

新技術と表面・界面 (2)

セ ン サ ー

荒 井 弘 通・水 原 由 加 子

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 〒816 福岡県春日市春日公園 6-1

(1989年6月28日 受理)

Sensor

Hiromichi ARAI and Yukako MIZUHARA

Graduate School of Engineering Sciences, Department of
Materials Science and Technology, Kyushu University
6-1 Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka 816

(Received June 28, 1989)

“表面”は材料と外部雰囲気との境界であり、通常材料バルクの性質は表面を通して観察される。特にセンサーは、表面の化学的あるいは物理的、電気的特性を電気あるいは光信号に変換して検出するので、材料表面の設計はそのままセンサーの機能性の操作につながる。ここでは表面現象が特に重要なセンサーとして湿度センサー、ガスセンサー、酸素センサー、焦電センサーを取り上げ、この10年間に見られた表面操作によるセンサー機能の向上について考察した。たとえば水の物理吸着を利用した湿度センサーでは、表面の細孔分布制御により感湿特性を自由に調節できた。また半導体型ガスセンサーでは、表面の修飾により選択性の向上や素子の劣化の防止も可能となった。さらに固体電解質型センサーでは電極反応過程に注目し、酸素センサーを例にとって議論を行なうと同時に高性能センサーの開発を目指した研究をいくつか紹介した。一方これまで物理領域でのみ取り扱われることの多かった光ファイバーや表面弾性波などが、最近では化学センサーにも応用され実用化に向けて盛んに研究されており、ここでも表面に関連する部分を一部取り上げてみる。また近年特に発達してきたIC製造技術の利用はセンサーの小型化から多種のセンサーの複合化へと応用が可能で、センサー表面のインテリジェント化に関連して大変興味深いので、Pd-MOSガスセンサーを用いた多成分ガスセンサーを例として述べる。

1. はじめに

材料の不均一性や表面を支えている内部バルクが、センサーや表面の性質に与える影響が非常に大きいにもかかわらず、これまでの表面に関する考察は、単に現象論に過ぎない感があった。ガスセンサーの研究に言えば、以前はSEMなどを利用した表面観察及び吸着分子の状態をIRで観察するといった間接的な理解にとどまっていたが、その後表面のキャラクタリゼーションに関して電子分光、STEMなどさまざまな手段が開発されると同時に、材料設計や作製技術も大きく進歩し、今日では研究の対象となる表面について研究者の思い通りの組成、構造を有する特定の面を創り出すことも可能となってきた。ここでは化学センサーとして、表面における電子授受に関係の深い湿度センサー、ガスセンサー、

酸素センサーを、また物理センサーとして焦電センサーを例にとり、“表面”とセンサーとの関わりについて考えてみたい。また、近年大変注目されている表面弾性波(SAW)センサーや表面と関わりのある光ファイバーセンサーについても触れたい。なおこの10年間に著しい進歩を遂げた各々のセンサーの詳しい機構などについては、他に解説書も多くここでの紙数も限られているので、それらを参考にさせていただきたい^{1,2)}。

2. 物理吸着を利用したセンサーの表面

湿度センサーは、水の物理吸着あるいは化学吸着による表面の性質(抵抗、容量、共振周波数など)の変化を利用するセンサーであるが、最近では湿度センサー材料として特に金属酸化物が物理的、化学的かつ熱的にも安定であり、材料表面の組成、化学構造および細孔分布の

制御など物理的形状に関する知見が集積されてきた。固体表面での水蒸気の吸着は、水蒸気の相対圧 P/P_s の増加にともない、単分子層、さらに多分子層を形成する。細孔があれば毛細管凝縮を生じ、相対湿度が高くなるほど水の凝縮は細孔半径の大きな毛細管まで及ぶ。実際の多孔質セラミックスの細孔は、粒間機構とマクロ機構が複雑にからみあった3次元構造をしているが、細孔分布の制御により、理想的な湿度センサーの設計が可能となった。著者らは、硝酸塩から調製した $MgAl_2O_4$ 素子及び $MgFe_2O_4$ 素子の感湿特性が、ケルビン式に基づいたモデル計算による結果にほぼ近い値を示すと報告した³⁾。

しかし、現在多孔質セラミックスの微細構造の制御は、もっぱら出発原料の組成や焼結温度制御に頼っており、まだ十分とはいえない⁴⁾。そこで多孔質ガラスセラミックスの微細構造制御の方法の一つとして、ガラスの分相現象を利用した湿度センサー素子の開発を試みた⁵⁾。材料には $Na_2O-B_2O_3-La_2O_3-TiO_2$ を用いて、その分相のための熱処理条件及び溶出条件を調節し、細孔の3次元構造の微細構造制御を行なった。 TiO_2 と La_2O_3 の組成比により導電率を制御し、種々条件を変えて素子を作製し感湿特性を調べたところ、 $600^\circ C$ 12時間溶出した素子が最も優れた感湿特性を示した。この素子は相対湿度変化にともなう素子の規格化インピーダンス (Z_A/L , Z : インピーダンス, A : 電極面積, L : 素子の厚さ) が、通常の固相反応 ($1000^\circ C$, 5時間を2回) 及び焼結過程 ($1000^\circ C$, 5時間) により作製した同組成比の $La_2O_3-TiO_2$ 系素子と比較して大変良い直線性を示した。すなわち多孔質ガラスセラミックスの微細構造の制御は、通常の固相反応では不可能であるが、分相法を用いると極めて容易に行なえる。

一方湿度センサーの実用化に関しては、連続使用による耐久性、表面の汚染などによる劣化が挙げられていた⁴⁾。しかしこの問題も、金属酸化物の表面のガラス質薄膜による均一コーティングにより改善された。横溝ら⁶⁾ は Fig. 1 に示すような二重構造を有する ZnO -

$Cr_2O_3-V_2O_5-Li_2O$ 系センサー素子を開発した。すなわちベースは $ZnCr_2O_4$ の $2 \sim 3 \mu m$ 粒子からなる多孔質スピネル構造結晶より構成され、その粒子の表面が $LiZnVO_4$ の金属ガラス質薄膜で均一にコーティングされている。このガラス質層が感湿層であり、かつ素子の劣化を防ぐ役割をしている。

水晶振動式湿度センサーは、水晶振動子の共振周波数が重量変化に対して非常に敏感なことを利用した湿度センサーで、振動子表面にコーティングする感湿材料の探索が行なわれている。たとえば Randinら⁷⁾ はスルホン酸系ポリマーやエポキシ樹脂を感湿剤に用いて、非常に感度の高いセンサーの開発を報告している。また近年、物質の表面付近にエネルギーが集中して伝播する波、表面弾性波 (Surface Acoustic Wave, SAW) を利用した湿度センサーも開発されている。馬場ら⁸⁾ はアルミニウム酸化物薄膜をゾル-ゲル法により共振素子に塗布して感湿層とし、アルミニウム酸化物薄膜の吸湿特性と表面波との相互作用に基づいた感湿素子の特性について検討を行なった。一方共振器の表面に有機薄膜を塗布した素子に関する報告は多く、Brace ら⁹⁾ はポリイミドあるいは酢酸ブチルセルロースを塗布した素子を用いて、種々の温度及び相対湿度雰囲気下での周波数の変化を測定している。水晶振動式センサーや SAW センサはコーティング材料をかえると種々のガスセンサーともなり得るので、今後の研究が期待されている。

3. 半導体型センサーの表面

ガスセンサーの研究の歴史は長く、現在多くの種類のガスセンサーが知られている¹⁰⁾。それらの多くは検知素子の表面で検知対象ガスを化学的に検知し、これにともなう材料本体の化学変化を電気信号へと変換するものであり、検知原理によって接触燃焼型、半導体型、固体電解質型センサーなどに分類できる。最近の IC 装造技術の進歩により電界効果型トランジスターや、金属と半導体の接合ダイオードを用いたセンサーも多く報告されている。また新しいデバイスとしては、湿度センサーの項で述べたような水晶振動式センサーや SAW センサーをガスセンサーに応用した例も多い¹¹⁾。近年、産業の発展と平行してセンサーのニーズも増加し、苛酷な条件下における耐久性、再現性がセンサーに求められるが、それに答えて光信号を媒体とする光ファイバー型ガスセンサーの報告もある^{12,13)}。

センサーの歴史において最も古い分野に属する接触燃焼型センサーは、可燃性ガスの燃焼反応熱を、検出素子中の白金線の温度上昇による電気抵抗の増加として検知するセンサーである。基礎的な反応機構についてはほと

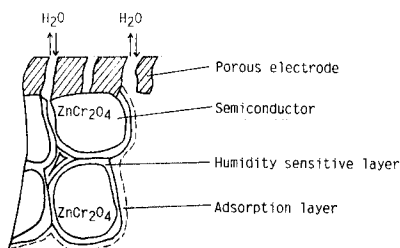


Fig. 1 Structure of $ZnO-Cr_2O_3-V_2O_5-Li_2O$ glass ceramic⁶⁾.

んど解明されており、また低濃度領域での感度が低いため、一般のガスもれ警報器としてはその市場を半導体型ガスセンサーに奪われたことなどから、近年このタイプのセンサーに関する研究報告はほとんど見られない。しかし Jones らは固体表面での被検ガスと酸素との触媒反応に注目し、接触燃焼型ガスセンサー及び半導体センサーの検出特性を比較してそれぞれの機構に及ぼす因子を比較解説しているが¹⁴⁾、この総説は今後のガスセンサーの開発において、非常に有用な指針を与えると思われる。

半導体型センサーは、ある種の雰囲気下における半導体素子の電気抵抗や仕事関数などの変化を利用して、特定の化学成分を検知あるいは定量するセンサーである。可燃性ガスが主な対象物であるが、酸素、水蒸気、さらに二酸化窒素などのように吸着力の強い酸化性ガスも検知できる。当初可燃性ガスによる素子の導電率増加は、可燃性ガスの正電荷吸着にともなう半導体への電子供与と考えられていた。しかし現在では、半導体型センサーの検知機構は、粒子のネック部における空間電荷層の厚みの変化に基づく素子の電気抵抗の変化によると考えられ、五百蔵ら¹⁵⁾や李ら¹⁶⁾によってこの機構を支持する結果が提出されている。

センサー材料として主に用いられる SnO_2 や ZnO などの難還元性の酸化物はそれ自身化学反応性があまり高くないため、実用化に際しては Pd あるいは Pt のような貴金属を増感剤として添加する必要がある。Pd や Pt の増感作用は、主として増感剤が可燃性ガスを活性化し、吸着酸素種との酸化反応を促進することに関係しているといわれている¹⁷⁾。しかしながら接触酸化の促進がなぜ素子の抵抗に結びつくのか、また添加剤と半導体との関係についてなど反応機構については明確でない部分が多い。これについての推論としては、Fig. 2(a)、(b)に示すように2つの提案がなされている。1つは、(a)に示すような貴金属から半導体へのスピルオーバー (spill-over) 効果¹⁸⁾である。すなわち貴金属を担持した半導体において、被検ガスは吸着後貴金属上で水素を解離しやすくする。そして解離吸着した水素は貴金属からあふれて半導体表面に移動し、そこで吸着酸素種と反応する化学的な増感作用である。また Fig. 2(b)のよう

に、金属-半導体間の直接的電子授受によって半導体表面部の電子分布に偏在が生じ、半導体の抵抗に影響を与える電子的な増感作用も考えられる¹⁹⁾。

現在半導体型ガスセンサーの研究に際して、長期安定性及び水素やアルコールに対する異常鋭敏化の解決が挙げられる。これらの問題に関して Göpel ら^{20,21)}は、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 の単結晶あるいは多結晶について、LEED, AES, UPS, EELS, XPS などの新しい手法を用いて表面をマイクロ観察したり、また表面の導電率の変化の測定を行なった。たとえば TiO_2 の (110) 面を 600 K で Ar^+ ボンバード処理して表面に酸素空孔 $\text{Vo}_\bullet$ を作製した場合の、ボンバードの処理時間と酸素欠陥量との関係を、XPS における $\text{Ti}2p_{1/2,3/2}$ の結合エネルギー変化により明らかにした。また酸素空孔を生成させた (110) 面を H_2 や CO のような還元性ガスにさらすと、 $\text{Vo}_\bullet$ はドナーとして働き H_2O や CO_2 を生成する。Göpel らはこの時の表面導電率の変化 $\Delta\sigma$ 、仕事関数の変化 $\Delta\phi$ から、 CO_2 脱離によって新たに生成した酸素空孔ともともと存在している空孔との間の電氣的反発力によって、酸素空孔がバルク内部へ拡散する機構を明らかにした。またこれらのガスが TiO_2 表面に与える影響は雰囲気温度によって大きく変化し、 H_2 では室温付近の低温で、 CO では 423 K 付近の温度で TiO_2 の表面導電率は著しく増大した。さらに Göpel らは酸素欠陥を点欠陥、線欠陥、面欠陥と分類したモデルを提案し、 O_2 、 H_2 、 CO_2 、 NO_2 などの雰囲気ガスと酸素欠陥との相互作用を説明した。

その他、素子表面を SiO_2 薄膜でコーティングして選択的に水素のみを感知する半導体型センサーが報告されている。すなわち岡山ら^{22,23)}によれば、 SnO_2 -Pd (1 mol %)-Pt (1 mol %)-Sb (1 mol %) センサー素子に、1000 ppm のジクロロシラン中で熱処理を施すと、添加した Pt や Pd は非晶質の SiO_2 で被覆され、さらに SnO_2 表面に 100 Å の厚さで SiO_2 が分散される。この SiO_2 がフィルターの役割を果たすために水素選択性が向上したと考察している。Fig. 3 に素子の微細構造及び表面構造を考慮した水素検出機構を示す。(a)素子の表面は、 SnO_2 上に分散した Pd を厚さ 100 Å 以下のアモルファスな SiO_2 が密に覆っており、(b)水素分子のみが速やかに SiO_2 粒子間を通過する。(c)Pd 上に到達した水素分子は解離後表面酸素 O^{2-} と反応して(d) H_2O を生成する。このとき電位障壁が下がり素子の抵抗値が下がるが、空になった吸着サイトにはさらに水素が吸着するので、素子の抵抗値はいっそう低下する。(e)Pd を介しての O^{2-} 形成が起こり抵抗値は元の値に戻る。

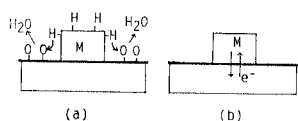


Fig. 2 Efforts of additive metals on semiconductor gas sensors^{18,19)}. (a) Chemical interaction; (b) electronic interaction.

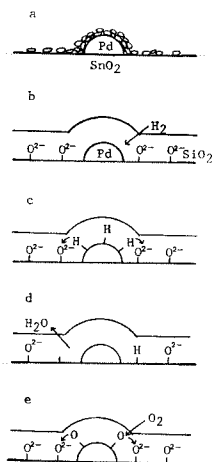


Fig. 3 Sensing mechanism of the sensor for hydrogen gas on surface through four stage (b); (c); (d) and (e)²³⁾.

半導体型酸素センサーは、平衡酸素分圧に依存した金属酸化物バルクの導電率変化を利用したセンサーである。近年半導体材料の検討を中心に研究が進められており、著者ら^{24,25)}はペロブスカイト型酸化物を用いて、幅広い酸素分圧で使用できるp型半導体燃焼制御用センサーを提案した。しかし耐熱性の向上や長寿命化の観点から、電極やセンサー表面のコーティングなどに関する研究もいくつか見られる。たとえばn型半導体として最もよく知られているTiO₂はλセンサー材料としてよく用いられる。λセンサーは燃焼ボイラー、タービンおよび自動車エンジンなどのさまざまな燃焼システムにおいて、空燃比制御のために用いられる理論空燃比制御用センサーで、空燃比に対する起電力の出力特性の理論曲線がギリシャ文字のλに似ているところからこうよばれる。λセンサーにはTiO₂やNb₂O₅を用いた半導体型酸素センサーのほか、酸素濃淡電池型ジルコニアセンサーがある。固体電解質型酸素センサーの場合は酸素解離吸着機能を有するPt電極が排ガスに直接接触するが、**Fig. 4**²⁶⁾に示す半導体型センサーは、アルミナ基板の上にヒーターとPt電極、その上にTiO₂厚膜をコーティ

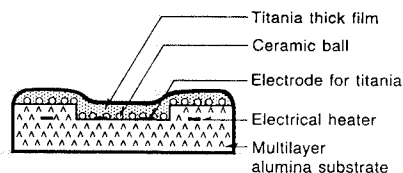


Fig. 4 Cross-sectional view of the sensor tip portion and SEM image of ceramic balls²⁶⁾. (bar=100 μm)

ングしているため電極が直接排ガスに触れることがなく鉛の被毒を受けない。また図中のセラミックボールは基板とTiO₂薄膜との接合をより強固にしている。

一般に使用されているセラミックス湿度センサーは、先に述べたような酸化物表面における水の物理吸着層のプロトン伝導に基づくものが大部分であるが、化学吸着性半導体型湿度センサーとしてSrSnO₃²⁷⁾やZrO₂-MgO₂系²⁸⁾が提案されている。これは水の電子供与性化学吸着を利用しており、300~700℃の広範囲な温度雰囲気中に含まれる水蒸気検知が可能で、また表面の変質も長期間ないが、還元性ガスにより導電率が変わるのでセンサーの設計に工夫を必要とする。

4. 固体電解質型センサーの表面

固体電解質型酸素センサーにおける電極反応過程は、電極材料の種類、その形態、表面の状態、測定温度、雰囲気などに大きく依存している。たとえば、固体電解質表面に各種金属を蒸着した電極を用いた酸素センサーの作動温度を調べると、各金属の最低作動温度(T_L)の序列はAg<Au<Pt<Pd<Ru<Cu<Feとなった。一方、これらの金属について酸化物生成熱 $-\Delta H_f^\circ$ を比較すると、Au<Ag<Pt<Pd<Ru<Cu<Feとなる。 $-\Delta H_f^\circ$ は酸素の金属上への結合の強さを示すパラメーターであるから、Auのように酸素の結合力の非常に小さい金属を用いた電極では酸素の吸着は極めて遅い。一方Feのような酸素の結合力の大きい金属では、電極への酸素の吸着は速いが、電解質への酸素の脱離は遅くなる。したがって、酸素との結合力が適当なAgを電極材料に用いた場合に最も小さい T_L を示したと考えられる。

また電極反応過程は、電極材料の種類以外にも電極の形態や測定雰囲気に大きく左右される。例えば同じ白金電極の場合でもペースト法、スパッター法、真空蒸着法、無電解めっき法等の作製法により、応答速度と最低作動温度は大きく変化する。たとえば500℃における応答は無電解めっきが最も速く、次いでスパッター、真空蒸着、ペーストの順となる。これは電極を構成する金属の分散度が高い、すなわち電極の作用面積が大きいほど応答速度は大きくなったと考えられる。さらにこれは電極の焼き付け温度が高くなるほど金属粒子の凝集が進行し、性能が低下する結果によっても支持される。

固体電解質型ガスセンサーの表面を修飾して高性能のセンサーを得る研究は多く行なわれている。たとえば水崎ら²⁹⁾は、白金電極を用いたジルコニア酸素センサーを作製し種々条件を変えて測定を行なった結果、3相界面やジルコニアの表面の状態が、センサーの特性に大き

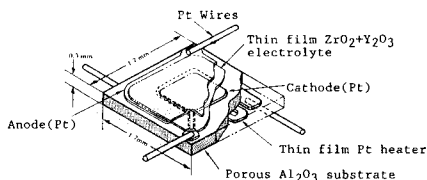


Fig. 5 Thin film limiting current type oxygen sensor³⁰⁾.

く影響すると指摘している。すなわちジルコニア酸素センサーの特性を改善するには電極界面導電率 σ_E を大きく、さらに界面容量 C_E を小さくする必要があるが、 σ_E はジルコニア/PtO₂(g) (すなわち細孔) 3相界面の長さで決まり、白金量やジルコニア表面の化学組成は影響しない。また C_E はジルコニア表面に吸着した酸素量によって決まるため、ジルコニア表面をフッ化水素酸処理すると電極界面容量 C_E が減少し応答速度は増大する。

固体電解質の両側に電極を付けて直流を印加すると、カソードからアノードに向けて酸素イオンが移動する(酸素ポンピング)。このときカソードにガスがリークする多孔質膜を被せると、多孔質膜の細孔を通過する酸素の拡散速度によって決まる限界電流値が得られる。したがってこの値は細孔の大きさと雰囲気酸素濃度に依存する。Fig. 5 は試作されたこのタイプの限界電流型酸素センサーである。電極上に酸素分子の平均自由行程より小さい直径の細孔を有する多孔質アルミナを取り付けて、酸素分子の拡散を、分子と細孔の壁との相互作用に支配される Knudsen 拡散とした。これによりこのセンサーは、690°C の作動温度で 0.7 V 前後の印加電圧では、0~70% O₂ 濃度の広い範囲で、限界電流値と酸素濃度との間に非常に良い直線性が得られる³⁰⁾。

5. 焦電センサーの表面

ここで焦電現象及び赤外線検出素子の作動原理について、強誘電体チタン酸バリウム³¹⁾を例にとり考えてみる^{32,33)}。チタン酸バリウムはペロブスカイト型の結晶構造でキュリー点(125°C)以上では立方晶系であり、結晶内のイオンの平衡位置は対称性の高い位置になる。しかしながら室温付近の温度ではチタン酸バリウムの結晶は正方晶系となり、あらかじめ分極処理を施すと Fig. 6 に示すように、格子の中心の Ti イオンが c 軸方向に δ_0 だけ移動するため、自発分極 P_s は c 軸に平行な方向を向いている。したがってチタン酸バリウムの結晶の表面層の一方には正電荷が、また反対側の表面層には負電荷が過剰に存在し、これらの過剰電荷を中和するために空気中の帯電した塵、水蒸気または電子などが浮遊電荷として表面に付着している。この結晶(Fig. 6(a))に赤外

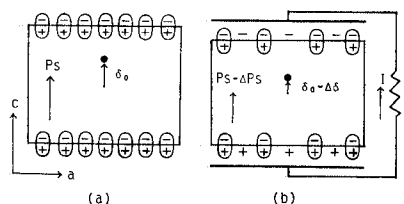


Fig. 6 Pyroelectric behavior of c-a plane in single crystal of BaTiO₃. (a) Polarized sample; (b) sample under infrared irradiation.

線を照射すると結晶の温度が上昇し、格子の中心の Ti イオンは c 軸の方向に $\Delta\delta$ だけ移動する(Fig. 6(a))。この移動にともない自発分極 P_s も ΔP_s だけ減少し、 ΔP_s に対応する電荷量が表面層から消失してしまう。しかし、それまで表面層の過剰電荷を中和するために表面に付着していた浮遊電荷は、自発分極のようにすばやく温度変化に対応できないので、焦電体表面では自発電極の変化した分(Fig. 6(b)で $\bigcirc$ でかこまれていない電荷)だけ電荷を短時間観測することができる。すなわち Fig. 6(b)に示すように、焦電体の両面の電極間に高インピーダンスの負荷 R を接続すると、それを伝わって流れる浮遊電荷を焦電流 I として測定できる。一方、結晶の加熱により生じた電荷をすっかり取り去った後冷やすと結晶は逆符号に帯電される。

焦電効果は強誘電体の表面における電荷中和の均衡が崩れた結果起こる現象であるから、表面や粒界は焦電性に影響を与える外因的要因として注目すべきである。たとえば Shiever ら³⁴⁾は、ゲルマン酸鉛(Pb₅Ge₃O₁₁)ガラスセラミックスの焦電係数 λ (C/m²K)と素子の熱処理温度との関係を調べ、熱処理温度が低いほどキュリー点における λ の最大値は小さくなることを明らかにした。電子顕微鏡観察の結果では熱処理温度の上昇につれて結晶粒径の増大が見られるので、これがセラミックスの自発分極に影響を与えていると考えられるが、確かなことは未だわかっていない。

近年では rf マグネトロンスパッター法を用いると、高度に c 軸配向した PbTiO₃ や Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃(PLT) 薄膜が作製でき、これらは製膜時にすでに一定方向に分極しているため、改めて分極処理する必要がない焦電素子となる³⁵⁾。

6. 新しい化学センサーと表面

近年ガスセンサーとしては、湿度センサーの項でも述べた水晶振動式センサー、SAW センサーなどが注目される一方、1つの素子で2種類以上の多成分ガスを同時に検知したり1つの素子上に多数のセンサーを搭載する

などセンサーのインテリジェント化が進められている。SAW センサーとしてはスパッター法により Pd をコーティングした水素センサー¹¹⁾があり、また検出材料としてフルオロポリオールを SAW 素子にコーティングして水や 1-ブタノールなど9種類の有機ガスを検出した例もある³⁶⁾。現在の時点では、目的とする検出ガスに対するコーティング材料の検索も一通り終了したと考えられ、今後は表面の修飾によるセンサーのインテリジェント化が期待される。多機能センサーとしては Polla ら³⁷⁾が 8×9 mm の Si チップ上に SAW ガスセンサー、赤外線センサー、化学反応熱センサーなどすべて ZnO 薄膜の焦電効果および圧電効果を利用した7つのセンサーを搭載できたと報告している。現段階ではこのセンサーを用いた具体的な測定結果は報告されていないが、化学センサーのマイクロ化の可能性を示し今後の実用化に向けて開発が期待される。また Müller ら³⁸⁾は Si チップ上に無コーティングおよび 3 Å, 4 Å, 9 Å とそれぞれ細孔径の異なる多孔質ゼオライトでコーティングした3つの Pd-MOS ガスセンサーを取り付けて多成分ガス検知システムを開発した。このセンサーはゼオライト層のフィルター効果によりガスの種類によって、MOS 表面への到達速度が異なる点を利用しており、個々の MOS センサーにおける電圧変化のパターンの認識によりガスの種類と濃度を検出する。このセンサーを用いて Müller らは、水、アンモニアなど6種類のガスを分析している。

光ファイバーセンサーを用途別に見ると物理量センサーと化学センサーとに大別できる。ここで物理量センサーについては多くの報告がなされ、すでに実用の域に達しており、ファイバーの利用も単に伝送路として用いる場合(非機能型あるいは extrinsic type)と、ファイバー自体の光学的性質の変化を利用する場合(機能型あるいは intrinsic type)の両者にわたっている³⁹⁾。一方、化学センサーとして現在実用可能な例は非機能ファイバー型が主で、そのほとんどは試料濃度に対する光の強度情報を利用する測定方法⁴⁰⁾を用いているため、ファイバー端面のコーティングは新しい光ファイバー型化学センサーの開発にとって非常に有力な手段となる。たとえば Ishibashi ら¹²⁾は光ファイバーの先端に、pH に依存して蛍光を発するフルオレセインイソチオシアネートを共有結合させて単分子層として固定化し、pH 4.0~6.9 の範囲で ±0.1 の誤差で可逆的に応答する pH センサーを提案した。また Jarvis ら¹³⁾は、外壁にオキサジン染料のエタノール溶液を噴霧して、オキサジンコーティングした中空ファイバーをガスセルに封入し、アンモニアガスセンサーとした。これはオキサジン染料の 560

nm における吸光度がアンモニア存在下で大きく変化する性質を利用しており、アンモニアの定量も可能であろう。

そもそも光ファイバーは、コアとクラッドの屈折率の違いによりコア-クラッド境界面で起こる光の全反射を利用して低損失な光の伝達材料である。しかし臨界角以上の角度で入射した光の中でも、ごく一部の光はファイバーの外ににじみ出すという現象が知られている。この外に透過して行く波はエバネセント波 (evanescent wave) と呼ばれ、その量はファイバー径の違いや、ファイバーの周りの近接ファイバーや高屈折率物質などによって変化する。通信技術向上の観点からは伝送の際の光損失が減少するようにコーティング材料や厚みの検討が行なわれているが、センサーの観点からはこのエバネセント波を利用して新しいタイプの光ファイバー化学センサーの開発が期待できる。すなわちファイバーのクラッドの一部を、検知対象物質となんらかの化学反応を起こす物質で置き換えると、エバネセント波の強度変化、あるいは波長変化から目的化合物の検知および定量が可能となる。

7. おわりに

化学センサーの研究初期は新しいデバイスの開発が盛んに行なわれ、ついで実用化、化合物探索と進行してきた。現在は表面分析の技法を駆使して反応機構のマイクロ解析も進行し、化学センサーの材料研究はあたかも底を付いてきているかのように言われている。確かに最近では、学術論文を見ても既成の技術の応用でしかない報告が多い。しかし地球上にはセンシングすべき化合物は無数に存在し、また環境汚染の問題がクローズアップされている昨今、我々は新しい方式を模索しながら実用化を目指す一方、センサー素子表面のセンシング機構などの基礎研究をも推し進めるべきであろう。

文 献

- 1) 清山哲郎, 塩川二郎, 鈴木周一, 笛木和雄: “化学センサ, その基礎と応用” (講談社サイエンティフィク, 1982).
- 2) 春田正毅: “センサ実用事典”, ガスセンサの基礎 (フジ・テクノシステム, 1986).
- 3) 清水康博, 一ノ瀬治紀, 荒井弘通, 清山哲郎: 日本化学会誌, **1985**, 1270 (1985).
- 4) T. Nitta, Z. Terada, S. Hayakawa: J. Am. Ceram. Soc. **63**, 295 (1980).
- 5) Y. Shimizu, H. Okada and H. Arai: J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed. **95**, 683 (1987).
- 6) 結城経治, 横溝雄二: センサ技術 **1**, 23 (1981).
- 7) J.P. Randin and F. Zullig: Sens. Actuators **11**, 319 (1987).

- 8) 益田秀樹, 馬場宣良: 表面科学 **10**, 135 (1989).
- 9) J. G. Brace and T. S. Sanfelippo: Sens. Actuators **14**, 47 (1988).
- 10) 荒井弘通: 日本溶射協会誌 **23**, 1045 (1986).
- 11) A. D'Amico, M. Gentili, P. Varardi and E. Verona: Proc. of The 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors: Bordeaux 1986, (1986) p. 743.
- 12) Y. Kawabata, K. Tsuchida, T. Imasaka and N. Ishibashi: Anal. Sci. **3**, 7 (1987).
- 13) J. F. Giuliani, H. Wohltjen and N. L. Jarvis: Opt. Lett. **8**, 54 (1983).
- 14) S. J. Gentry and T. A. Jones: Sens. Actuators **10**, 141 (1986).
- 15) 五百蔵弘典: 学位論文 (九州大学, 1983).
- 16) 李 成元, 浜野健也, 中川善兵衛: 窯業協会誌 **94**, 419 (1986).
- 17) P. H. Shaver: Appl. Phys. Lett. **11**, 255 (1967).
- 18) G. C. Bond, M. J. Fuller and L. Molloy: Proc. 6th Intern. Congr. Catalysis, London, U. K., 356 (1973).
- 19) N. Yamazoe, K. Kurokawa and T. Seiyama: Sens. Actuators **4**, 283 (1983).
- 20) W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer and G. Rocker: Surf. Sci. **139**, 333 (1984).
- 21) G. Rocker, W. Göpel: Surf. Sci. **175**, L675 (1986).
- 22) Y. Okayama: Proc. 6th Sensors Symposium (1986) p. 101.
- 23) 岡山義昭, 野村 徹, 矢島博文, 石井忠浩: 電気化学 **54**, 777 (1986).
- 24) Y. Shimizu, Y. Fukuyama, T. Narikiyo, H. Arai: Chem. Lett. **1985**, 377 (1985).
- 25) Y. Shimizu, Y. Fukuyama, H. Arai: Chem. Lett. **1985**, 1831 (1985).
- 26) A. Takami: Ceram. Bull. **67**, 1956 (1988).
- 27) H. Arai, S. Ezaki, Y. Shimizu, O. Shippo and T. Seiyama: Proc. of the Intern. Meeting on Chemical Sensors (1983) p. 393.
- 28) T. Nitta, F. Fukushima and Y. Matsuo: Proc. of the Intern. Meeting on Chemical Sensors (1983) p. 387.
- 29) 水崎純一郎, 天野耕治, 山内 繁, 笛木和雄: 日本化学会誌 **1985**, 1160 (1985).
- 30) T. Takeuchi and I. Igarashi: Chemical Sensor Technology **1**, 79 (1988).
- 31) 小笠原正, 坂本典正, 田口春男: センサ技術 **7**, 38 (1987).
- 32) 中野昭一, 今井照典, 桑野幸徳: エレクトロニクス **24**, 761 (1979).
- 33) 作花済夫: “セラミックスを知る事典” (アグネ, 1982).
- 34) A. M. Glass, K. Nassau, J. W. Shiever: J. Appl. Phys. **48**, 5213 (1977).
- 35) 高山良一, 富田佳宏, 阿部 惇: センサ技術 **8**, 53 (1988).
- 36) J. W. Grate, A. W. Snow, D. S. Ballantine, Jr., H. Wohltjen, M. H. Abraham, R. A. McGill and P. Sasson: Transducers '87, 579 (1987).
- 37) D. L. Polla, R. S. Müller and R. M. White: IEEE Electron Device Lett. **EDI-7**, 254 (1986).
- 38) R. Müller and E. Lange: Sens. Actuators **9**, 39 (1986).
- 39) J. Fluitman and Th. Popma: Sens. Actuators **10**, 25 (1986).
- 40) 南 茂夫: 応用物理 **55**, 56 (1986).