至っている。

(4) 制御用、警報器用として用いられるときには、センサの出力にあるしきい値を設け、それを越えるかどうかという使い方をすることが多い。このために、出力の線型性、濃度計測の精度に対しては機器分析の場合ほど厳しく要求されないことが多い。

化学センサをどのように定義するかには拘らず、代表的な化学センサとしては、ガスセンサ、とくにガス漏れ

警報検用の半導体ガスセンサを挙げねばならないだろう。半導体ガスセンサは、1962年に清山⁸⁾、田口⁹⁾によって独立に発表され、我が国で実用化され、急速に発展したものである。

わが国で半導体ガスセンサが独自の発展を遂げたのは、研究・開発のタイミングがLPG、都市ガスのガス漏れ事故に対するニーズに見合って展開されたことによるところが大きい。欧米では集合住宅内では暖房用のみならず調理用にもガスの裸火の使用を禁じているところもあるようであり、このようなところではガス漏れ警報器が発達することはないであろう。

LPGに始まり、都市ガスにまで拡がってきた民生用ガス漏れ警報器の発展は、湿度センサ、COセンサを始め他の分野にも大きい刺激を及ぼしており、これらとは独自の展開を遂げてきたバイオセンサとともに、化学センサの開発において我が国が世界の主導的位置を占めるに至っていることを指摘しておく必要がある。

化学センサ国際会議がはじめて我が国で開催されることになり、かつ予想以上の外国人参加者を集め得たのもこのような事情と無関係ではない。実際、このプロシーディングス¹⁰⁾は化学センサの現状を概観するのに最も都合である。

化学センサのシンポジウムとしては、毎年秋に「化学センサ研究発表会」が電気化学協会センサ研究懇談会の主催で開催されており、30~40件の論文が発表されている。また、毎年5~6月には、電気学会電子デバイス技術委員会を主催団体として「センサの基礎と応用シンポジウム」が開かれており、英文のプロシーディングス¹¹⁻¹³⁾が発行されている。ここでも化学センサの論文が10~20件発表されている。わが国における化学センサ開発の動向はこれらの予稿集、プロシーディングよりうかがい知ることができる。

2. 化学センサの種類と用途

化学センサは、化学成分を検知するものであるから、検知すべき対象によって種々の形式、構造が可能である。おもな化学センサを検知すべき対象によって分類するとTable 1のようになる。

これら検知すべき化学成分は、用途によって設定されるものであり、センサの性能に対する要求も用途によって異ってくる。化学センサをその主要な用途の面からなげめるとTable 2のようにまとめることができる。表に挙げた使用例はかならずしも総て実用化できていることを示しているわけではなく、提案されているにすぎないものまで含まれているが、化学センサの用途が広範囲にわたっていることがわかる。センサの実用上の観点に

Table 1 検知対象による化学センサの分類

ガス成分
同燃性ガスセンサ (LPG, メタン, CO など)
酸素センサ
湿度センサ
その他有害ガスセンサ (SO ₂ , H ₂ S, NO _x など)
溶液成分
イオン・pH センサ
溶融金属・溶融塩中の酸素センサ
BOD, COD センサ
生物化学成分センサ
免疫・微生物センサ

立てば、具体的な実用の場に即した考慮が必要である。Table 2に示したもののうち、いくつかの例について述べよう。

(1) ガス漏れ検知器

LPGをはじめ、都市ガスの爆発事故を防止するための警報器であるから、これらの爆発下限界以下で警報を発するものでなくてはならない。H₂, CH₄, C₃H₈, C₂H₅-OH, COの爆発下限界はそれぞれ4.0%, 5.0%, 2.1%, 3.3%, 12.5%であるから¹⁴⁾、これらの単独ガスだけが問題となる場合には1000~5000 ppmの濃度のときに警報を発する感度があれば十分ということになる。しかし半導体ガスセンサの場合、一般的にはH₂やC₂H₅OHに対して相対感度が高く、CH₄に対しては低いことが多い。このようなセンサをCH₄に対して低目の濃度に設定したとすれば、調理用のワインやブランデーにも応答してしまうおそれがある。

このような誤動作に対して、「事故にならなくて良かった」と考えるべきではあるが、ともすれば警報器に対して不信感を抱きがちである。誤動作の防止のためには、センサの特性・選択性の改善とともに、設置場所にも十分な配慮が必要である。

(2) 水分センサ

雰囲気中の水分のセンサとしては、空調・調理器・乾燥器等民生用の他に、半導体、化学、医薬、食品工業などの工程管理用に用いられる。また、結露、霜などのセンサが必要となることもある。現在実用化されている湿度センサはそれぞれ最適の動作範囲をもつためにこれらのすべてに一つの湿度センサで間に合わせるわけにはゆかない。さらに、絶対湿度で検出する場合と、相対湿度で検出する場合とがあり、それらに応じた湿度センサを用いなくてはならない。

(3) 燃焼制御のためのセンサ

自動車の空燃比制御、工業炉・ボイラーの燃焼制御に酸素センサが使われはじめてから10年近くになる。自

Table 2 用途からみた化学センサ

目 的	使用例
民生用	
環境の計測・制御 防災	水質管理, 大気汚染の管理 ガス漏れ報知器, 火災報知器, 火災報知器, 酸欠センサ, CO センサ
ホームエレクトロニクス	空調用湿度センサ 調理器用湿度センサ VTR 用結露センサ 洗濯機用汚れセンサ 乾燥機用湿度センサ
カーエレクトロニクス	空燃比制御用酸素センサ 空調用結露・湿度センサ
機器の制御	ボイラー燃焼制御用 O ₂ または CO センサ
産業用	
プロセス制御	燃焼制御用 O ₂ または CO センサ 製鋼用酸素センサ 醸酵制御用バイオセンサ 各種成分センサ
環境計測・制御	廃水・廃ガス用センサ BOD, COD センサ
防災・労働環境の監視	可燃性ガスセンサ 危険物質・有害物質センサ (CO, H ₂ S, NH ₃ , Cl ₂ , HCl 等)
医療用	
診断用分析	生体成分 (尿酸, 血中 O ₂ , 血糖, コレステロール, アミノ酸, 脂質, グルコース等) センサ
治療用分析	免疫センサ, 血液型センサ 経皮 O ₂ , CO ₂ センサ 血液中の成分 (O ₂ , CO ₂ , pH, グルコースなど) センサ
人工臓器の制御	各種生体成分のセンサ

動車用に使われたのは、排ガス浄化のための三元触媒の特性のためであったが、このための制御点が量論的空燃比に一致していたためにエネルギー効率の上からも望ましい制御となっている。

量論比に対して空気が不足しているときには不完全燃焼のためのエネルギー損失があり、空気過剰のときには余計な空気の加熱にエネルギーを消費する。従って、燃焼においては量論比の空気による完全燃焼を行ったときに最もエネルギー効率が高い。ところが、燃料と空気とが完全に混合していない限り、量論の空気による完全燃

焼は不可能である。これは特に重油などの液体燃焼、微粉体の固体燃焼の場合に顕著である。完全燃焼を行わせ、エネルギー効率を最大ならしめるためには、量論比よりも多少空気を過剰に設定する必要がある。このような例として、空気過剰率 10%, 排ガス中の酸素濃度 1% 程度¹⁵⁾のものが報告されている。

燃焼制御用のセンサとして最も多く用いられているのは酸素センサである。酸素センサには磁気式とジルコニア式とがある。高濃度の酸素の検知には磁気式の方が適しているが、空燃比の検知、特に理論空燃比からの差の検知にはジルコニア式の方が適している。また、不完全燃焼の検知には酸素を検知するよりも CO を検知した方が適切な制御が可能であるとの考え方もある。

現在、大型の燃焼設備はセンサを組み込んだ制御装置を設置することが常識化している。しかし、中・小型の燃焼設備への普及は遅れている。最大の理由はセンサ、制御機器のコストにあるが、バーナー自身にも改良の余地があり、また、バーナーの整備状況がエネルギー効率に大きく影響を与えるという問題もある。これらの点を改善するとともに、家庭用ボイラーにも使える程度¹⁶⁾の低コストの燃焼制御機器の開発が省エネルギーの立場からは強く要望される。

(4) 生体成分のセンサ

生体成分のセンサは主として診断用分析の応用のために開発されてきた。従来の臨床検査では主として比色法によっており、測定操作も煩雑であったために、迅速かつ低コストで精度も高い分析手段の開発が必要とされた。現在のバイオセンサはこのような背景の下に発展してきたものであるが、最近では診断用のみならず、治療中の生体成分のモニターから、人工臓器の制御にまで用いられるに至っている。

診断用分析では、採血・採尿の後バッチ方式で分析を行うのが通例である。このとき、検体の所要量を減らせること、似た成分の識別が可能となること他、センサの性能が低下しない工夫が必要である。

生体内に埋め込んだり、人工臓器の制御用に用いるためのセンサには更に厳しい要件が課せられる。生体物質とはセンサ機能以外の活性を持たず、かつ長期の使用に耐えるものでなくてはならない。体内にセンサをとり込んだ時には、電源から外部に信号をとり出すデバイスまでを含めてなるべく小型化する必要もある。ここで特に指摘しておかねばならないのは、生体系は異物の侵入に対して自己恒常性を保とうとする性質があり、このためにセンサ系が乱されたり、恒常性のための応答を計測したりする危険性のあることである。バイオセンサを利用して人工的なフィードバック系を作り、人工臓器・治療

に役立てるためにはさらにこのような技術開発が必要であろう。

3. 化学センサにおける検知方式の分類

1で述べたように、化学センサは化学量を電気信号に変換するデバイスであるが、電気信号を生成するプロセス自身はエネルギー過程である。しかし、化学物質の存在を電気エネルギーに直接に変換し得るのは電気化学過程のみであって、それ以外の動作原理によるものは単一のエネルギー変換過程によっているわけではない。また、電気化学過程を利用する場合にも選択性を付与するために、検出化学種に特有の化学的相互作用を利用していることがある。

検知物質の化学量を電気信号に変換する方式は Fig. 1 に示したように、電気化学変換を利用した直接変換方式と識別過程—変換過程より成る間接変換方式とに分類することができる。電気化学変換は、間接変換方式における変換過程としても用いられる。

間接変換方式における変換過程は、Fig. 2 に示したようにエネルギー変換形とエネルギー変調形とに分類することができる。エネルギー変換形の主要なものに電気化学変換（特にポテンシオメトリー）と光起電力効果とがある。エネルギー変調形は、化学量に関連した信号によってエネルギーの流れが受ける変調を利用しようとするものであり、電気抵抗の変化や水晶振動子の周波数変調などがある。アンペロメトリーの中にはこの中に含めるべきものもある。

間接変換方式においては、識別過程と変換過程とが分離しているので、選択性の良い識別過程を組み込むことができれば多種類の成分に対応したセンサを構成できる利点がある。バイオセンサはこの利点を生かした化学センサであると云えよう。一方、直接変換方式、特にポテンシオメトリーにおいてはこのようなバリエーションには乏しいが、測定されたデータは理論的な解釈をつけやすく、特性の改善にも理論的な考察の生かせる強味がある。

4. 直接変換方式の原理と電気化学変換を利用した化学センサ

直接変換方式による化学センサは電気化学変換を利用したものである。ここではこれに識別素子を組み合わせる間接変換方式とした電気化学センサをもあわせて述べる。

4.1 化学センサに利用される電気化学過程

化学センサに利用される電気化学過程の原理は、Table 3 のように大別することができる。このうち、電

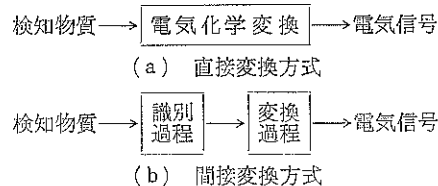


Fig. 1 化学センサにおける変換方式

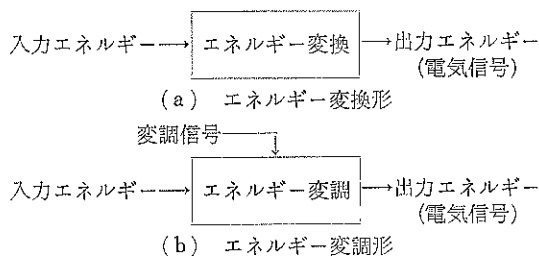


Fig. 2 間接変換方式における変換過程

Table 3 化学センサに利用される電気化学過程

電圧測定 (ポテンシオメトリー)	平衡起電力 混成電位
電流測定 (アンペロメトリー)	ガルバニ電池式 ポーラログラフ式

気化学平衡を利用した平衡測定は平衡起電力の電圧測定のみであり、その他のものは何らかの点で速度過程が関与している。

4.1.1 電圧測定によるもの

電池の起電力を測定することによって化学種とその濃度を計測することは古くから電気化学で行われてきたことであるが、これをセンサとして実用化するためには使いやすいプローブの形にまとめ上げることが必要であった。最も古いのはガラス電極 pH 計¹⁷⁾であり、これを発展させた各種イオン電極であろう。これらのイオン電極においては、イオン導電性の膜の両側に発生する膜電位を利用することが多い。これは主として、膜中の導電イオンを利用してイオン識別能力を持たせることができることによっている。膜電位を測定する方法は、識別すべき化学種に応じてイオン選択性をもつ膜を開発しなくてはならない短所を持っている。しかし、測定される起電力は熱力学的な平衡にもとづいており、信頼性も高いセンサを構成することができる。

膜電位を利用する化学センサのうち、比較的新しく、民生用に広く利用されつつあるのがジルコニアセンサによって代表される、固体電解質を用いたガスセンサである。現在実用的に用いられている固体電解質ガスセンサ

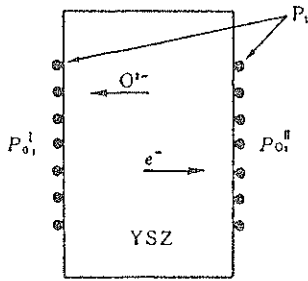


Fig. 3 ジルコニアを用いた酸素濃度電池のモデル

はジルコニアセンサに限られているが、更に広い応用が期待される。

ジルコニアセンサは安定化ジルコニアの一端を封じた管の両側に白金電極を取り付け、その内側電極に空気を満して基準極とし、被験ガスを外側の電極に接触させる。立方晶の安定化ジルコニアは 800°C 附近で酸素イオン導電性とごくわずかの電子導電性をもつので、その両側の酸素分圧が異なるときには Fig. 3 に示したように高酸素分圧側から低酸素分圧側に酸素イオンが流れ、電子は逆向きに流れる。このとき、ジルコニアの両端に発生する電圧は

$$E = \bar{t}_i \frac{RT}{4F} \ln(P_{O_2}^{II}/P_{O_2}^I) \quad (1)$$

であらわされる。 $\bar{t}_i$ は酸素イオンの平均輸率である。 $\bar{t}_i = 1$ とみなし得る場合には (1) 式は Nernst の式に一致する。

ジルコニアセンサの出力が Nernst の式に一致しない場合もあるが、これには電極の構造、電極反応速度などの影響が大きい^{18,19)}。固体電解質ガスセンサはこの他にも、SO₂、CO₂、各種ハロゲンガスの検知にも用いることができる²⁰⁾。

固体電解質ガスセンサは、電解質および電極の抵抗を小さくするために高温を必要とするのが欠点であるが、動作温度を低くするための努力もつけられている²¹⁻²³⁾。

平衡起電力を測定するガスセンサに識別素子を組みこんだものに Fig. 4 に示した CO₂ センサがある²⁴⁾。このセンサにおいては、ガス透過性膜を通して電解液と気相中の CO₂ 濃度は平衡となる。電解液に NaHCO₃ を用いることによって、電解液の pH の変化から溶解した CO₂ の濃度および気相中の CO₂ 濃度を検知することができる。この形のガスセンサは電解液とイオン電極の組み合わせによって種々のガスの検知に利用することができ、NH₃、SO₂、NO₂、H₂S、HF、HOAc、Cl₂ などのガスセンサが開発されている²⁴⁾。

混成電位を利用したガスセンサには、固体電解質を利

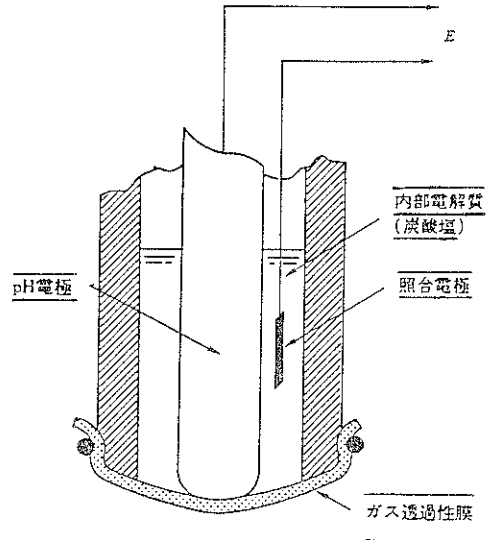
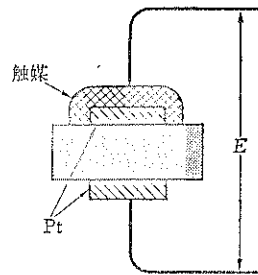
Fig. 4 CO₂ センサ

Fig. 5 混成電位型 CO センサ

用したものが発表されている^{25,26)}。Fig. 5 にその一例を示す。この CO センサはジルコニアの両側に白金電極をとりつけ、その片方は CO 酸化触媒で覆ってある。このセンサを 300°C 程度で動作させると、酸化触媒の側では CO の影響を受けないが白金電極上では CO の酸化反応に影響された混成電位が発生する。この結果、このセンサの両端に発生する電圧は CO の存在による混成電位によっている。従って、このセンサの感度は白金電極上での接触酸化反応の速度過程に依存しており、電極の構造・反応性などに大きく依存する。

4.1.2 電流測定によるもの

電池に流れる電流によって化学成分の検知をしようとするのがアンペロメトリーの原理であるが、電流源の与え方によってガルバニ電池式と定電位電解式とに分類できる。ガルバニ電池式はセンサに内蔵した電池を電源とするものであり、定電位電解式は外部電源から電流を供給する方式である。電極反応は、電極での電荷移動過程が律速となる場合と拡散過程が律速となる場合とに大別できるが、センサにアンペロメトリーを適用するには拡散律速となるように条件を設定し、限界電流を測定する

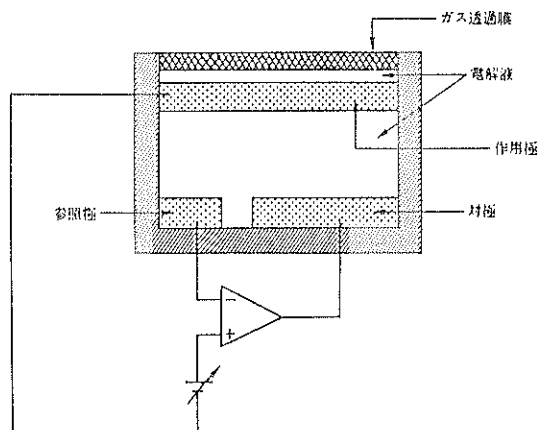


Fig. 6 定電位電解式ガスセンサ

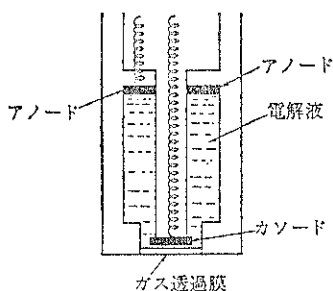


Fig. 7 Clark 形酸素センサ

のが通例である。限界電流は電極における反応性、印加電圧に依存せず、電池の物理的・幾何的条件によって定まるので安定した出力特性が得られるためである。

定電位電解式ガスセンサの原理を Fig. 6 に示す。ガスはガス透過膜を拡散して作用極にまで達する。このとき、作用極の電位を適当な値に設定して定電位電解を行ってやれば目的とする化学種の関与する限界電流を観測することができる。この型のセンサでは、ガス透過膜、作用極、電解液組成ならびに設定電位の組み合わせによっては感知部に分子種識別能力を持たせることが可能である⁷⁾。たとえば、NO₂の識別には、電極にコバルトフタロシアニンが適しているが、800 mV 以下の電位では O₂ の還元電流も測定してしまう。800-1050 mV の電位が好都合である。

Fig. 6 の構成では電極と導線を各々 3 個づつとりつけねばならず、小型化にあたっては不便である。このために、対極を Pb/PbSO₄, Ag/Ag₂O など可逆性の良い酸化還元系とすることによって、対極と参照極とを兼ねさせることも行われている⁷⁾。

定電位電解式では作用極の電位の制御によってある程度の分子種識別能力を持たせることができる利点があるが、外部電源を必要とする。ガルバニ電池式では電源を

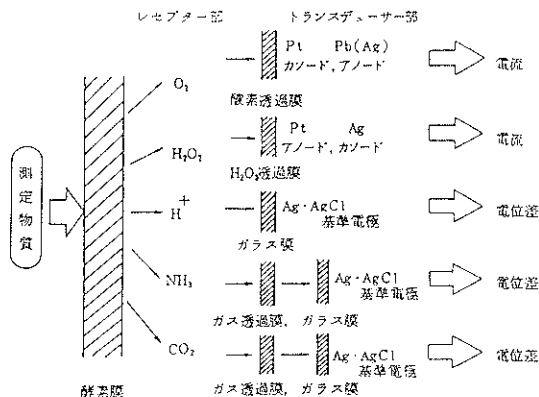
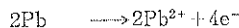
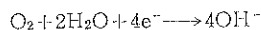


Fig. 8 各種酵素センサの基本構成

ガルバニ電池の形で内蔵しているので外部電源を必要としない。この形のセンサは Clark が血液中の酸素濃度を測定するために開発したものであるが²⁷⁾、その構造を Fig. 7 に示す。カソードは Pt, Au などを用い、アノードは Pb, Cd などを用いて、KOH などのアルカリ電解液を用いる。ガス透過膜にはテフロンが用いられる。

このセンサの外部回路を閉じておくと、カソード、アノードではそれぞれ、



の反応が起るので、ガス透過膜を通過する酸素の拡散速度は外部回路を流れる電流によって測定することができる。

限界電流を用いたガスセンサはこの他に、O₃, CO, C₃H₈, HCHO, H₂, NO, SO₂ などのセンサが開発されており⁷⁾、また、固体電解質を用いた限界電流形センサも開発されている²⁸⁻³⁰⁾。

4.2 バイオセンサ

電気化学変換、特に水溶液を用いた電気化学変換は、バイオセンサにおける変換過程に適している。作動温度が低いことの他に、ガス透過膜に選択性・機能性を持たせることができるためである。

バイオセンサは、識別機能を荷っている生体物質によって、酵素センサ、微生物センサ、組織センサ、免疫センサなどに分類することができる。ここでは、主として酵素センサについて述べる。

酵素センサには、Fig. 4, Fig. 6, Fig. 7 などの形式のセンサのガス透過膜の外側に酵素膜を取りつけたものであって、測定物質と酵素との作用によってガス透過膜を通過してくる O₂ などの量が変化することを利用して

いる。測定物質と酵素および生成物質の組み合わせによって酵素センサは種々の構成をとる。これらを Fig. 8 に示す。代表的な酵素センサであるグルコースセンサは、グ

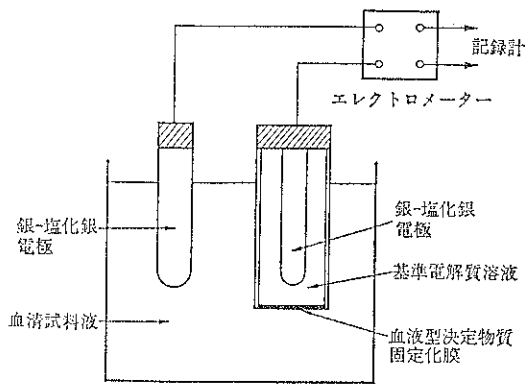


Fig. 9 血液型センサの構成

ルコースオキシターゼを固定化した酵素膜を Clark 形酸素センサの外側に取りつけてある。グルコースを含む検体中にセンサを浸すと、グルコースはグルコースオキシターゼによって酸化されて、酸素が消費されるために、酸素センサの感じる酸素分圧は低下し、出力電流も低下する。出力電流の低下量から検体中のグルコース濃度を検知する。

このような原理にもとづいてその他のバイオセンサも構成することができる^{1,2,31-33)}。

バイオセンサに用いられるもうひとつの形式は膜電位の利用である。膜電位を電気化学的に検出する例として、免疫センサの一種である血液型センサを Fig. 9 に示す³⁴⁾。膜の両側には免疫応答特性を示す血液型判定物質を固定化してある。検体との間で免疫反応を示すと膜の両側に膜電位が発生する。この膜電位を Ag/AgCl 参照極によって取り出すことができる。

5. 間接変換における変換原理

間接変換における信号の変換方式は、Fig. 2 の形式にまとめることができるものであればほとんどの物理過程を用いることができる。これらのおもなものを Table 4 に示す。

5.1 半導体の導電率

半導体のバルク導電率が雰囲気に応じて変化することを利用しようとするものである。このような変化は高温を要するので、酸化物半導体の導電率の雰囲気酸素分圧依存を利用した酸素センサに限られている。このような例としては、 TiO_2 ³⁵⁾、 CoO-MgO ³⁶⁾、 Nb_2O_5 ³⁷⁾などが提案されているが、いずれも、雰囲気酸素圧力に応じて不定比性が変化し、電子あるいはホール濃度がそれとともに変化することを利用する。

この方式は、バルクの格子欠陥平衡を利用するために、何らかの識別過程と組み合わせることで空気中の微量ガス

Table 4 化学センサに用いられるおもな間接変換

エネルギー変換形
光電変換
エネルギー変調形
半導体の導電率
半導体の粒界抵抗
ショットキー接合
FET
その他半導体の表面効果
吸着化学種による表面電導
水晶振動子の発振周波数
その他

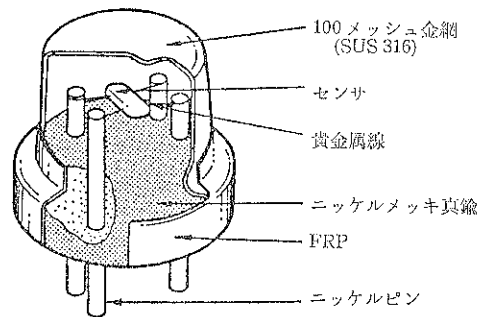


Fig. 10 半導体ガスセンサの例

成分を識別する形にセンサを組み上げるには無理がある。

5.2 半導体の粒界抵抗

現在、半導体ガスセンサとして、LPG、都市ガスのガス漏れ警報器に用いられているのはこの型のガスセンサであり、 SnO_2 、 ZnO などが用いられ、Fig. 10 のような構造で用いられる。

これらの n 型半導体の表面には酸素ガスが吸着しており、300°C 程度の動作温度では電導電子を奪って O_2^- 、 O^- などの形で化学吸着している。このため、焼結体の接触部では Fig. 11 に示したように空間電荷層による電位障壁が形成される。ここに H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 などの可燃性ガスが接触すると、表面においてこれらの酸化反応が進行し、これらの吸着酸素は消費されるために、電位障壁が低下し、焼結体の電気抵抗も低下することになる³⁸⁾。

粒界抵抗を利用した半導体ガスセンサの動作機構については、一応上のような説明が与えられているが、詳細についてはなお検討を要しよう。

この型のガスセンサにおいては、可燃性ガスのセンサ表面における化学反応を利用しているので、燃焼反応を制御することによって選択性を付与することができる。

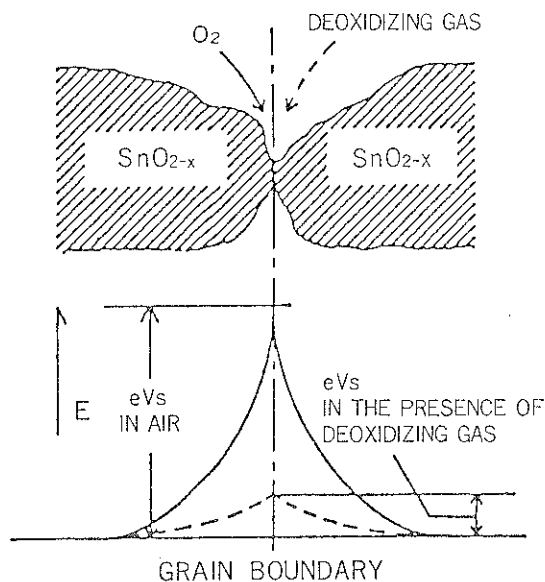
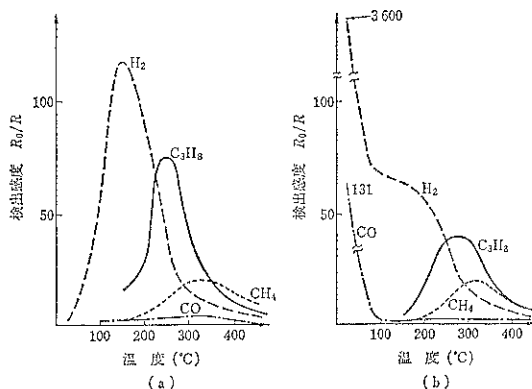
Fig. 11 粒間電位障壁モデル²⁶⁾

Fig. 12 Pd および Pt を添加した SnO_2 センサのガス検出特性
 (a) $\text{SnO}_2 + \text{Pd}(0.5 \text{ wt}\%)$, (b) $\text{SnO}_2 + \text{Pt}(0.5 \text{ wt}\%)$
 ガス濃度: H_2 0.8%, C_3H_8 0.2%, CH_4 0.5%,
 CO 2000 ppm (空气中)
 全ガス流量: 150 ml/min

Pd などの触媒は、感度を向上させる目的で用いられるようになったものであるが、触媒作用による識別過程を組み込んだものであるとも解釈できる。触媒の種類と量、センサの動作温度を変えることによって、異った選択性を与えることが可能である。Pd および Pt を添加した SnO_2 センサのガス検出特性の一例³⁹⁾を Fig. 12 に示す。ガス種に応じて検出感度には極大値が存在する。100~300 $^{\circ}\text{C}$ においては、温度の上昇とともに可燃性ガス

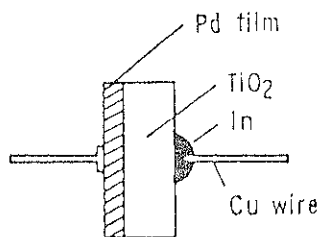


Fig. 13 ダイオードセンサの構造

の吸着・反応が激しくなるので感度が高くなる。一方、3~400 $^{\circ}\text{C}$ 以上においては、吸着酸素量が減少するとともに、被験ガスの酸化が速やかに進行するためにみかけ上の感度は低下する。このために、被験ガスの反応性に応じて検出感度に極大があらわれることになる。

実用化されている半導体ガスセンサは、触媒をうまく使うことによる識別過程が組み込まれているが、このタイプのセンサの開発は、触媒作用を念頭におきつつ、試行錯誤的に行うのが通例であって、設計のための明確な指針を未だ得るには至っていない。変換を荷う部分と識別を行う部分とが混然一体となっていることも設計が困難である一因であろう。

半導体ガスセンサとして最も広く用いられているのは SnO_2 系であり、 ZnO 系^{40,41)}がこれに次いでいるが、その他にも、 WO_3 ⁴²⁾, In_2O_3 ⁴³⁾, V_2O_5 ⁴⁴⁾ などと同様に使用することが報告されている。

5.3 ショットキー接合

金属と半導体とを接合したショットキーダイオードの整流特性が微量ガスによる影響を受けることがあり、これをガスセンサに用いる提案が発表されている。このための接合としては、Pd/CdS⁴⁵⁾, Pd/TiO₂⁴⁶⁾, Pd/ZnO⁴⁷⁾, Pt/TiO₂⁴⁸⁾ などが提案されている。

Fig. 13 には坪村らによる Pd/TiO₂ 接合の水素ガスセンサの構造を示す。動作機構としては、半導体ガスセンサの場合と同様に、吸着酸素が水素などの可燃性ガスによって奪われる化学過程にあるとされている。半導体ガスセンサの場合との相違は、問題となる吸着が金属上への吸着であり、かつ、吸着による表面での仕事関数の変化によって整流特性が変化する点にある。

ショットキー接合型の化学センサは半導体プロセスによる大量生産の可能性があるが、識別過程を変換過程と区別することに未だに成功していないために実用化には至っていない。金属あるいは半導体表面の改質によって種々の選択性を与えることが可能となればそれらの組み合わせによって多機能センサを簡単に実現する可能性がある。

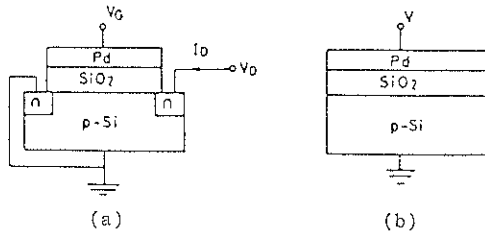


Fig. 14 Pd-MOSFET の構造
(a) MOS FET
(b) MOS キャパシター

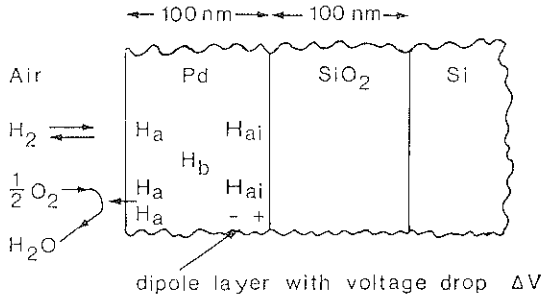


Fig. 15 Pd 層中における双極子の生成のモデル

5.4 FET 型センサ

FET 型のセンサは構造的には MOS FET のゲートに検知機構を持たせたものであって、イオンセンサ、ガスセンサ、免疫センサなど応用範囲が広く、かつ半導体プロセスによる大量生産が可能であるし、多機能センサとすることも容易であるので⁴⁹⁻⁵⁰⁾、今後の発展の期待されるセンサである。

イオン選択性 FET については別に解説があるので、ここでは、FET ガスセンサを例としてその動作を簡単に解説する。Fig. 14 には Lundström らによる Pd-gate MOS FET センサの概略図を示す⁵¹⁾。SiO₂ 層および Pd 層はともに 100 nm 程度であって、H₂ に対する感応性を示す。Pd-MOS FET の動作原理は、Fig. 15 に示したように、Pd 上で解離吸着した水素が Pd-SiO₂ 界面に達して電気二重層を生成する点にあると説明されている。このために、MOS 構造のフラットバンド電圧が負に移動し、I_b-V_G 曲線、MOS-キャパシターの C-V 曲線も Fig. 16 に示したように負側にシフトする。また、ゲートとドレインを結線した飽和域における I_b 一定の下での V_D から求めたしきい値電圧 V_T も変化する。

Lundström によると、電圧のシフト量 ΔV は被覆率 θ に比例するので、ΔV ∝ PH₂^{1/2} となる。MOSFET の水素以外のガスセンサへの応用は、解離によって水素を生成する NH₃⁵²⁾、H₂S⁵³⁾ などに対して行われ、更には、H₂O⁵⁴⁾、CO⁵⁵⁾ などまで試みられている。

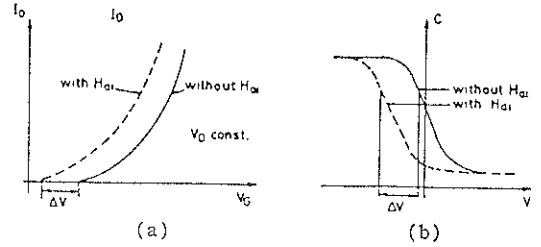


Fig. 16 MOS FET センサの動作特性
(a) I_b-V_G 特性
(b) MOS キャパシターとしての C-V 特性

FET 型センサでは、検知・識別はもっぱらゲートが荷っており、FET 構造は信号の変換のみの役割を果している。このように、識別と信号の変換が分離されていることが FET 型センサの特色であり、識別部であるゲートに細工をすることによって種々の選択性を与える可能性を秘めている。しかし、任意のガスに対してゲートを設計するための指針は未だ説明されていない。このためのブレークスルーが必要であろう。

5.5 その他の半導体上の表面効果

上に述べた以外にも、半導体表面と化学種との相互作用を利用して化学センサを作るとは可能である。そのような例として、Ag₂O の表面電位型センサがある⁵⁶⁾。山本らは、Ag₂O の成型体の表面電位がイソプロピルメルカプタンに対して敏感に反応することを見出している。表面電位の測定は物理化学測定の中でも困難な測定の一つであるので、そのまま民生用に実用化できるとは思われないが、たとえば FET センサのゲート部に用いるなどの可能性もあろう。

5.6 吸着化学種による表面電導

被検化学種が導電キャリアとなるタイプのセンサは湿度センサによって代表される。この場合、センサは水の導電性を発現するための場を提供する役割を担っている。水蒸気のように、固体表面に吸着して表面導電性を変化させるガスは他にあまり見られないので、この種のセンサにおいては選択性に特に注意を払う必要はなく、水蒸気を吸着させるための細孔構造をどのように制御するかが問題となる。

酸化物多孔体上に水が吸着するとき、解離吸着して表面水酸基を形成する化学吸着に引きつづいて物理吸着をひき起こす。細孔径が小さい場合あるいは相対湿度の高い場合には毛管凝縮が引きつづいて起る。湿度センサとしてはこれらの過程が可逆的に進行することが必要であり、また、目的とする湿度範囲に応じて細孔径とその分布を制御する必要がある。

上記過程を実現するための酸化物材料としては、熱

的・化学的に安定であれば、細孔構造の制御が容易であることが必要でありその化学組成は第二義的なものと考えられ、 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 系⁵⁷⁾、 $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ 系⁵⁸⁾、 MgF_2O_4 系⁵⁹⁾、アパタイト系⁶⁰⁾、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 系⁶¹⁾など種々のセラミック焼結体によるセンサが発表されている。

これらのセラミック焼結体では、細孔径はほぼ数百 nm 程度であって、数十%の相対湿度の検知に有用である。一方、アルミニウム陽極酸化膜においては、数十 nm 程度の径の細孔を多く含んでいるので数 ppm 程度までの低い湿度までの検知が可能である⁶²⁾。

湿度センサとしては、この型以外にも、セラミック半導体の電子導電性の変化、有機膜の導電性の変化などをも利用することができるが、そのニーズの大きさを考えると、より広範囲な湿度変化に対応し得る特性の安定した湿度センサの開発が要望される。

5.7 水晶振動子の発振周波数

水晶振動子の発振周波数は、ごくわずかの重量変化にも鋭敏に応答するので、蒸着膜の膜厚計などに実用化されている。水晶振動子にガス感知機能を持つ薄膜を塗布しておく、吸着ガスによるわずかの重量変化を検知することが可能である。ディジタル回路技術の進歩によって、周波数は高精度の計測が可能となっているので、高感度のガスセンサを構成することができる。たとえば、スクアラン膜によって炭化水素を⁶³⁾、トリエタノールアミンによって SO_2 を検知することができる⁶⁴⁾。

周波数カウンターは計測器としては安価であるが、民生用に広く用いるには高価であること、塗布膜の選択指針が確立していないために任意のガスに対するセンサを構成するためには試行錯誤をくり返さなくてはならないなどの問題点があるが、重量変化という単純な検出原理を用いていること、および、識別過程が塗布膜によって担われており変換過程と分離されていることなどの長所があるので、今後の発展が期待される。

5.8 その他の化学センサ

以上、主要なセンサの検出原理を中心に述べてきたが、この他にも接触燃焼式ガスセンサ、非分散形赤外線吸収式ガスセンサ、蛍光などを利用した光ファイバーセンサ⁶⁵⁾など重要な化学センサがあるが、紙数の関係もあり、割愛せざるを得なかった。これらについては引用文献を参考にいただきたい。

6. これからの化学センサ

マイクロプロセッサに組みこまれ、各種化学物質を検知するデバイスとしての化学センサはその実用化の緒についたに過ぎない。その今後の発展については、我々

の想像を越えたものがあるろう。これまでは民生用を中心に発展してきたが、信頼性の向上とともにプロセス制御の分野への進出も十分に予想される。

センサの構成としては、多機能化とスマートセンサが今後の発展の鍵となろう。単一成分のみならず、多くの成分、他の物理情報を同時に検知するものが多機能センサである。温度と湿度⁶⁶⁾、ガスと湿度^{58,66)}、温度とガス⁶⁷⁾などが提案されてきている。多数の化学種の同時検知のためには FET センサが最も好都合なセンサである⁵⁰⁾。しかし、多くのセンサの同時測定によるのではなく、単一のセンサで多数の化学種を同時に識別するものは作れないであろうか。

スマートセンサは、センサの中に情報処理機能を組み込んだものであって、通常は、一つのチップの中に半導体プロセスによってセンサとプロセッサとを組み込んだものを指している。もちろん、この型のセンサも発展の期待されるものであるが、化学センサには化学センサ独特の「スマートさ」があって良いのではないか。たとえば、空燃比制御のための酸素センサにおいては、残存酸素ガス分圧を計測するのではなく、電極表面で燃焼が進行するので、未燃料成分が燃焼してしまった場合の酸素圧力を示しており、「化学的にスマートな」センサであると位置づけることができよう。空燃比制御のためにはこの方が好都合であるから。

最後に、化学センサの最大の課題として、任意の検知成分に対するセンサを設計し得るための方法論の確立がある。電気化学的原理によるものの中には設計のための指針を得られるものもあるが、概して試行錯誤に頼っているのが現状である。このためには、動作機構、特に識別過程の詳細な解明が必要であろう。

文 献

- 1) 清山哲郎, 塩川二郎, 鈴木周一, 笹木和雄編: 化学センサ, その基礎と応用 講談社 (1982).
- 2) 電気化学: 化学センサ特集号 (1982年1月).
- 3) 清山哲郎, 山添昇: 化学と工業 **34** (1981) 31.
- 4) 柳田博明編: 検知システム総覧, 産業技術センタ— (1980).
- 5) 高橋清編: センサ技術入門, 工業調査会 (1978).
- 6) 日本能率協会編: センサ技術ハンドブック (1983).
- 7) H. Dietz, W. Haecker and H. Jahnke: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, **10** (1977) 61.
- 8) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani: *Anal. Chem.* **34** (1962) 1502.
- 9) 田口尚義: 特公昭 45-38200 (出願昭 37).
- 10) T. Seiyama, K. Facki, J. Shiokawa and S. Suzuki, eds.: *Proc. International Meeting on Chemical Sensors*, Kodansha (1983).

- 11) Proceedings of the 1st Sensor Symposium, The Institute of Electrical Engineers of Japan, Technical Committee on Electron Devices, (1981).
- 12) Proceedings of the 2nd Sensor Symposium, The Institute of Electrical Engineers of Japan, Technical Committee on Electron Devices, (1982).
- 13) Proceedings of the 3rd Sensor Symposium, The Institute of Electrical Engineers of Japan, Technical Committee on Electron Devices, (1983).
- 14) 日本化学会編, 化学便覧応用編: p. 1482, 丸善, (1980).
- 15) 森島正雄: 省エネルギー, **31** (8), 9, (9) 74 (1979).
- 16) G. Vitter, M. Foster, M. Lahlon, and F. J. Gutierrez Monreal: Solid State Ionics, **9/10** (1983) 1273.
- 17) D. A. MacInnes M. and Dole: Ind Eng. Chem. Anal. Ed., **1** (1929) 57.
- 18) 文献 1, p. 123.
- 19) 文献 2, p. 46.
- 20) M. Gauthier, A. Belanger, Y. Meas and M. Kleitz, "Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications", p. 497, P. Hagenmuller, W. van Gool (eds.), Academic Press, (1978).
- 21) E. Siebert, J. Fouletier and S. Vilminot: Solid State Ionics, **9/10** (1983) 1291.
- 22) M. Kleitz, E. Siebert and J. Fouletier: 文献 10, p. 262.
- 23) J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi and K. Fueki: 文献 10, p. 279.
- 24) J. W. Ross, J. H. Riseman and J. A. Krenger: Pure and Applied Chem., **36** (1973) 473.
- 25) H. Okamoto, H. Obayashi and T. Kudo: Solid State Ionics, **1** (1980) 319.
- 26) N. Miura, H. Kato, N. Yamazoe and T. Seiyama: 文献 10, p. 233.
- 27) L. C. Clark, Jr., R. Wolf, D. Granger and T. Taylor: J. Appl. Pluipol **6** (1953) 189.
- 28) L. Heyne: Measurement of Oeygen, p. 65, North Holland, (1976).
- 29) 佐治啓市, 特公昭 52-72286 (昭 50 出願).
- 30) H. Dietz: Solid State Ionics, **6** (1982) 175.
- 31) 鈴木周一編: イオン電極と酵素電極講談社, 1981.
- 32) 鈴木周一編: バイオセンサ, 講談社 (1984).
- 33) M. Aizawa: 文献 10, p. 683.
- 34) M. Aizawa, S. Kato and S. Suzuki: J. Membrane Sci., **7** (1980) 1.
- 35) T. Y. Tien, H. L. Stadler, E. F. Gibson and P. J. Zaccamandis: Am. Ceram. Soc., Bulletin, **54** (1975) 280.
- 36) K. Park and E. M. Logothesis: J. Electrochem. Soc., **124** (1977) 1443.
- 37) H. Kondo, H. Takahashi, T. Takeuchi and I. Igarashi: 文献 13, p. 185.
- 38) 五百蔵弘典: エレクトロニク・セラミクス, **6** (1975) 9.
- 39) 山添昇: 文献 2, p. 29.
- 40) 一ノ瀬昇, 横溝雄二, 桂正樹: 東芝レビュー **30** (1975) 585.
- 41) M. Shiratori, M. Katsura and H. Okuma: 文献 11, p. 69.
- 42) P. H. Shaver: Appl. Phys. Lett., **11** (1967) 255.
- 43) J. C. Loh, 特公昭 43-28560.
- 44) 光藤裕之, セラミクス **15** (1980) 339.
- 45) M. C. Steele and B. A. MacIiver: Appl. Phys. Lett., **28** (1976) 687.
- 46) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka and H. Tsubomura: Surf. Sci., **92** (1980) 400.
- 47) 外村征一郎, 松岡継文, 山本直登, 坪村宏: 日化 **1980**, 1585.
- 48) L. A. Harris: J. Electrochem. Soc., **127** (1980) 2657.
- 49) H. Wohltzen: Anal. Chem. **56** (1984) 87A.
- 50) W. H. Ko, C. D. Fung, D. Yu and Y. H. Xu: 文献 10, p. 496.
- 51) I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundquist: Appl. Phys. Lett., **26** (1975) 55.
- 52) A. Spetz, F. Winquist, C. Nylander and I. Lundström: 文献 10, p. 479.
- 53) J. P. Conput, B. Cornut and C. Chambu: 文献 10, p. 468.
- 54) G. J. Rogers, L. C. Westcott, R. A. Davies, H. O. Ali, G. W. Swallow and E. Read: 文献 10, p. 428.
- 55) K. Dobos, D. Krey, and G. Zimmer: 文献 10, p. 464.
- 56) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, T. Amamiya and H. Tsubomura: Bull. Chem. Soc., Japan, **54** (1981) 696.
- 57) 新田恒治, 寺田二郎: National Tech. Rept., **22** (1976) 885.
- 58) S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, Y. Yokomizo: 文献 12, p. 85.
- 59) T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai: Sensors and Actuators, **4** (1983) 85.
- 60) T. Komine, T. Sawada and K. Sato: 文献 12, p. 199.
- 61) 加納享一: エレクトロニク・セラミクス **1** (1974) 15.
- 62) Y. Sadaoka and Y. Sakai: 文献 10, p. 416.
- 63) W. H. King, Jr.: Anal. Chem.: **36** (1964) 1735.
- 64) J. Cheney, N. Norwood and J. Homolya: Anal. Lett., **9** (1976) 361.
- 65) W. R. Seitz: Anal. Chem., **56** 16A (1984).
- 66) T. Nitta: 文献 11, p. 75.
- 67) H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe: 文献 11, p. 55.