

低濃度酸化性ガスセンサの混合気体測定に対する一検討

A Study on the Measurement of Mixture Gases Using Low-Concentration Oxidizing Gas-Sensor

○堀口拓¹, 佐伯勝敏², 佐々木芳樹²*Taku Horiguchi¹, Katsutoshi Saeki², Yoshiki Sasaki²

Abstract: In recent years, because of fuel consumption and carbon dioxide emissions problem, the diesel engine has been attracting attention. However, diesel engines produce nitrogen oxides and sulfur oxides than gasoline engine. These gases affect human body less than regulation value. Therefore we should detect and measure these gases. In this paper, we studied measurement of mixture gases using the complex impedance of low-concentration oxidizing gas-sensor. As a result, it is possible to measure mixed gases the range of nitrogen dioxide 0.1~0.9 ppm and sulfur dioxide 0.6~1.4 ppm.

1. まえがき

現在、燃費や CO₂ 排気量の問題からディーゼルエンジンが見直されてきている。しかし、燃焼の時に生ずる窒素酸化物や軽油に含まれる硫黄分はガソリンエンジンよりも多く排出される。窒素酸化物の一つである二酸化窒素(NO₂)は現行規制値では小型車両で 0.11ppm, 大型車両で 0.9ppm となっているが、規制値以下の 0.1ppm でも呼吸器疾患やアレルギー疾患を患う人に悪影響を及ぼす。また軽油に含まれる硫黄分のほとんどが硫黄酸化物になり、2005 年では 7ppm であった^[1]。現在の軽油に含まれる硫黄分の規制値は 2005 年の 1/5 となっているためディーゼルエンジンの排気にはおよそ 1.4ppm の SO₂を排出していることとなる。硫黄酸化物である二酸化硫黄(SO₂)は 0.2ppm の環境に長期間いることで気管支に悪影響を及ぼす。そこで気体濃度を測定し、人体への影響を未然に防ぐ必要がある。先の研究にて、Si 基板を使用した低濃度酸化性ガスセンサは複素インピーダンスの変化パターンの違いから気体選択性を有していることを明らかにした^[2]。

本論文では、低濃度酸化性ガスセンサの複素インピーダンス変化量を測定し、低濃度酸化性ガスの混合気体測定に対して検討を行ったので報告する。

2. 本論

図 1 に今回作製した Si 基板を用いた二酸化窒素センサを示す。Si 基板は、SiO₂ を 60nm ウエハ表面に形成した厚さ 525μm の p 型 Si ウエハを使用した。電極には金を使用し、電極の幅と間隔はともに 50μm とし、リフトオフ法にて、くし型電極を形成した。電極は片側 30 本、くし型電極上には真空蒸着装置を用いて感応膜である銅フタロシアニン(CuPc)を膜厚 200nm で蒸着した。

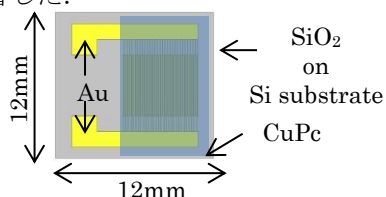


図 1 低濃度酸化性ガスセンサ

図 2 に測定系を示す。測定器に接続したセンサを恒温槽に入れ、測定結果は PC にて記録を行う。恒温槽の温度を 25℃, 湿度を任意に設定し、コンプレッサーから空気を流入し、パーミューターで測定する気体を発生させている。測定を開始し、最初の 5 分間は空気を流し、その後測定気体を注入し 10 分間、10 秒間隔で抵抗値を測定する。測定後、センサの回復時間として恒温槽の温度を 50℃まで上昇させ、30 分間空気を流入する。その後 25℃に戻し、30 分空気を流入した後に濃度を変更し、繰り返し実験を行う。

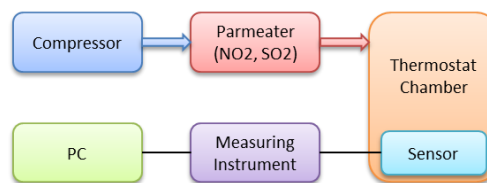
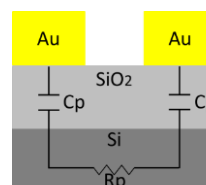
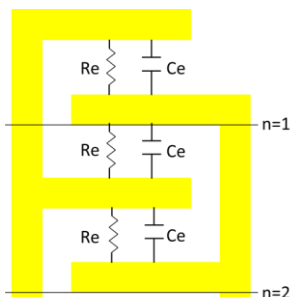


図 2 測定系

図 3 に本センサに含まれるインピーダンス成分を示す。(a)は電極-基板間に含まれるインピーダンス成分を示し、(b)は櫛形電極に含まれるインピーダンス成分を示している。本センサは容量と抵抗のみで構成され、櫛形電極には抵抗成分と容量成分が並列に接続されており、その合成インピーダンスは電極の対(n)に対し $1/(2n-1)$ に比例している。また、電極-基板間には電極と Si の間に容量成分が存在し、Si には抵抗成分が存在し、それらが直列接続されており、合成インピーダンスは櫛形電極と同様に電極の対(n)に対し $1/(2n-1)$ に比例している。本センサでは SiO₂ が気体分子を遮断するため気体の濃度測定に影響するのは Re および Ce の部分である。

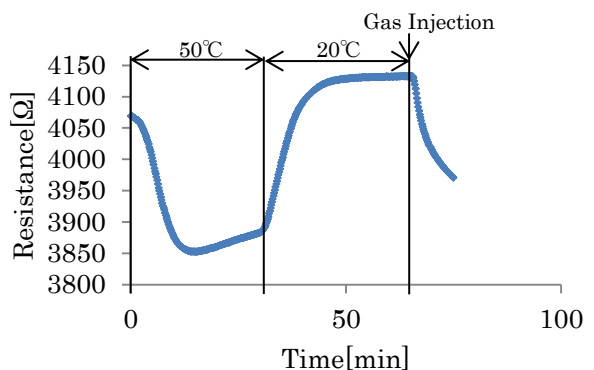


(a) 電極-基板間に含まれるインピーダンス成分

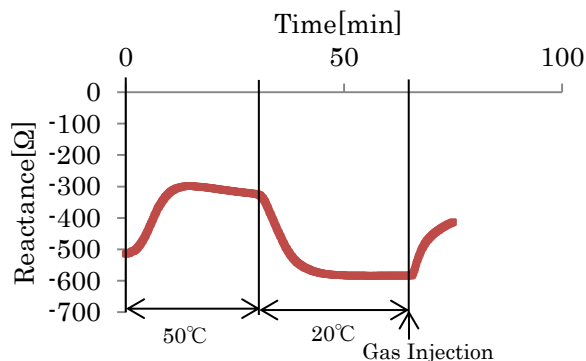


(b) 楕形電極に含まれるインピーダンス成分
図 3 本センサに含まれるインピーダンス成分

図 4 に気体実験時の時間応答を示す．同図は濃度 0.9ppm の NO_2 と 1.4ppm の SO_2 の混合気体を用いたものである．(a)の縦軸は Resistance を示し，(b)の縦軸は Reactance を示している．横軸はともに経過時間を示しており，50℃で回復を行う際に，熱エネルギーにより銅フタロシアニンの抵抗率が低下するため Resistance, Reactance が 0 に近づくが，熱エネルギーによって気体分子が脱着を起こすため，時間経過に伴い抵抗率が低下する．その後，測定を行う温度である 20℃に設定し抵抗率が元に戻ると，回復前より Resistance は高く，Reactance は低くなっていることがわかる．また，65 分の時点で気体注入を開始すると，ただちに Resistance, Reactance が変化していることから本センサでは NO_2 と SO_2 の混合気体の検出が可能であることを示している．



(a) Resistance の時間応答



(b) Reactance の時間応答
図 4 気体実験時の時間応答

図 5 に， NO_2 および SO_2 の混合気体における複素インピーダンス変化量を示す．同図の縦軸は Reactance の変化量，横軸は Resistance の変化量を示しており，パラメータは NO_2 および SO_2 の混合比を示している．混合気体を測定する際，測定項目が 1 つの場合，異なる濃度の測定値が重複すると検量線を描けない．しかし，2 つのパラメータで測定を行うことで，測定値の分布が 2 次的にプロットされるため測定が可能となる．同図において，低濃度酸化性ガスセンサの複素インピーダンス変化量を測定することで， NO_2 濃度 0.1~0.9ppm および SO_2 濃度 0.6~1.4ppm の範囲でプロットが重複していないことから，混合気体の測定が可能であることを示している．

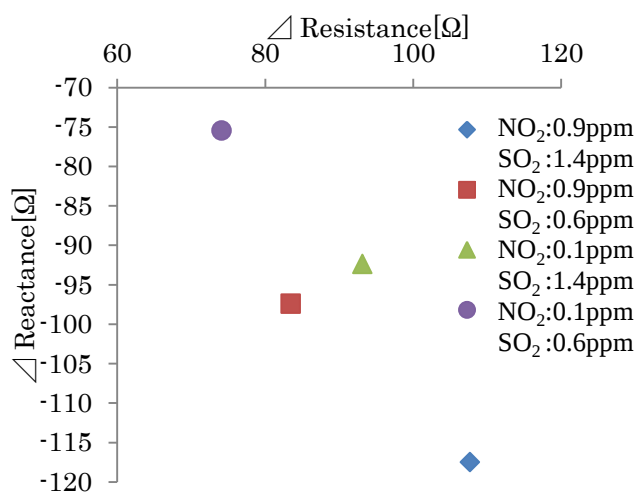


図 5 NO_2 および SO_2 混合気体における複素インピーダンス変化量

3. まとめ

低濃度酸化性ガスセンサの複素インピーダンスを測定し，低濃度酸化性ガスの混合気体測定に対して検討を行った．その結果，低濃度酸化性ガスセンサの複素インピーダンス変化量を測定することで， NO_2 濃度 0.1~0.9ppm および SO_2 濃度 0.6~1.4ppm の範囲で，混合気体の測定が可能であることを明らかにした．

今後は，増幅器を含めた信号処理部の同一基板上への実装について検討を行う予定である．

4. 参考文献

- [1] 神成 陽容, 國領 和夫, 「日本における自動車由来大気汚染物質排出の 30 年史」, 大気環境学会誌, Vol.48, No.1, pp.20-34, 2013.
- [2] Taku Horiguchi, Yoshiki Sasaki, Katsutoshi Saeki, "Moisture-Insensitive Low-Concentration Oxidizing-Gas Sensor", International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications, M3-2-4, pp.303-306, 2016.