

9) ガス選択性を有する小型高感度ガスセンサの開発

川原 昭彦

ガスセンサ分野における現在の問題点や今後求められている課題を明確にするために、近年の化学センサに関する研究発表・報告などの情報収集を行い、この分野の研究動向及びその傾向についてまとめてみた。感度特性の向上を目的として、原料は新しい材料の開発と超微粒子粉末化の研究が盛んであり、センサ素子やデバイスの更なる小型化、極小化も求められていることが分かった。また被検ガスとしては水素、VOC、NO_x などの研究報告が多く、特に水素センサに関する研究ニーズが高まっていることが分かった。

1. はじめに

ガスセンサは家庭用ガス漏れ警報機や工業用ガス検知器、悪臭の匂い検知器や室内空気の監視などの用途に利用され、安全で快適な社会システムの維持のため、そのニーズは急激に高まっている。また、種々のガスを含む複雑な環境下で、微量の対象ガスを迅速に検知する新規センサ材料の開発と検知システムの構築が必要とされている。当センターでは、過去に NO_x、CO ガスを対象としたハイブリッドセンサの研究開発を行い、センサ原料の調製、半導体厚膜の製膜技術、センシングメカニズム及び特性評価などの基礎的技術を習得している。本研究では、これらの技術を発展・応用し、更にこれからの現在社会に適したガスセンサの開発を行うことを目的としている。平成 18 年度は、最新のガスセンサに関する情報収集を行い、現在の研究動向と今後の課題を明確にすることにした。

2. 情報収集方法

ガスセンサに関する国内の関連学会（日本セラミックス協会¹⁻²⁾、電気化学会、化学センサ研究会³⁻⁴⁾）において、平成 18 年度に発表された新規な研究内容（全 65 件）を調査し、その研究の目的や手段、得られた結果などの情報を分類し、センサの研究動向やその傾向を調べた。集計は研究の新規的内容や被検ガスの種類及び評価方法をポイント制とした独自の方法で行い、研究目的や今後の課題について検討した。

3. 結果と考察

3.1 関連分野の展望

ガスセンサを含むセンサ関連部品は鉱工業指数では『電子部品・デバイス工業』に分類されるが、この分野は、現在の製品ニーズにより生産・出荷指数とも着実に伸びの傾向をみせており、九州地区の鉱工業（生産）指数では前年比で 3.1%⁵⁾（H18.11 月調べ）、また佐賀県内でも 7.4%⁶⁾（H17 年調べ）の伸びを示している。このことは、センサシステムに不可欠な電極、ヒーター、基板材料などの供給を含めたセンサ関連製品も、今後期待される分野であるものと思われる。

3.2 近年の研究動向

ガスセンサのタイプは、そのガス検知の原理から幾つかのタイプがあり、以前から一般的に良く知ら

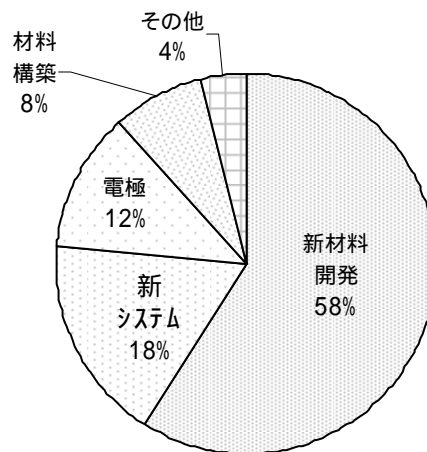


図1 センサの研究における新規的因子

れている半導体型（電気抵抗）、固体電解質型（起電力）、接触燃焼式型（燃焼熱）、パリスタ型（電圧変化）などの報告があったが、その外にもダイオード型、光導波路、複素インピーダンス応答型、プレナー型、プロトン伝導型など様々なタイプのセンサが研究されているようであった。何を新規的な内容として研究を行ったかという点についてまとめてみた。結果を図1に示すが、最も多かったのはやはり新材料開発であった（全体の58%）。センサ材料としてはこれまでも多く研究されてきた酸化スズ（ SnO_2 ）系、酸化タングステン系（ WO_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）系をはじめ、それらの複合材料あるいは酸化触媒などを担持させた材料が多く研究発表されていたが、今年度発表された研究には、ポリマーを一部合成したものやガラス合金を用いた研究など新しい材料による発表もあった。また、これら原料の調製や合成法は、全体として溶液法を用いた研究が多く、ゾル溶液の調製や噴霧（ミスト）熱分解などナノ粒子レベルでの調製を行い、微構造制御によるガス感度向上を目指した報告が多くなっているようであった。一方、センサ材料そのものではなく、センサシステムの一部である電極やヒーターに関する研究報告も多く、特に電極に関しては、その材料や形状に関する研究が多く発表されていたことは、興味深い傾向であった。センサデバイスの小型化に伴い、電極自体も極小化、マイクロ化が求められるのは当然であるが、幾つかのグループは電極構造のギャップ（電極間）に関する研究を行っており、このようにマイクロギャップ、ナノギャップの制御により感度特性を検討することは非常に注目すべきことである。いずれにしてもガス応答特性の向上を目的としたものであるが、センサ材料そのものではなく、周辺部品の改良検討による特性向上のアプローチというのが近年の特徴と言えるのかもしれない。また、ガスの選択性を重視した研究や長期安定性に関する報告も多く、やはり環境の安全性を維持していく上では大変重要な研究課題であることは間違いないようである。

研究における被検ガスについてまとめてみた（図

2参照）。従来は、ブタンガス、プロパンガスなどの一般家庭で用いる燃焼ガスに関するものが多かったが、ここ近年は環境に関する関心が高まり、大気汚染物質（ NO_x , CO など）の研究やシックハウス症候群原因物質である VOC（揮発性有機化合物）のセンシングに関する研究が盛んになってきている。昨年度を調べてみると、特に水素を対象とした発表が22件と最も多く、続いてVOC、 NO_x ガス（窒素酸化物）の順であった。水素が多かった理由の中には、ガス感度特性評価において任意の被検ガスを選択する場合においても水素を被検ガスとして選んだケースも少なくないと思われるが、やはり燃料電池などの水素エネルギー技術の発展を見据えてか、今後の水素に対する関心の深さがうかがえる。最近では、燃料電池車、家庭用燃料電池発電装置の開発、普及が加速してきているが、それに伴い生活の安全性や快適環境を保つ目的での水素センサの位置付けは重要なものになってくるとと思われる。またこのような時代背景が水素をはじめとする周辺ガスを含めたセンサ開発分野においても大きな研究の後押しをしていることは間違いないようである。

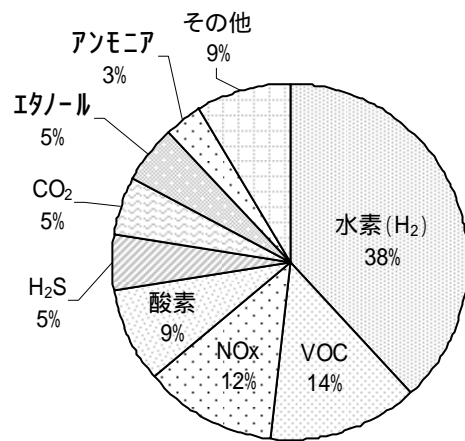


図2 センサの研究における被検ガスの種類

最後にセンサの研究課題・目的を探るために発表された研究成果の評価項目を調べてみた。結果を図3に示す。当然のことながら、そのほとんどはガス感度及びガス応答特性を評価している。このことは微量ガスの検知や迅速測定を目的とした評価であり、

従来と変わらず高感度化、迅速測定化という大きな課題は未だ残っているということが言える。また信頼性という意味では長期安定性という課題も欠かすことができない評価の一つであるし、今回の調査では意外と少なかったが、ガス選択性も同じく重要な課題ではある。しかしながら最近では、現実的に定性・定量が困難な雑ガスのような場合は、トータルのガス量（包括的に定量した濃度）を検知する方法がとられている。例えば VOC はホルムアルデヒド、トルエン、キシレンなどの他に実際には 300 種類以上あると言われており、これらを個々の定性・定量を測定することは現実的に非常に困難であるため、VOC に関しては TVOC (Total VOC) という形で環境診断の指標とした暫定的な指針値として提示されているのが現状である。とは言うもののガス選択性というファクターはガスの識別という点で非常に重要な特性であり、今後も研究目的の 1 つとして常に検討しなければいけないものであると思われる。

VOC, NO_x などの報告が多く、現代あるいはこれからの社会環境に関連したこのようなガスについては更なる研究の必要性があることが分かった。

参考文献

- 1) 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム 講演予稿集 (2006)
- 2) 日本セラミックス協会 2007 年年会講演予稿集 (2007)
- 3) Chemical Sensors Vol.22, Supplement B (2006)
- 4) Chemical Sensors Vol.23, Supplement A (2007)
- 5) 九州地区の工業指数 九州経済産業省 (2006)
- 6) さが『統計情報館』佐賀県 (2007)

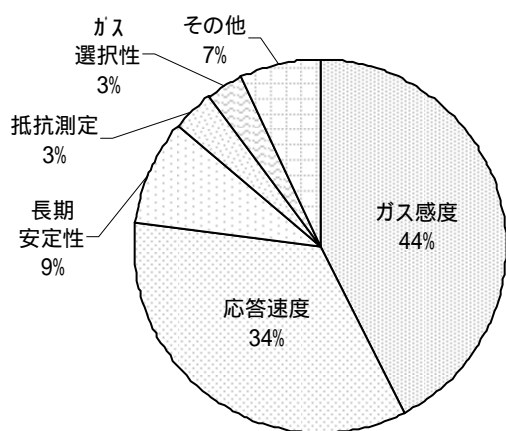


図3 ガスセンサの研究におけるセンサ特性評価項目

4. まとめ

近年のガスセンサの高感度化、迅速応答化においては未だ多くの課題があることが分かった。これらの研究手段としては従来の材料調製法に加え新システムの開発や電極のギャップ制御など新しいアプローチも研究されていた。また被検ガスとしては水素、