(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5308670号
(P5308670)

(45)発行日　平成25年10月9日(2013.10.9)　(24)登録日　平成25年7月5日(2013.7.5)

(51)Int.Cl.		F I		
G01N 27/12	(2006.01)	G01N	27/12	A
G01N 27/04	(2006.01)	G01N	27/04	P
G01N 27/22	(2006.01)	G01N	27/22	A

請求項の数 10　(全 68 頁)

(21)出願番号	特願2007-535862 (P2007-535862)
(86)(22)出願日	平成17年10月6日 (2005.10.6)
(65)公表番号	特表2008-516241 (P2008-516241A)
(43)公表日	平成20年5月15日 (2008.5.15)
(86)国際出願番号	PCT/US2005/036265
(87)国際公開番号	WO2006/137906
(87)国際公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)
審査請求日	平成20年7月29日 (2008.7.29)
(31)優先権主張番号	60/617,222
(32)優先日	平成16年10月7日 (2004.10.7)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100127926
弁理士　結田　純次
(74)代理人　100140132
弁理士　竹林　則幸
(74)代理人　100091731
弁理士　高木　千嘉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスの混合物を分析するコンピュータ実装システムおよび方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

金属酸化物センサのアレイの応答を、前記センサアレイの周囲に提供される多成分ガスの成分および濃度に変換する方法であって、

対応する予測アルゴリズムに関連するセンサアレイ応答の品質係数モデルを開発し、前記センサアレイの前記応答が較正実験において観測されるセンサアレイ応答の範囲内にあるか否かを判断する自己診断モジュールを提供するステップと、

較正実験において観測されるセンサアレイ応答の範囲内にあるセンサアレイ応答の品質係数を取得することができるように、経時的に前記応答の変化を補償するか、または前記応答を停止し誤りを報告する自己補正モジュールを提供するステップと、

各予測アルゴリズムからの前記ガス濃度出力と、対応する許容限界と、対応するセンサアレイ応答の品質係数によって前記予測アルゴリズムからの前記出力に重み付けし重み付き許容限界を確定することによって確定されるガス濃度出力と、を計算し、それにより、前記許容限界が最低である前記ガス濃度出力を、前記多成分ガスの実際の成分および濃度として報告することができるようにする、濃度計算モジュールを提供するステップと、

を含む方法。

【請求項２】

前記自己診断モジュールが、前記センサ応答、センサ温度値、または任意の補助センサデータの任意の値のうちの１つに対し、線形変換または非線形変換のうちの１つを実行する、請求項１に記載の方法。

【請求項３】
前記自己補正モジュールが、前記センサアレイに対して自己参照プロセスをリアルタイムに提供する、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記自己補正モジュールが、前記センサアレイに対する温度補正プロセスをリアルタイムで提供する、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記自己補正モジュールが、前記センサアレイに対するドリフト補正プロセスをリアルタイムで提供する、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記自己補正モジュールが、前記自己補正モジュールが前記センサ応答における前記変化を補償することができないと判断し、前記センサアレイがデータを処理するのを所定時間停止し、誤りを前記センサアレイに報告し、連続した誤りの数が所定数を上回る場合、再びデータの処理を開始しない、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記濃度計算モジュールが、各予測アルゴリズムに対し前記ガス濃度出力および許容限界を計算する、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
金属酸化物センサのアレイの応答を、前記センサアレイの周囲に提供される多成分ガスの成分および濃度に変換する方法であって、
対応する予測アルゴリズムに関連するセンサアレイ応答の品質係数モデルを開発し、前記センサアレイの前記応答が較正実験において観測されるセンサアレイ応答の範囲内にあるか否かを判断する自己診断モジュールを提供するステップと、
各予測アルゴリズムからの前記ガス濃度出力と、対応する許容限界と、対応するセンサアレイ応答の品質係数によって前記予測アルゴリズムからの前記出力に重み付けし重み付き許容限界を確定することによって確定されるガス濃度出力と、を計算し、それにより、前記許容限界が最低である前記ガス濃度出力を、前記多成分ガスの実際の成分および濃度として報告することができるようにする、濃度計算モジュールを提供するステップと、
を含んでなる方法。
【請求項９】
所定の較正された限界内にある品質係数を取得することができるように、経時的に前記応答の変化を補償するか、または前記応答を停止し誤りを報告する自己補正モジュールを提供するステップをさらに含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記自己補正モジュールが、前記センサアレイに対する自己参照プロセスをリアルタイムに提供する、請求項９に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
優先権の主張
本出願は、あらゆる目的で引用により本明細書の一部としてすべて包含されたものとする、２００４年１０月７日に出願された米国仮特許出願第６０／６１７，２２２号明細書の優先権の利益を主張する。
【０００２】
関連出願の相互参照
本出願は、２０００年１０月１６日に出願された米国仮特許出願第６０／２４０，６１９号明細書および２０００年１１月９日に出願された米国仮特許出願第６０／２４６，９４６号明細書の利益を主張した、２００１年１０月１５日に出願された米国特許出願第０９／９７７，７９１号明細書の一部継続出願である２００２年４月５日に出願された米国特許出願第１０／１１７，４７２号明細書に関連する。上述した出願の開示は、引用によ

りすべて本明細書に包含されたものとする。

【０００３】

本発明は、包括的には、化学センサおよび化学センサアレイを使用する、多成分ガス系におけるNO_x、炭化水素、一酸化炭素および酸素を含むいくつかのガスを検知し分析するシステムおよび方法に関する。

【背景技術】

【０００４】

いくつかのガスを検出する化学検知装置を使用することが知られている。特定のガスに対する選択性および感度を有する材料を見つけるために多くの試みがなされてきた。たとえば、特許文献１は、酸素を測定する抵抗型センサを開示している。また、非特許文献１も参照されたい。検出される各ガスに対し、異なる材料を使用しなければならないことは明らかである。しかしながら、ガスが多成分系の一部である場合、特定のガスを検出するために１つの材料を使用することは、混合物のさまざまな成分ガスに対し材料に交差感受性があるため、困難である。

【０００５】

多成分ガス系の一例は、酸素、一酸化炭素、窒化酸化物、炭化水素、CO_2、H_2S、二酸化硫黄、水素、水蒸気、ハロゲンおよびアンモニアを含む場合がある燃焼排ガスである。非特許文献２を参照されたい。多くの燃焼プロセスでは、排ガスが、さまざまな管轄区において連邦および州の大気質規制によって制定された要件を満たすか否かを判断する必要がある。この必要を満たすいくつかのタイプのガスセンサが開発された。電気化学的酸素センサを開示している特許文献２、酸素および窒素の酸化物を検出するセンサを開示している特許文献３および酸素を測定する抵抗センサを開示している特許文献１を参照されたい。センサをガスに直接接触させることによって生成されるデータのみで、かつ混合物のガスのいずれも分離する必要なく、燃焼排ガス等の混合物の２つもしくはそれ以上の成分を同時に分析することにより、たとえば濃度を計算することができることが有利である。従来技術による方法は、目下この必要を満たしていない。

【０００６】

食品からかつ他の比較的低温の適用から放出するガスを検出する多数のセンサが開示されてきた。非特許文献３を参照されたい。４５０℃までのさまざまな燃焼ガスを検出するのに使用するために、いくつかの非ドープ型およびドープ型酸化錫センサのアレイも開示されてきた。非特許文献４、非特許文献５および非特許文献６を参照されたい。しかしながら、燃焼ガスを監視するために化学センサを使用する、より高温でかつ高腐食性環境では、動作温度は、センサアレイの性能を変化させるかまたは低下させる可能性がある。そういう場合、高温環境では、化学的かつ熱的に安定しており、かつ対象のガスに対する測定可能な応答を維持する材料を使用する必要がある。酸化錫ベースのセンサアレイの応答に対する動作温度の影響は、４５０℃まで研究された。非特許文献７を参照されたい。しかしながら、本技術分野において以前より知られている材料だけでなく、燃焼ガス系の操作においてもたらされるような、より高い温度での多成分ガス系の排ガスを直接監視することができるシステムおよび方法を提供することができる材料が、依然して必要とされている。かかる化学センサに対し、化学センサ出力を処理し、監視された多成分ガス系の成分および構成物質を確定するために有用な情報を提供することができるシステムおよび方法を提供する検出回路および分析装置もまた必要とされている。

【０００７】

【特許文献１】米国特許第４，５３５，３１６号明細書

【特許文献２】米国特許第５，６３０，９２０号明細書

【特許文献３】米国特許第４，７７０，７６０号明細書

【非特許文献１】Ｈ．マイクスナー（Ｍｅｉｘｎｅｒ）他著、「センサおよびアクチュエータ　Ｂ：化学（Ｓｅｎｓｏｒｓ　ａｎｄ　Ａｃｔｕａｔｏｒｓ　Ｂ：　Ｃｈｅｍ）」、第３３巻、ｐ．１９８－２０２（１９９６）

【非特許文献２】Ｈ．マイクスナー（Ｍｅｉｘｎｅｒ）他著、「フレゼニウス・ジャーナ

ル分析化学（Ｆｒｅｓｅｎｉｕｓ’ Ｊ．Ａｎａｌ．Ｃｈｅｍ）」、第３４８巻、ｐ．５３６－５４１（１９９４）
【非特許文献３】Ｋ．アルバート（Ａｌｂｅｒｔ）他著、「ケミカル・レビュー（Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．）」、第２００巻、ｐ．２５９５－２６２６（２０００）
【非特許文献４】Ｃ．ディ・ナターレ（Ｃ．ＤｉＮａｔａｌｅ）他著、「センサおよびアクチュエータ Ｂ：化学（Ｓｅｎｓｏｒｓ ａｎｄ Ａｃｔｕａｔｏｒｓ Ｂ： Ｃｈｅｍ．）」、第２０巻、ｐ．２１７－２２４（１９９４）
【非特許文献５】Ｊ．ヘティーノ（Ｇｅｔｉｎｏ）他著、「センサおよびアクチュエータ Ｂ：化学（Ｓｅｎｓｏｒｓ ａｎｄ Ａｃｔｕａｔｏｒｓ Ｂ： Ｃｈｅｍ．）」、第３３巻、ｐ．１２８－１３３（１９９６）
【非特許文献６】Ｃ．ディ・ナターレ（Ｃ．ＤｉＮａｔａｌｅ）他著、「センサおよびアクチュエータ Ｂ：化学（Ｓｅｎｓｏｒｓ ａｎｄ Ａｃｔｕａｔｏｒｓ Ｂ： Ｃｈｅｍ．）」、第２３巻、ｐ．１８７－１９１（１９９５）
【非特許文献７】Ｃ．ディ・ナターレ（Ｃ．ＤｉＮａｔａｌｅ）他著、「センサおよびアクチュエータ Ｂ：化学（Ｓｅｎｓｏｒｓ ａｎｄ Ａｃｔｕａｔｏｒｓ Ｂ： Ｃｈｅｍ．）」、第２３巻、ｐ．１８７－１９１（１９９５）

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
この必要に対処することにより、化学センサは、自動車排気ガス等の燃焼排出物質を測定し、それら排出物質が機能的要件および規定要件を満たすか否かを判断することができる。さらに、驚くべきことに、自動車排出物質等の高温ガスを分析するために有用な本発明のシステムおよび方法を、低温ガスを分析するために等しい効果で採用することができることが分かった。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明は、新規な化学センサおよび化学センサアレイ、検出回路ならびに分析装置を使用して、多成分ガス系のNO_x、炭化水素、一酸化炭素および酸素を含むいくつかのガスを検知し分析する、コンピュータ実装システムおよび方法を提供することにより、これらの必要を満足する。
【００１０】
本発明のさらなる利点は、一部は以下の説明において示されており、一部は説明から学習され、または本発明の実施によって学習され得る。本発明の利点は、添付の特許請求の範囲によって特に指摘される要素および組合せとそれらの等価物とによって実現され取得される。上述した概略的な説明と以下の詳細な説明とはともに、単に例示的でありかつ説明のためのものであり、請求するように、本発明を限定するものではない、ということが理解されなければならない。
【００１１】
本明細書に組み込まれかつその一部を構成する添付図面は、本発明のいくつかの実施形態を説明を例示し、記述とともに、本発明の原理を説明する役割を果たす。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１２】
ここで、本発明の本実施形態について詳細に言及し、その実施例を、添付図面に示す。可能な場合はいつでも、図面を通して同じかまたは同様の要素を言及するために同じ参照数字を使用する。
【００１３】
本発明は、広く、図１において参照数字１０００によって概略的に示すように、周囲温度状態から高温状態下で多成分ガス系のガスを直接検知するシステムおよび方法である。本システムはまた、約周囲温度から約１０００℃までの温度範囲で多成分ガス系の少なくとも１つのガスの濃度を同時にかつ直接測定することにも有用である。「直接検知する」

とは、ガス流にアレイが存在し、応答がガス自体の濃度の関数となり、ガスが、検出されるためにガス流において物理的に分離される必要がないことを意味する。直接検知はまた、本技術分野において間接検知、ソフト検知または推定検知として知られるものを指す場合もある。

【００１４】

本システムおよび方法を、自動車排出物質における高温および低温での酸素、一酸化炭素、窒化酸化物、ブタン等の炭化水素、CO_2、H_2S、二酸化硫黄、ハロゲンおよびアンモニア等の燃焼ガスを検出しその濃度を測定することができる。この適用では、本システム、通常約４５０℃から約１０００℃までの範囲である自動車排気系で見られる高温で使用することができる。さらに、ディーゼルエンジンおよび家庭用暖房器具を含む、本システムを適用することができる種々の他の燃焼プロセスがある。これら適用は、通常高腐食性環境において、ｐｐｍからパーセントレベルでの窒化酸化物、一酸化炭素、炭化水素および酸素等のガスの検出を利用する。本システムおよび方法はまた、製造プロセス、廃棄物および環境モニタリングに見られるような他のガス系においてガスを検出するためにも有用である。

【００１５】

本明細書で説明するシステムは、検知材料のアレイを利用してガス系の成分を検出する。「アレイ」とは、空間的に分離される少なくとも２つの異なる材料を意味する。使用される材料は、化学／電気活性（ｃｈｅｍｏ－ｅｌｅｃｔｒｏ－ａｃｔｉｖｅ）材料である。本明細書で使用する「化学／電気活性材料」とは、いくつかのガスに対して電気的応答を有する材料である。いくつかの金属酸化物半導体材料、それらの混合物、または金属酸化物半導体の他の無機化合物との混合物は、化学／電気活性であり、本発明のシステムおよび方法において特に有用である。本明細書で使用するさまざまな化学／電気活性材料は、異なるガスの存在下で異なる程度までの変化を示す。その結果、適当に選択される化学／電気活性材料のアレイを使用して、ガス流におけるいくつかのガスの存在を確定することができる。これら化学／電気活性材料を、周囲温度から約１０００℃までの温度で使用することができる。これら材料の主成分のモル百分率が異なることが好ましい。

【００１６】

化学／電気活性材料を使用するガス濃度の測定を、材料の表面における吸収されたガス分子の濃度に応じる材料のＡＣインピーダンスの変化に基づかせることができ、またはたとえば静電容量、電圧、電流、抵抗または温度差に基づかせることができる。これら材料のアレイを使用することにより、夫々の応答のパターンを使用して、約周囲温度から約１０００℃までの範囲の温度で多成分ガス系の少なくとも１つのガスの濃度を同時にかつ直接測定することができる。

【００１７】

図１に示すように、システム１０００は、基材１００と、多成分ガス流１０の１種もしくはそれ以上のガスの存在および／または濃度を検出するために選択される１つもしくはそれ以上の化学／電気活性材料１０２と、を備える化学センサまたは化学センサアレイを提供する。システム１０００は、材料１０４の表面における吸収されたガス分子の濃度に応じて材料１０４のＡＣインピーダンスの変化を検出する検出回路２００をさらに備える。システム１０００は、ガスの存在が特定されそれらの濃度が測定され出力される３０１ように、検出されたガス２０２を測定しまたは分析する分析装置３００をさらに備える。分析装置３００は、計量化学、ニューラルネットワークまたは他のパターン認識および／または予測技法を実行することができる計測装置または機器を含んでもよい。実施形態によっては、分析装置３００を、ＡＣインピーダンス確定回路２００に組み込んでもよい。システム１０００は、基材１００および化学／電気活性材料１０２のアレイ、検出回路２００ならびに分析装置３００のためのハウジングをさらに備えてもよいが、分析装置３００はハウジングから別個であってもよい。化学センサ１００、検出回路２００および分析装置３００の各々について以下詳細に説明する。

【００１８】

Ａ．化学センサ

本発明の化学センサアレイ１００は、上述しかつ引用により本明細書に包含された米国特許出願第１０／１１７，４７２号明細書および同第０９／９７７，７９１号明細書において開示されている。アレイ１００は、ガス混合物１０内に、より詳細には望ましい場合はガス混合物１０の発生源内に位置してもよい。別法として、アレイ１００は、ガス混合物１０が別の場所のその発生源から向けられるチャンバ内に存在してもよい。アレイが位置するチャンバにガスが向けられる時、ガス混合物を、配管、導管または他の任意の適当なガス伝達機器によってチャンバに挿入しかつチャンバから取り出してもよい。

【００１９】

ガス検知材料が多成分ガス混合物に暴露されると、応答を得ることができ、その応答は、ガス混合物における１種もしくはそれ以上の被分析ガス自体の濃度の関数となる。センサ材料は、被分析ガスの各々に実質的に同時に暴露され、被分析ガスは、混合物および／またはその１種もしくはそれ以上の成分の分析が行われるために、多成分ガス混合物から物理的に分離される必要はない。本発明を、たとえば、自動車排出物質における可変温度での酸素、一酸化炭素、窒化酸化物、ブタン等の炭化水素、CO_2、H_2S、二酸化硫黄、ハロゲン、水素、水蒸気およびアンモニア等の燃焼ガスを検出しかつ／またはその濃度を測定するために使用することができる。

【００２０】

したがって、本システムおよび方法は、通常は約４００℃から約１０００℃までの範囲である自動車排気系にみられる高温において有用である。さらに、ディーゼルエンジンおよび家庭用暖房機器を含む、本発明を適用することができる種々の他の燃焼プロセスがある。これら適用には、通常高腐食性環境において、ｐｐｍからパーセントレベルで窒化酸化物、アンモニア、一酸化炭素、炭化水素および酸素等のガスの検出が必要である。本装置および方法はまた、製造プロセス、廃棄物および環境モニタリングにみられるもののような他のガス系で、または医療、農業または食品および飲料業界等、臭気検出が重要でありかつ／または低温であるシステムにおいて、ガスを検出するためにも有用である。

【００２１】

本システムおよび方法は、検知材料のアレイを利用して、ガス混合物および／またはその成分を分析し、たとえばガス系における１種もしくはそれ以上の個々の被分析ガス成分の存在を検出しかつ／または濃度を計算する。「アレイ」は、たとえば図１および図２に示すように空間的に分離されている少なくとも２つの異なる材料を意味する。アレイは、たとえば、３、４、５、６、８、１０または１２のガス検知材料、もしくは望ましい場合はそれより多いかまたは少ない数のガス検知材料を含んでもよい。分析される混合物における被分析ガスまたはガスの被分析物の種類の各々に対し少なくとも１つのセンサ材料が提供されることが好ましい。混合物における個々のガス成分および／または特定のサブグループに応答する２つ以上のセンサ材料を提供することが望ましい場合がある。たとえば、少なくとも２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１または１２のセンサのグループを使用して、混合物における１種もしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび／またはガスの１つもしくはそれ以上のサブグループの存在を検出しかつ／または濃度を計算することができる。この目的のために異なるセンサのグループを使用することができ、それらは共通するメンバを有しても有していなくてもよい。サブグループとしての被分析物であるガスのサブグループは、それ自体が被分析物である個々のガスをメンバとして含んでも含まなくてもよい。各ガス検知材料の主成分のモル百分率は、他の各々のモル百分率とは異なることが好ましい。

【００２２】

使用される検知材料は化学／電気活性材料である。「化学／電気活性材料」は、混合物における少なくとも１つの個々のガスに対する電気的応答を示す材料である。いくつかの金属酸化物半導体材料、それらの混合物、または金属酸化物半導体の他の無機化合物との混合物が化学／電気活性であり、本発明において特に有用である。本明細書で使用するさまざまな化学／電気活性材料の各々は、好ましくは、混合物および／または被分析ガスに

暴露されると、他の化学／電気活性材料の各々とは異なる種類および／または程度の電気的に検出可能な応答を示す。その結果、適当に選択された化学／電気活性材料のアレイを使用して、対象ではない妨害ガスが中に存在しても、被分析ガスと相互作用し、被分析ガスを検知し、または混合物における１種もしくはそれ以上の被分析ガスの存在および／または濃度を検出すること等により、多成分ガス混合物を分析することができる。

【００２３】

本システムおよび方法は、ガス流に存在すると予測されるガスを検出するために有用である。たとえば、燃焼プロセスにおいて、存在すると予測されるガスには、酸素、窒化酸化物（ＮＯ、NO_2、N_2OまたはN_2O_4等）、一酸化炭素、炭化水素（C_nH_{2n+2}等、それらは飽和であっても不飽和であってもよく、または場合によりヘテロ原子で置換されていてもよい、およびその環状および芳香族類似体）、アンモニアまたは硫化水素、二酸化硫黄、CO_2またはメタノールが含まれる。他の対象となるガスには、アルコール蒸気、溶剤蒸気、水素、水蒸気、ならびに飽和炭化水素および不飽和炭化水素から誘導される蒸気、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボニル、生体分子および微生物が含まれてもよい。対象の被検出物である多成分ガス混合物の成分は、一酸化炭素等の個々のガスであってもよく、窒化酸化物（NO_x）等、混合物に含まれるガスのすべてではなく一部のサブグループであってもよく、または１種もしくはそれ以上の個々のガスおよび１つもしくはそれ以上のサブグループの組合せであってもよい。ガスのサブグループが被分析物である場合、化学／電気活性材料は、サブグループのメンバの多成分がス混合物内の一まとめにした濃度に応答する。

【００２４】

ガス濃度の測定等、これらセンサ材料を使用するガス混合物の組成に関する内容に関連する情報を取得することは、材料が１種もしくはそれ以上の被分析ガスを含む混合物に暴露された時の、材料の少なくとも１つ、しかしながら好ましくは各々すべてのＡＣインピーダンス等の電気特性の変化に基づくことができる。ガス混合物の分析を、静電容量、電圧、電流もしくはＡＣまたはＤＣ抵抗等、センサ材料の他の電気的特性の変化の程度に関して実行することも可能である。ＤＣ抵抗の変化を、たとえば他の加熱源または冷却源が一定である場合に一定電圧での温度の変化を測定することによって確定してもよい。センサ材料のこれら例示的な特性のうちの１つの変化は、ガス混合物内の被分析ガスの分圧の関数であり、そのため、被分析ガスの分子がセンサ材料の表面に吸収される濃度を確定し、そのためその材料の電気的応答特性に影響を与える。化学／電気活性材料のアレイを使用することにより、１種もしくはそれ以上の被分析ガスを含む混合物に暴露された時に材料によって示される夫々の応答のパターンを使用して、多成分ガス系における少なくとも１つのガスの存在を同時にかつ直接検出しかつ／または濃度を測定することができる。そして、本発明を使用して、ガス系の組成を確定することができる。この概念は、図１および図２に概略的に示されており、それについて以下例証する。

【００２５】

例示するために、センサ材料の被分析ガスを含む混合物への暴露の以下の理論的な例を考える。応答が得られる場合、事象は正（＋）として示され、応答が得られない場合、事象は負（－）として示される。材料１はガス１およびガス２に応答するが、ガス３に対する応答は示さない。材料２はガス１およびガス３に応答するが、ガス２に対する応答は示さず、材料３はガス２およびガス３に応答するが、ガス１に対する応答は示さない。

【００２６】

【表１】

	材料１	材料２	材料３
ガス１	＋	＋	-
ガス２	＋	-	＋
ガス３	-	＋	＋

【００２７】
したがって、材料１、２および３から構成されるアレイが未知のガスに対して以下の応答を示す場合、
【００２８】
【表２】

	材料１	材料２	材料３
未知のガス	＋	-	＋

【００２９】
未知のガスはガス２として識別される。各センサ材料の応答は、混合物内の被分析ガスの分圧の関数、したがって分析ガスの濃度または被分析ガスのサブグループの一まとめにした濃度の関数であり、応答を、数値等の処理可能な値として定量化しまたは記録することができる。かかる場合、１つもしくはそれ以上の応答の値を使用して、混合物内の１種もしくはそれ以上の被分析ガスの濃度に関する定量的情報を生成することができる。
【００３０】
化学／電気活性材料は、いかなるタイプであってもよいが、特に有用なのは、ＺｎＯ、TiO_2、WO_3およびSnO_2等の半導体金属酸化物である。これら特定の材料は、化学的にかつ熱的に安定しているため有利である。化学／電気活性材料は、２つもしくはそれ以上の半導体材料の混合物であってもよく、または半導体材料の無機化合物材料との混合物であってもよく、またはそれらの組合せであってもよい。対象の半導体材料を、限定されないがアルミナまたはシリカ等の絶縁体であるか、または多成分ガス混合物の状態下で安定している適当な固体基材の上に堆積させることができる。そして、アレイは、基材の上に堆積されるようなセンサ材料の形態をとる。他の適当なセンサ材料には、バルクまたは薄膜タイプの単結晶または多結晶半導体、非結晶半導体材料、および金属酸化物から構成されない半導体材料が含まれる。
【００３１】
本発明においてセンサ材料として使用される化学／電気活性材料は、たとえば、式M^1O_x、$M^1{}_aM^2{}_bO_x$または$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$の金属酸化物またはそれらの混合物であってもよく、ここで、M^1、M^2およびM^3は、約５００℃を上回る酸素の存在下で焼成された時に安定した酸化物を形成する金属であり、M^1は周期表第２～１５族およびランタニド群から選択され、M^2およびM^3は独立して周期表第１～１５族およびランタニド群から選択されるが、M^2およびM^3は$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$においては同じではなく、ａ、ｂおよびｃは各々独立して約０．０００５～約１の範囲にあり、ｘは、存在する酸素が化合物における他の元素の電荷とバランスをとるのに十分な数である。
【００３２】
２種以上の金属を含む金属酸化物は、化合物または固溶体である必要はなく、個別の金

属酸化物の混合物であってもよい。それらは、組成勾配を示してもよく、結晶であっても非結晶であってもよい。適当な金属酸化物は、（１）約４００℃以上の温度で、約１～約10^6Ωｃｍ、好ましくは約１～約10^5Ωｃｍ、より好ましくは約１０～約10^4Ωｃｍの抵抗率を有し、（２）少なくとも１つの対象ガスに対し化学／電気反応を示し、（３）安定し機械的完全性を有する、すなわち基材に付着することができ動作温度で分解しないものである。金属酸化物はまた、前駆材料に存在する少量または微量の水和物および元素を含んでもよい。

【００３３】

いくつかの好ましい実施形態では、金属酸化物材料は、M^1が、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｒ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｔｍ、Ｗ、Ｙｂ、ＺｎおよびＺｒよりなる群から選択され、かつ／またはM^2およびM^3が、各々、Ａｌ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃａ、Ｃｄ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｋ、Ｌａ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｒ、Ｒｂ、Ｒｕ、Ｓｂ、Ｓｃ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｔｍ、Ｖ、Ｗ、Ｙ、Ｙｂ、ＺｎおよびＺｒからなる群から独立して選択されるが、M^2およびM^3は$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$においては同じではない、材料を含んでもよい。

【００３４】

他のいくつかの好ましい実施形態では、金属酸化物材料は、

M^1O_xがCe_aO_x、CoO_x、CuO_x、FeO_x、GaO_x、NbO_x、NiO_x、PrO_x、RuO_x、SnO_x、Ta_aO_x、TiO_x、TmO_x、WO_x、YbO_x、ZnO_x、ZrO_x、Ａｇ添加物を含むSnO_x、Ａｇ添加物を含むZnO_x、Ｐｔ添加物を含むTiO_x、フリット添加物を含むZnO_x、フリット添加物を含むNiO_x、フリット添加物を含むSnO_xまたはフリット添加物を含むWO_xであり、かつ／または

$M^1{}_aM^2{}_bO_x$が、$Al_aCr_bO_x$、$Al_aFe_bO_x$、$Al_aMg_bO_x$、$Al_aNi_bO_x$、$Al_aTi_bO_x$、$Al_aV_bO_x$、$Ba_aCu_bO_x$、$Ba_aSn_bO_x$、$Ba_aZn_bO_x$、$Bi_aRu_bO_x$、$Bi_aSn_bO_x$、$Bi_aZn_bO_x$、$Ca_aSn_bO_x$、$Ca_aZn_bO_x$、$Cd_aSn_bO_x$、$Cd_aZn_bO_x$、$Ce_aFe_bO_x$、$Ce_aNb_bO_x$、$Ce_aTi_bO_x$、$Ce_aV_bO_x$、$Co_aCu_bO_x$、$Co_aGe_bO_x$、$Co_aLa_bO_x$、$Co_aMg_bO_x$、$Co_aNb_bO_x$、$Co_aPb_bO_x$、$Co_aSn_bO_x$、$Co_aV_bO_x$、$Co_aW_bO_x$、$Co_aZn_bO_x$、$Cr_aCu_bO_x$、$Cr_aLa_bO_x$、$Cr_aMn_bO_x$、$Cr_aNi_bO_x$、$Cr_aSi_bO_x$、$Cr_aTi_bO_x$、$Cr_aY_bO_x$、$Cr_aZn_bO_x$、$Cu_aFe_bO_x$、$Cu_aGa_bO_x$、$Cu_aLa_bO_x$、$Cu_aNa_bO_x$、$Cu_aNi_bO_x$、$Cu_aPb_bO_x$、$Cu_aSn_bO_x$、$Cu_aSr_bO_x$、$Cu_aTi_bO_x$、$Cu_aZn_bO_x$、$Cu_aZr_bO_x$、$Fe_aGa_bO_x$、$Fe_aLa_bO_x$、$Fe_aMo_bO_x$、$Fe_aNb_bO_x$、$Fe_aNi_bO_x$、$Fe_aSn_bO_x$、$Fe_aTi_bO_x$、$Fe_aW_bO_x$、$Fe_aZn_bO_x$、$Fe_aZr_bO_x$、$Ga_aLa_bO_x$、$Ga_aSn_bO_x$、$Ge_aNb_bO_x$、$Ge_aTi_bO_x$、$In_aSn_bO_x$、$K_aNb_bO_x$、$Mn_aNb_bO_x$、$Mn_aSn_bO_x$、$Mn_aTi_bO_x$、$Mn_aY_bO_x$、$Mn_aZn_bO_x$、$Mo_aPb_bO_x$、$Mo_aRb_bO_x$、$Mo_aSn_bO_x$、$Mo_aTi_bO_x$、$Mo_aZn_bO_x$、$Nb_aNi_bO_x$、$Nb_aNi_bO_x$、$Nb_aSr_bO_x$、$Nb_aTi_bO_x$、$Nb_aW_bO_x$、$Nb_aZr_bO_x$、$Ni_aSi_bO_x$、$Ni_aSn_bO_x$、$Ni_aY_bO_x$、$Ni_aZn_bO_x$、$Ni_aZr_bO_x$、$Pb_aSn_bO_x$、$Pb_aZn_bO_x$、$Rb_aW_bO_x$、$Ru_aSn_bO_x$、$Ru_aW_bO_x$、$Ru_aZn_bO_x$、$Sb_aSn_bO_x$、$Sb_aZn_bO_x$、$Sc_aZr_bO_x$、$Si_aSn_bO_x$、$Si_aTi_bO_x$、$Si_aW_bO_x$、$Si_aZn_bO_x$、$Sn_aTa_bO_x$、$Sn_aTi_bO_x$、$Sn_aW_bO_x$、$Sn_aZn_bO_x$、$Sn_aZr_bO_x$、$Sr_aTi_bO_x$、$Ta_aTi_bO_x$、$Ta_aZn_bO_x$、$Ta_aZr_bO_x$、$Ti_aV_bO_x$、$Ti_aW_bO_x$、$Ti_aZn_bO_x$、$Ti_aZr_bO_x$、$V_aZn_bO_x$、$V_aZr_bO_x$、$W_aZn_bO_x$、$W_aZr_bO_x$、Y_aZr_b

O_x、$Zn_aZr_bO_x$、フリット添加物を含む$Al_aNi_bO_x$、フリット添加物を含む$Cr_aTi_bO_x$、フリット添加物を含む$Fe_aLa_bO_x$、フリット添加物を含む$Fe_aNi_bO_x$、フリット添加物を含む$Fe_aTi_bO_x$、フリット添加物を含む$Nb_aTi_bO_x$、フリット添加物を含む$Nb_aW_bO_x$、フリット添加物を含む$Ni_aZn_bO_x$、フリット添加物を含む$Ni_aZr_bO_x$、フリット添加物を含む$Sb_aSn_bO_x$、フリット添加物を含む$Ta_aTi_bO_x$またはフリット添加物を含む$Ti_aZn_bO_x$であり、かつ／または

$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$が、$Al_aMg_bZn_cO_x$、$Al_aSi_bV_cO_x$、$Ba_aCu_bTi_cO_x$、$Ca_aCe_bZr_cO_x$、$Co_aNi_bTi_cO_x$、$Co_aNi_bZr_cO_x$、$Co_aPb_bSn_cO_x$、$Co_aPb_bZn_cO_x$、$Cr_aSr_bTi_cO_x$、$Cu_aFe_bMn_cO_x$、$Cu_aLa_bSr_cO_x$、$Fe_aNb_bTi_cO_x$、$Fe_aPb_bZn_cO_x$、$Fe_aSr_bTi_cO_x$、$Fe_aTa_bTi_cO_x$、$Fe_aW_bZr_cO_x$、$Ga_aTi_bZn_cO_x$、$La_aMn_bNa_cO_x$、$La_aMn_bSr_cO_x$、$Mn_aSr_bTi_cO_x$、$Mo_aPb_bZn_cO_x$、$Nb_aSr_bTi_cO_x$、$Nb_aSr_bW_cO_x$、$Nb_aTi_bZn_cO_x$、$Ni_aSr_bTi_cO_x$、$Sn_aW_bZn_cO_x$、$Sr_aTi_bV_cO_x$、$Sr_aTi_bZn_cO_x$または$Ti_aW_bZr_cO_x$である材料を含んでもよい。

【００３５】

他のいくつかの好ましい実施形態では、金属酸化物材料は、第１および第２化学／電気活性材料のアレイにある材料を含んでもよく、化学／電気活性材料は、

（ｉ）第１材料がM^1O_xであり、第２材料が$M^1{}_aM^2{}_bO_x$である

（ｉｉ）第１材料がM^1O_xであり、第２材料が$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$である

（ｉｉｉ）第１材料が$M^1{}_aM^2{}_bO_x$であり、第２材料が$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$である

（ｉｖ）第１材料が第１M^1O_xであり、第２材料が第２M^1O_xである

（ｖ）第１材料が第１$M^1{}_aM^2{}_bO_x$であり、第２材料が第２$M^1{}_aM^2{}_bO_x$である

（ｖｉ）第１材料が第１$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$であり、第２材料が第２$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$である

よりなる群における組合せから選択され、M^1は、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｒ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｔｍ、Ｗ、Ｙｂ、ＺｎおよびＺｒよりなる群から選択され、M^2およびM^3は、各々、Ａｌ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃａ、Ｃｄ、Ｃｅ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｋ、Ｌａ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｐｒ、Ｒｂ、Ｒｕ、Ｓｂ、Ｓｃ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｔｍ、Ｖ、Ｗ、Ｙ、Ｙｂ、ＺｎおよびＺｒよりなる群から独立して選択されるが、M^2およびM^3は$M^1{}_aM^2{}_bM^3{}_cO_x$においては同じではなく、ａ、ｂおよびｃは、各々独立して約０．０００５～約１であり、ｘは、存在する酸素が化合物における他の元素の電荷とバランスをとるのに十分な数である。

【００３６】

センサ材料には、場合により、基材への付着を促進するように、またはセンサ材料の導電率、抵抗または選択性を改変させる、１種もしくはそれ以上の添加物が含まれてもよい。付着を促進する添加物の例はフリットであり、微粉砕ガラス、もしくは加熱するとガラスまたはエナメルに変容される微粉砕無機材料である。例示的なフリットには、デュポンｉテクノロジー（ＤｕＰｏｎｔ　ｉＴｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ）から販売されているＦ２８３４、Ｆ３８７６、Ｆ２９６７、ＫＨ７７０、ＫＨ７１０およびＫＨ３７５として示されるものがある。これらを、センサ材料の作製に用いられる組成物の３０容量％以下の量で使用することができる。導電率、抵抗または選択性を改変させる添加物の例には、フリットのほかにＡｇ、ＡｕまたはＰｔがある。

【００３７】

望ましい場合、センサ材料はまた、たとえば対象のガスの酸化に触媒作用を及ぼすかま

たは特定の被分析ガスに対する選択性を促進する添加物を含んでもよく、もしくはｎ半導体をｐ半導体にまたはその逆に変換する１種もしくはそれ以上のドーパントを含んでもよい。これら添加物を、センサ材料の作製に用いられる組成物の３０重量％以下の量で使用してもよい。使用されるフリットまたは他の添加物をいずれも、製造する際にセンサ材料を通して一様にまたは均一に分散する必要はないが、必要に応じてその特定の表面上にまたはその近くに局在化してもよい。各化学／電気活性材料を、望ましい場合、多孔性誘電体被覆層で覆ってもよい。適当な被覆層は、デュポンｉテクノロジー（ＤｕＰｏｎｔ　ｉＴｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ）製のＱＭ４４である。

【００３８】

化学／電気活性材料を基材に堆積させるいかなる方法も適している。堆積に使用される１つの技法は、電極がスクリーン印刷されるアルミナ基材上に半導体材料を塗布するというものである。半導体材料を、基材上に半導体材料を手塗りすること、ウェル内に材料をナノピペット注入すること、薄膜堆積、または厚膜印刷法により、電極の上部に堆積することができる。大部分の技法に続いて、半導体材料を焼結するために最終的な焼成が行われる。

【００３９】

電極および化学／電気活性材料を基材にスクリーン印刷する技法を、図３および図４Ａ乃至図４Ｃに示す。図３は、誘電体材料が被覆されたくし形電極を使用して、化学／電気活性材料を堆積することができるブランクウェルを形成する方法を示す。図４Ａ乃至図４Ｃは、１２材料アレイチップを提供するように基材の両側に印刷される、６材料のアレイに対する電極スクリーンパターンを示す。電極のうちの２つは並列であり、そのためそれは６種の一意の材料のみを保持する。図４Ａ乃至図４Ｃに示すアレイの上部からカウントダウンすると、上部の２つの材料には、それらが共接触しているスプリット電極によってのみ同時にアクセスすることができる（図４Ａ）。その下には、誘電体材料のためのスクリーンパターンがあり、それは、短絡をもたらす可能性があるスートの堆積等、ガス混合物との接触により材料が汚れるのを防止するために、基材の両側の電極の上部にスクリーン印刷される（図４Ｂ）。その下には、実際のセンサ材料のためのスクリーンパターンがある（図４Ｃ）。これは、電極の上部の誘電体の孔に印刷される。アレイに２種以上の材料が使用される場合、個々の材料は一度に１つ印刷される。

【００４０】

アレイがガス混合物に暴露されると、各化学／電気活性材料に対し電気的応答が確定され、応答を確定する手段には、センサ材料を相互接続する導体が含まれる。導体は、電気信号の形態でセンサ材料によって示される応答を測定し記録するために必要に応じてデータ取得および処理装置（分析装置３００）を含む、電気入出力回路（検出回路２００）に接続される。抵抗に関する測定値等、応答の値を、信号のサイズによって示してもよい。被分析物が１種もしくはそれ以上の個々のガスでありかつ／またはガスの１つもしくはそれ以上のサブグループであるか否かにかかわらず、１つもしくはそれ以上の信号を、混合物の各被分析成分に関してセンサのアレイによって生成してもよい。

【００４１】

電気的応答は、各個々の化学／電気活性材料に対し、他の化学／電気活性材料の各々のものとは別個に確定される。これを、たとえば時間領域または周波数領域において１つの材料と別の材料との間で識別される信号を提供するマルチプレクサを使用して、電流によって各化学／電気活性材料に逐次アクセスすることにより達成することができる。したがって、いずれの化学／電気活性材料も他の任意のかかる材料と直列回路で接合されないことが好ましい。しかしながら、電流を化学／電気活性材料まで通す１つの電極を、２種以上の材料と接触するように配置することができる。電極は、アレイにおけるすべて、すべてよりは少ない化学／電気活性材料と接触してもよい。たとえば、アレイが１２の化学／電気活性材料を有する場合、電極は、２、３、４、５または６個（または場合によりいずれの場合もそれより多く）の化学／電気活性材料のグループの各メンバと接触してもよい。電極は、電流が化学／電気活性材料のかかるグループの各メンバに逐次通され得るよう

に配置されることが好ましい。

【００４２】

プリント回路等の導体を使用して、電源をセンサ材料に接続してもよく、電圧がセンサ材料の前後に印加されると、材料を通して対応する電流が生成される。電圧はＡＣであってもＤＣであってもよいが、電圧の大きさは通常一定に保持される。結果としての電流は、センサ材料の印加電圧と抵抗との両方に対して比例する。電流、電圧または抵抗のいずれかの形態の材料の応答を確定してもよく、それを行う手段は、精密抵抗器、フィルタコンデンサおよび演算増幅器（ＯＰＡ４３４０等）等、市販のアナログ回路部品を含む。電圧、電流および抵抗は各々、他の２つの電気的特性の既知の関数であるため、１つの特性に対する既知の量を別の量に容易に変換することができる。

【００４３】

たとえば、電気的応答のデジタル化に関連して抵抗を確定してもよい。電気的応答をデジタル化する手段は、本技術分野において既知であるように、アナログ・デジタル（Ａ／Ｄ）変換器を含み、たとえば、比較器の動作を含む電気部品および回路（たとえば後述する検出回路２００）を含んでもよい。センサ材料の前後に電圧を印加した結果として上述したように導出される電圧信号の形態の電気的応答を、比較器部（ＬＭ３３９等）への入力として使用してもよい。比較器への他方の入力を、演算増幅器（ＬＴ１０１４等）および外部トランジスタ（ＰＮ２００７ａ等）から構成される定電流源を使用してコンデンサを充電することによってもたらされる線形ランプによって駆動してもよい。ランプを、マイクロコンピュータ（Ｔ８９Ｃ５１ＣＣ０１等）によって制御し監視してもよい。第２比較器部もまた、ランプ電圧によって駆動してもよいが、精密な基準電圧と比較してもよい。マイクロコンピュータは、ランプの開始から比較器の駆動までの時間の長さを取り込むことによりカウントされた時間に基づき信号を生成する。

【００４４】

そして、センサ材料の抵抗は、マイクロコンピュータ（たとえば後述する分析装置３００）により、材料の電圧出力から導出された時間信号の、既知の検査電圧に対応する時間信号に対する、かつ最終的には検査電圧の関数である抵抗に対する割合から、値として計算されまたは定量化される。Ｔ８９Ｃ５１ＣＣ０１等のマイクロプロセッサチップを、この機能のために使用することができる。マイクロプロセッサチップはまた、上述したように確定される抵抗を、抵抗の事前に確定された値と比較することによって、センサ材料の抵抗の変化を確定する手段としての役割を果たしてもよい。

【００４５】

インピーダンスまたは静電容量等の電気的特性を、たとえば、インピーダンス計、静電容量計またはインダクタンス計等の回路部品を使用して確定してもよい。

【００４６】

化学／電気活性材料のアレイの温度をデジタル化する手段は、たとえば、温度測定装置の物理的特性、状態または状況を表す信号を、カウントされた時間に基づく信号に変換する、上述したような部品を含んでもよい。

【００４７】

一実施形態では、多成分ガス混合物の分析は、上述したように、抵抗等の電気的応答が生成されると完了する。ガス混合物に暴露された時にセンサ材料によって示される抵抗の測定値は、ガスの混合物内の１種もしくはそれ以上の成分の分圧の関数であるため、測定された抵抗は、ガス混合物の組成物に関する有用な情報を提供する。この情報は、たとえば、混合物内における特定のガスまたはガスのサブグループの存在または不在を示してもよい。しかしながら、他の実施形態では、混合物内の１種もしくはそれ以上の特定の成分ガスまたはガスのサブグループの相対濃度に関する情報を取得するか、または混合物内の１種もしくはそれ以上の成分ガスまたはサブグループの実際の濃度を計算するために必要な方法で、電気的応答を処理し、またはさらに処理することが好ましい場合もある。

【００４８】

混合物内の１種もしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび／またはガスの１つもしくは

それ以上のサブグループの相対濃度に関する情報を取得する手段、もしくは混合物内の１種もしくはそれ以上の個々の成分ガスおよび／またはサブグループの存在を検出するかまたはその実際の濃度を計算する手段は、信号前処理および出力後処理とともに、ＰＬＳ（潜在構造への射影（Ｐｒｏｊｅｃｔｉｏｎ ｔｏ Ｌａｔｅｎｔ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ））モデルかまたは別の線形モデル化方法のいずれか、誤差逆伝播ニューラルネットワークモデルまたは別の非線形モデル化方法、もしくは２つ組合せを組み込んだ分析装置３００（詳細に後述する）を含んでもよい。信号前処理には、限定されないが、主成分分析、単純線形変換およびスケーリング、対数および自然対数変換、生信号値（たとえば抵抗）の差異、ならびに対数値の差異等の操作が含まれる。分析装置３００は、パラメータが事前に確定されたモデルであって、前処理された入力信号と対象の種類のガス濃度に関連する情報との関係を経験的にモデル化するモデルを含む。出力後処理には、限定されないが、前処理について上に列挙した操作のすべてが、その逆操作と同様に含まれる。

【００４９】

モデルは数式を使用して構築され、数式では、定数、係数または他の因数が、分析される混合物の成分として存在することが予測される特定の個々のガスまたはサブグループに対する個々のセンサ材料の正確に測定された電気的応答に特有の所定値から導出される。数式を、ガス混合物に暴露されたセンサ材料によって示される電気的応答とは分離したかつ別個の値として温度を考慮する任意の方法で構築してもよい。アレイにおける各個々のセンサ材料は、混合物中の成分ガスまたはサブグループのうちの少なくとも１つに対するその応答が他のセンサの各々とは異なり、センサの各々のこれら異なる応答は、確定され、モデルで使用される数式を構築するために使用される。

【００５０】

化学／電気活性材料が暴露される混合物に含まれる非分析ガス（複数可）は、単一ガスであっても、合せてガスのサブグループであっても、窒素等の不活性ガスと混合される１種もしくはそれ以上のガスまたはサブグループであってもよい。対象となる特定のガスは、ドナーガスおよびアクセプタガスである。これらは、一酸化炭素、H_2Sおよび炭化水素等、半導体材料に電子を提供するか、またはO_2、窒化酸化物（一般にNO_xとして示す）およびハロゲン等、半導体材料から電子を受け入れるガスである。ドナーガスに暴露されると、ｎ型半導体材料は、電気抵抗が低下して電流を増加させ、したがって、V^2/R加熱のために温度の上昇を示す。アクセプタガスに暴露されると、ｎ型半導体材料は、電気抵抗が上昇して電流を減少させ、したがってV^2/R加熱のために温度の低下を示す。ｐ型半導体材料では各場合において反対のことが発生する。

【００５１】

厚さのような特性を含む、アレイで製作されるようセンサ材料の幾何学的形状、センサとして使用するための化合物または組成物の選択、およびアレイの前後に印加される電圧は、必要な感度に応じて変化してもよい。センサ材料は、センサ材料の前後に約１～約２０Ｖ、好ましくは約１～約１２Ｖの電圧が印加される回路において並列に接続されることが好ましい。多成分ガス混合物の分析を実行する時、アレイの各化学／電気活性センサ材料が、１種もしくはそれ以上の非分析ガスを含む混合物に暴露された際、アレイの他の化学／電気活性材料の各々とは異なる電気的応答特性を示すことが好ましい。

【００５２】

上述したように、測定することができる電気的応答特性のタイプには、ＡＣインピーダンスまたは抵抗、静電容量、電圧、電流またはＤＣ抵抗が含まれる。センサ材料の電気的応答特性として抵抗を使用することが好ましく、抵抗は、ガス混合物および／またはその中の成分の分析を実行するために測定される。たとえば、適当なセンサ材料は、約４００℃もしくはそれ以上の温度である時に、少なくとも約１Ωｃｍ、好ましくは少なくとも約１０Ωｃｍであるが、約10^6Ωｃｍ以下、好ましくは10^5Ωｃｍ以下、より好ましくは約10^4Ωｃｍ以下である抵抗率を有する材料であってもよい。かかるセンサ材料はまた、好ましくは約４００℃もしくはそれ以上の温度で、ガス混合物に暴露された際に、暴露されていない場合の抵抗に比較して少なくとも約０．１％の抵抗の変化、好ましくは約

１％の抵抗の変化を示すものとして特徴付けられてもよい。

【００５３】

混合物およびその中の対象となるガス成分を分析する目的で測定される応答特性のタイプに関わらず、その応答特性の定量化された値が長期間安定しているセンサ材料が利用されることが望ましい。センサ材料が被分析物を含む混合物に暴露されると（被分析物の濃度は、それが含まれている特定のガス混合物の組成の関数である）、センサ材料の応答の値は、長期間一定の温度で混合物に暴露されている間、一定のままであるかまたはわずかな程度にしか変化しないことが好ましい。たとえば、応答の値は、変化する場合、少なくとも約１分間、または好ましくは少なくとも約１時間、好ましくは少なくとも約１０時間、より好ましくは少なくとも約１００時間、もっとも好ましくは少なくとも約１０００時間等の何時間かに亙って、約２０％以下、好ましくは約１０％以下、より好ましくは約５％以下、もっとも好ましくは約１％以下だけ変化する。上述したタイプのセンサ材料の利点のうちの１つは、この種の応答の安定性によって特徴付けられる、ということである。

【００５４】

ガス混合物が約４００℃を超える適用では、センサ材料およびアレイの温度を、実質的にガス被分析物が含まれるガス混合物の温度によってのみ確定してもよく、確定されることが好ましい。これは、通常、変化する温度である。高温のガスが分析されている時、センサ材料を迅速に最低温度にするためにアレイにヒータを設けることが望ましい場合がある。しかしながら、分析が開始されると、ヒータ（使用される場合）は通常電源が切られ、センサ材料を事前選択された温度で維持する方法は提供されない。このため、センサ材料の温度は、周囲環境の温度と同じ程度まで上昇するかまたは低下する。周囲環境、したがってセンサおよびアレイの温度は、通常、実質的にアレイが暴露されるガス混合物の温度のみによって確定される（またはそこからもたらされる）。

【００５５】

ガス混合物が約４００℃を下回る適用では、約４００℃以上の事前選択された温度でセンサ材料およびアレイを維持することが好ましい場合もある。この事前選択された温度は、実質的には一定であってもよく、一定であることが好ましい。この事前選択された温度はまた、５００℃以上、約６００℃以上、または約７００℃以上であってもよい。これを、本技術分野において既知であるようにアレイと組み合わされたヒータを用いて都合よく行うことができる。ガス混合物の温度もまた、約３００℃未満、約２００℃未満または約１００℃未満であってもよい。

【００５６】

アレイの温度の変化を、センサ材料の電気的応答特性、たとえば抵抗の定量化された値の変化によって指示してもよい。混合物中の対象のガスの一定の分圧で、センサ材料の電気的応答特性の値は、アレイ、したがって材料の温度の変化によって変化する可能性がある。電気的応答特性のこの変化を、温度の変化、したがって温度に対する値の変化の程度を確定しまたは測定する目的で測定してもよい。この温度の測定を、ガス混合物の組成に関する内容に関連する情報とは無関係に行うことは、必要はないが、好ましい。これを、温度を確定するというさらなる目的のために組成情報を提供するセンサを使用しないことにより、かつ場合により、直列回路ではなく並列回路で温度測定装置をセンサ材料と接続することにより行うことができる。温度を測定する手段には、センサのアレイと組み合わされた熱電対、サーミスタまたは高温計がある。温度確定装置が、通常被分析ガスに応答しない材料であるサーミスタである場合、それは、好ましくは、ガスセンサのいずれかの作製に用いられる材料とは異なる材料から作製されることが好ましい。温度または温度の変化を確定する方法に関わらず、温度値または定量化された温度の変化は、好ましくはデジタル化形式での望ましい入力であり、そこから、ガスの混合物および／またはその中の成分の分析を行うことができる。

【００５７】

本発明のシステムおよび方法では、あらゆる従来技術による技法とは異なり、膜または電解槽による等、分析を行う目的で混合物の成分ガスを分離する必要はない。また、本発

明を用いて分析を行う場合、応答または分析結果をベースライン値に戻す目的等、基準ガスを採用する必要もない。各個々のセンサ材料の各個々の被分析ガスへの暴露に対して割り当てられる標準化応答値が確定される予備試験を除き、センサ材料は、被分析ガスおよび／またはサブグループが含まれる混合物にのみ暴露される。センサ材料は、被分析物を含む混合物への暴露から得られるものとの比較のための応答値を得るために他のいかなるガスにも暴露されない。したがって、混合物の分析は、化学／電気活性材料が被分析物を含む混合物に暴露された際に得られる電気的応答からのみ行われる。被分析ガスおよび／またはサブグループに関するいかなる情報も、混合物内に含まれるような被分析物自体以外の任意のガスへのセンサ材料の暴露によって推測されない。

【００５８】

したがって、本発明は、多成分ガス系における１種もしくはそれ以上のガスの存在および／または濃度を直接検知するシステムおよび方法であって、多成分ガス流におけるガスを検出するように選択された少なくとも２つの化学／電気活性材料のアレイを含んでなる、システムおよび方法を提供する。多成分ガス系は、本質的に、センサ材料が分解するかまたはセンサ装置が他の理由で誤動作するほど低くも高くもない任意の温度であってもよい。一実施形態では、ガス系は、約０℃から約１００℃未満までの範囲の室温（約２５℃）またはそれ以外等、より低い温度であってもよく、別の実施形態では、ガス混合物は、約４００℃～約１０００℃の範囲等、より高い温度であってもよい。

【００５９】

本発明は、より高い温度であり得るガス混合物、たとえば自動車、ディーゼルエンジンまたは家庭用暖房システムの排気ガスまたは排出物等の燃焼流に見られるようなガスに適用可能である。しかしながら、本発明はまた、製造プロセス、廃棄物および環境モニタリング、もしくは医療、農業または食品および飲料業界等、臭気検出が重要でありかつ／またはより低温であるシステムにおける等、他の発生源から導出されるガス混合物にも適用可能である。化学／電気活性材料のアレイを、たとえばガスクロマトグラフの結果を補足するかまたはガスクロマトグラフを較正するために使用することができる。したがって、ガス混合物は、約１００℃以上、約２００℃以上、約３００℃以上、約４００℃以上、約５００℃以上、約６００℃以上、約７００℃以上、約８００℃以上であるが、約１０００℃未満である、約９００℃未満である、約８００℃未満である、約７００℃未満である、約６００℃未満である、約５００℃未満である、約４００℃未満である、約３００℃未満である、約２００℃未満である、または約１００℃未満である温度を有してもよい。

【００６０】

本発明はまた、多成分ガス系における１種もしくはそれ以上のガスの存在および／または濃度を直接検知する化学センサであって、基材と、多成分ガス流における１種もしくはそれ以上の所定のガスを検出するために選択された少なくとも２つの化学／電気活性材料のアレイと、ガス系に暴露された時に存在する化学／電気活性材料の各々における電気的特性の変化を検出する手段と、を含む、化学センサも提供する。

【００６１】

必要な感度を有し、かつ上述したタイプの分析的測定値および結果を生成するように動作することができるセンサは、センサの作製に用いられる材料の適当な組成物の選択によって取得される。この目的に対して適当な材料のさまざまな組成については後述する。アレイのセンサの数は、通常、混合物における分析される個々のガス成分の数より多いかまたはそれに等しい。

【００６２】

分析されるガス混合物は、プロセスによって排出されてもよく、または装置に伝達される化学反応の生成物であってもよい。かかる場合、本発明は、プロセスまたは装置を制御する目的で、アレイの電気的応答および場合により温度測定値を利用する手段をさらに有してもよい。

【００６３】

プロセスまたは装置を制御するために、センサ材料の電気的応答および場合により温度

測定値を利用する手段は、たとえば内燃エンジンにおいて発生する燃焼の化学反応を制御するか、もしくはエンジン自体、またはそれに関連する構成要素または機器を制御する、意思決定ルーチンを含む。

【００６４】

燃焼は、エンジンのシリンダにおいて炭化水素燃料の酸化の化学反応が発生するプロセスである。エンジンは、その化学反応の結果が伝達される装置であり、結果は、シリンダのピストンを移動させるために必要な作用に対して燃料反応によって生成される力である。ガスの多成分混合物を排出するプロセスの別の例は、燃料電池において発生する化学反応であり、化学反応の生成物が伝達される装置の他の例は、火炉でまたは発電のために使用されるようなボイラ、または汚染軽減処置のために廃ガスが送られるスタックのスクラバである。

【００６５】

エンジンの場合、燃焼のプロセスまたはエンジン自体の動作を制御するために、マイクロコンピュータ（カリフォルニア州サンホセのアトメル・コーポレーション（Ａｔｍｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（Ｓａｎ Ｊｏｓｅ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ））製のＴ８９Ｃ５１ＣＣ０１等）は、燃焼のプロセスのさまざまなパラメータに関するかまたはエンジンの動作特性に関する多数の意思決定ルーチンを実行してもよい。マイクロコンピュータは、エンジン排気ガスの組成内容に関する情報を収集し、排気ガス流に暴露された化学／電気活性材料のアレイの応答を取得することによりそれを行い、場合により温度測定値を取得する。情報は、一時的にランダムアクセスメモリに格納され、その後、マイクロコンピュータは、その情報に対し１つもしくはそれ以上の意思決定ルーチンを適用する。

【００６６】

意思決定ルーチン（たとえば分析装置３００）は、１つもしくはそれ以上のアルゴリズムおよび／または数学的操作を利用して取得した情報を処理し、プロセスの特定のパラメータによるかまたは装置の動作特性によって処理されるべき所望の状態または状況に等価な値の形態で決定をもたらしてもよい。意志決定ルーチンの結果に基づき、命令は、プロセスのパラメータもしくは装置の動作特性の状態または状況の調整をもたらすマイクロコンピュータによって与えられまたは制御される。燃焼の化学反応によって具現化されるプロセスの場合、プロセスを、それに供給される反応の相対的な量等、反応のパラメータを調整することによって制御することができる。たとえば、燃料または空気のシリンダまでの流れを、増加または減少させることができる。エンジン自体が燃焼の反応の結果が伝達される装置である場合、制御を、トルクまたはエンジン速度等、エンジンの動作特性を調整することによって達成することができる。

【００６７】

本発明のシステムおよび方法によって制御される内燃機関および関連する構成要素および機器を、たとえば、車、トラック、バス、機関車、航空機、宇宙船、ボート、ジェットスキー、全地形車またはスノーモービル等、輸送用またはレクリエーション用の任意のタイプの車両における、もしくはポンプ、リフト、ホイスト、クレーン、発電機、トラクタ、または解体、土木作業、採掘、掘削、採鉱または用地整備の機器等、建設、農業、整備または工業的実施のための機器における場合を含む、多くの異なる目的のために使用することができる。

【００６８】

米国特許出願第１０／１１７，４７２号明細書および同第０９／９７７，７９１号明細書に示されている実施例については本明細書では繰り返さないが、引用により本明細書に包含されるものとする。

【００６９】

Ｂ．検出回路

上述したように、本発明によれば、いくつかのガスに暴露した時にＡＣインピーダンスが変化する材料から構成される化学センサを提供してもよい。したがって、ここで、かかるＡＣインピーダンスを測定する本発明によるいくつかの例示的な検出回路２００につい

て説明する。回路概念のいくつかは、たとえば、本出願の譲受人によって所有されかつ引用により本明細書に包含される米国特許第４，５５４，６３９号明細書に記載されている。

【００７０】

センサアレイ１００は、既知の汚染物質に応答する抵抗素子の変動に基づく。汚染の測定は、主にセンサアレイ１００の環境での温度変化による抵抗の変動によって複雑になる。センサ抵抗素子は温度Ｔおよび濃度Ｃの関数であり、Ｒ（Ｔ，Ｃ）はＲ（Ｔ）Ｋ（Ｃ）という形式である、と仮定する。重要なセンサ素子特性には、（１）測定される抵抗値のダイナミックレンジ、（２）測定された汚染物質に対する予測される感度、（３）時間応答および（４）雑音特性が含まれる。

【００７１】

測定手法を決定する、抵抗素子特性に関連するシステム要件には、（１）測定精度、（２）測定分解能、（３）更新率および（４）計算複雑性が含まれる。精度および分解能は、ダイナミックレンジおよび感度と相互作用する。０．１％精度まで抵抗を測定することができることにより、濃度を同じ精度まで測定することができることは保証されない。抵抗のフルスケールの変化が、公称抵抗のわずか１０％である場合、濃度読み値は、フルスケール値のわずか１％の精度である。

【００７２】

時間応答もまた更新率に影響を与える。シャノンのサンプリング理論によれば、サンプルレートは、帯域制限信号の最高周波数成分の２倍より大きくなければならない。いかなる物理信号も帯域制限されないため、この条件を単に近似することができる。特定の刺激に対するセンサの応答は、刺激の周波数特性およびセンサの周波数応答によって決まる。センサが、T_cが時定数である場合に$f_n = 1/(2\pi T_c)$Ｈｚの３ｄＢ帯域幅で一次である場合。サンプリング周波数の選択により、サンプリングプロセスによってもたらされる最大誤差が確定される。この例では、$10 \times f_n$のサンプリングレートにより、刺激の特性とは無関係にサンプリングのために１％未満の誤差が保証される。刺激が低速で変化している場合、より小さいサンプリングレートが適当である。大部分の用途において、センサ応答は、本質的に、ガス組成の変化の頻度に対して瞬間的である。この場合、サンプリングレートを、刺激のみを考慮することによって確定することができる。サンプリングレートは、サンプリングからの誤差が信号の雑音レベルを下回るように選択される。信号のフィルタリングにより、この雑音をさらに低減することができる。

【００７３】

分解能は、精度とは異なる概念である。アナログデジタル変換器（「ＡＤＣ」）は、分解能は１２ビット（４０９６の１つ）であるが、精度はわずか０．１％である場合がある。１２ビットにより、ＡＤＣが正確であり±１／２ビットに対して線形であっても、フルスケールの変化に応じて測定された値の精度がはるかに低くなる可能性がある。

【００７４】

各センサはまた、マイクロコントローラが利用可能でなければならない、異なる較正定数も有する。センサと電子回路とが分離されなければならない場合、センサに関連する定数を有することが望ましい。定数メモリのための理想的なデバイスは、シリアルＥＥＰＲＯＭである。標準的な自動車の温度範囲（－４０℃～１２５℃）の場合、これらデバイスは安価であるが、今までのところ、センサ自体に予測される高温環境に耐えることができるものは見つかっていない。別個のセンサおよび電子回路ユニットにより、２つのユニットの間のコネクタにメモリチップを組み込むことが可能である。

【００７５】

抵抗器が駆動されるため、ＡＣが測定を複雑にする。簡単な手法は、図５に示すように、抵抗器を、基準抵抗器に対する割合として測定するというものである。この手法には２つの読み値が必要であり、最初はＶＤＲＩＶＥ信号ローでの読み値であり、次にＶＤＲＩＶＥ信号ハイでの読み値である。両方の場合において、分周器点Ｖｍとともに、極限値Ｖｒ１およびＶｒ２が測定される。これら２つの測定値は、以下の結果を与える。

【００７６】
【数１】

$$V1 = \frac{Rm}{Rm + Rr}$$ 、および

$$V2 = \frac{Rr}{Rm + Rr}.$$

【００７７】
このため、
【００７８】
【数２】

$$Rm = Rr \cdot \frac{V1}{V2}.$$

【００７９】
である。コンダクタンスＧｍは、単に、この式の逆である。
【００８０】
極限値を測定する目的は、読み値を、測定技法において予測される電圧降下に対して補正することができるようにすることである。基準抵抗器Ｒｒに対して測定が行われるため、それは安定しかつ正確でなければならない。この目的のために、それは、センサ自体にあるのではなく測定回路の一部である。
【００８１】
この手法の長所は、測定回路において絶対基準は必要でない、ということである。さらに、分解能および精度は、使用されるビットの最小数によって確定される。ｎビット分解能およびｍビットの推定分解能を有するＡＤＣに対する正確なダイナミックレンジＤ（ｎ，ｍ）は、
Ｄ（ｎ，ｍ）＝２$^{ｎ－ｍ}$－１
によって与えられ、抵抗率の推定値の分解能Ｅ（ｍ）は、
Ｅ（ｍ）＝２^{ｍ}
によって与えられる。
【００８２】
この例における抵抗の計算には、読み値が駆動レベル極限値のオフセットに対して補正され、その後除算を実行することが必要である。Ｒｍ／Ｒｒの比は、Ｒｍにおける予測された変化の割合がダイナミックレンジ極限値を超えないようなものでなければならない。この手法は、各センサ抵抗器に対して緩衝増幅器および局所基準抵抗器を追加することによって複数のセンサ抵抗器を同時に読み取ることに適応可能である。６センサシステムの場合、すべてのセンサを同時に測定するために８チャネルＡＤＣが適当である。より多くのセンサを測定するには、ＡＤＣに対する入力を多重化する必要がある。１００Ｈｚの駆動周波数の各サイクルにおいて１２チャネルのすべてに対して読み値を作成することが可能である。
【００８３】
上記手法の変形では、未知の抵抗の対数測定値を生成するためにタイミング技法を使用する。この手法は、マイクロコントローラに対する直接インタフェースに適応可能であり、図６に示すようにＡＤＣが不要である。マイクロコントローラは、ＶＤＲＩＶＥを介して、電界効果トランジスタ（「ＦＥＴ」）Ｑ１～Ｑ４を制御することにより、ＲｍおよびＲｒを通る電流の方向を交互にする。ＦＥＴＱ５、Ｑ６、Ｑ８およびＱ９は、ＦＥＴＱ１～Ｑ４の効果を取り消すことにより、タイミング回路に対する一方向の参照を維持する。電流の状態を設定した後、マイクロコントローラは、Ｑ７がコンデンサＣを上位レールま

で充電することができるようにする。Ｒｔ１およびＲｔ２によって確立されるタイミング比較器に対する参照により、ＲおよびＣの時定数τの測定が可能になる。Ｑ７がオフされるとタイマが始動し、ＶｔおよびＶｍがハイである時間が測定される。ＶＤＲＩＶＥの次の位相では、プロセスが繰り返される。

【００８４】

第１時間測定値ｔ１は電圧Ｖ１に対応し、

【００８５】

【数３】

$$V1 = V \cdot e^{\frac{-t1}{\tau}} = V \cdot \frac{Rm}{Rm + Rr}$$

【００８６】

第２時間測定値ｔ２はＶ２に対応し、すなわち

【００８７】

【数４】

$$V2 = V \cdot e^{\frac{-t2}{\tau}} = V \cdot \frac{Rr}{Rm + Rr}$$

【００８８】

Ｒｍの自然対数に対し簡略化し解くことにより得られる。

【００８９】

【数５】

$$\ln(Rm) = \frac{t1 - t2}{\tau} + \ln(Rr).$$

【００９０】

なお、時間τは、サイクルの両半分において測定されるため、タイミング成分ＲおよびＣの値のわずかな変動は重要ではないことに留意されたい。測定は、実際には、タイミング抵抗器Ｒｔ１およびＲｔ２の比率と、局所基準抵抗器Ｒｒの安定性および精度と、に基づく。

【００９１】

図７および図８は、Ｒｍのダイナミックレンジ Ｄｒの関数としてτに正規化されるタイミング特性を表す。図７は、下記の式に基づく測定の総時間ｔを示す。

【００９２】

【数６】

$$t(Dr) = \tau \cdot \ln\left(\sqrt{Dr} + 1\right)$$

【００９３】

図８は、下記の式に基づく時間差△ｔを示す。

【００９４】

【数７】

$$\Delta t(Dr) = \tau \cdot \ln\left(\sqrt{Dr}\right)$$

【００９５】

Ｒｍの対数を測定する利点は、測定の精度が、フルスケールのパーセントではなく読み

値のパーセントである、ということである。図９は、

【００９６】

【数８】

$$\mathrm{Re}\,s(Dr,N) = 100\cdot\left(10^{\frac{\log(Dr)}{N}} - 1\right)$$

【００９７】

として与えられるようなカウントでのτ測定値の精度の関数として、パーセントでの分解能を示す。３、１０、１００、１０３および１０４というダイナミックレンジに対し５つの曲線が得られる。

【００９８】

精度を追加しダイナミックレンジより広くするために払われるペナルティは測定時間である。測定時間に影響を与える主要な要因は、マイクロコントローラの最大計数率である。いくつかのマイクロコントローラは、高速タイミング機能に対して意図されたＰＣＡ（プログラマブルカウンタアレイ）を組み込んでいる。マイクロコントローラは、水晶周波数の１／４のレートで計数することができる。実際的な１６ＭＨｚ水晶の場合、時間分解能は２５０ナノ秒である。図９から、ダイナミックレンジが１００であり分解能が０．１％である場合、必要なτの値はおよそ１．２５ミリ秒である。図６から、測定に必要な最大時間は２．４×τ、すなわち３ミリ秒である。

【００９９】

この手法を実装し自動車温度環境（１２５℃）を満足するために使用することができる最も単純なマイクロコントローラは、カリフォルニア州サンタクララのインテル・コーポレーション（Ｉｎｔｅｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（Ｓａｎｔａ　Ｃｌａｒａ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ））から販売されている８ｘＦｘ５１シリーズのマイクロコントローラである。このマイクロコントローラは、５チャネルＰＣＡを有し、４つのセンサ抵抗器の同時測定が可能である。より多くの抵抗器を測定するためには、複数のサンプル期間が必要である。このマイクロコントローラは、組込みＣＡＮインタフェースを有していない。同様にインテル・コーポレーション（Ｉｎｔｅｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）から販売されている８ｘＣ１９６マイクロコントローラは、１２５℃までの自動車の用途に対して意図されており、この技法を使用して９個までの抵抗器を同時に測定する能力を有する。測定される未知の抵抗器の各々には、比較器と局所基準抵抗器が必要である。

【０１００】

本発明の検出回路２００による１つの測定回路を図１０に示す。この回路では、Ｒｍは、ＡＣインピーダンスが確定される材料を表す。材料は、好ましくは１００Ｈｚである駆動周波数を受け取る。

【０１０１】

本技術分野において既知であるように、ダイオードの電流および電圧の関係は、式

【０１０２】

【数９】

$$Vd = \frac{k\cdot T}{q}\cdot\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) + V_o(I_o,T)$$

【０１０３】

に従う。ここで、Ｖｄはダイオードの前後の電圧であり、Ｉはダイオードを流れる電流であり、ｋはボルツマンの定数であり、Ｔは絶対温度であり、ｑは電子電荷であり、Ｉ。は基準電流であり、Ｖ。（Ｉ。，Ｔ）はＩ。およびＴに依存する電圧である。

【０１０４】
標準室温において、電流の１０倍の変化により、ダイオード電圧Ｖｄが６０ｍＶ変化することになる。電圧の測定は、測定値とオフセット電圧Ｖ$_o$との両方の温度感度によって複雑になる。しかしながら、集積回路に固有である整合ダイオードを想定すると、これら未知数を、本発明におけるように既知の電流を用いる同様の回路を使用することによって無くすことができる。
【０１０５】
図１０の回路では、測定値は、ＶＤＲＩＶＥがハイであり、かつＦＦＴ　Ｑ２を電流が流れている間にのみ作成される。ＶＤＲＩＶＥの逆相では、ＦＥＴ　Ｑ１がアクティブである時、平衡電流が流れる。ＶＤＲＩＶＥをハイに設定した後、ＦＥＴ　Ｑ３が、抵抗器Ｒｒｈによって確定されるように、コンデンサＣを上位基準電圧Ｖｒｈまで充電するように起動される。そしてＱ３はオフされ、Ｃは定電流源Ｉを通して線形に放電する。マイクロコントローラは、そのプログラマブルカウンタアレイ（ＰＣＡ）を使用して、電圧ＶｍおよびＶｒｌを通すためのタイミング電圧Ｖｔの時間ｔｍおよびｔｒを測定する。このため、Ｖｍは
【０１０６】
【数１０】

$$Vm = \frac{tr - tm}{tr} \cdot (Vrh - Vrl) + Vrl$$

【０１０７】
ダイオード式から、電圧Ｖｍ、ＶｒｈおよびＶｒｌは、以下の式から与えられる。
【０１０８】
【数１１】

$$Vm = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{V}{Rm \cdot I_o}\right) + V_o(I_o, T),$$

【０１０９】
【数１２】

$$Vrh = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{V}{Rrh \cdot I_o}\right) + V_o(I_o, T)、および$$

【０１１０】
【数１３】

$$Vrl = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{V}{Rrl \cdot I_o}\right) + V_o(I_o, T).$$

【０１１１】
電圧を置き換えｌｎ（Ｒｍ）に対して解くと下記が与えられる
【０１１２】

【数１４】

$$\ln(Rm) = \ln(Rrh) + \frac{tm}{tr} \cdot \ln\left(\frac{Rrl}{Rrh}\right)$$

【０１１３】
すべての未知数が正規化するため、ｌｎ（Ｒｍ）の測定値は、単に抵抗器Ｒｒ１およびＲｒｈの値の関数である。２つ以上のＲｍが測定される場合、追加のＲｍ各々に対して追加の演算増幅器（「ｏｐａｍｐ」）およびダイオードの対を加えなければならない。比較器の出力を多重化してマイクロコントローラタイマ入力にすることができる。

【０１１４】
測定の分解能は、ダイナミックレンジＤｒ、基準時間ｔｒおよびマイクロコントローラのカウンタ分解能によって確定される。Ｒｒｌ／Ｒｒｈの率により、ダイナミックレンジと、ゼロとｔｒとの間のｔｍと、が確定されるものとすると、図９に示す分解能データは、この手法に直接適用される。したがって、ダイナミックレンジが１００であり分解能が０．１％でありマイクロコントローラクロック周波数が１６ＭＨｚである場合、マイクロコントローラによる測定に必要な時間は１．２５ミリ秒である。

【０１１５】
本発明による図１０の手法の別の変形を図１１に示す。この場合もまた、Ｒｍは、ＡＣインピーダンスが確定される材料を表し、その材料は、好ましくは１００Ｈｚである駆動周波数を受け取る。この回路では、Ｒｍにインタフェースするために演算増幅器が使用される。未知数Ｒｍにおいて予測される抵抗の最小値に対応するようにフィードバック抵抗器Ｒｒ１が選択される。この回路は、ＶＤＲＩＶＥがハイである場合にのみ測定を行う。ＶＤＲＩＶＥがローである場合、等しいが逆の電流がＲｍを流れる。Ｑ２がオンである時、タイミングコンデンサＣは、２つの等しい値の抵抗器によって確定される基準電圧Ｖｒｈまで充電される。Ｒｍが無限である場合、測定電圧ＶｍはＶ０または＋Ｖ／２に等しい。この場合もまた、ＶｔがＶｍおよびＶ０を通すための時間が測定される。このため、Ｒｍの値は

【０１１６】
【数１５】

$$Rm = \frac{Rrl}{1 - \frac{tm}{tr}}.$$

【０１１７】
コンダクタンスＧｍに関して結果を表すことにより、下記が得られる。

【０１１８】
【数１６】

$$Gm = Grl \cdot \left(1 - \frac{tm}{tr}\right)$$

【０１１９】
これはＲｍの直接測定であるため、分解能は厳密にダイナミックレンジおよびタイミング分解能の関数である。各未知の抵抗器と調和するためにＲｒｌに対する一意の基準抵抗値を選択することにより、各抵抗測定経路のダイナミックレンジおよび分解能を独立して確立することができる。

【０１２０】

図１２に示すようにかつ本発明による図１１の回路の変形により、コンダクタンスの抵抗の直接タイミング式対数測定がもたらされる。図１１の電流源の代りに抵抗器が用いられ、基準電圧Ｖｒを確立するために抵抗器Ｒｔ１およびＲｔ２が追加される。Ｖｒが１つの時定数τのものと等しいように設定されるとすると、ｌｎ（Ｒｍ）およびｌｎ（Ｇｍ）に対する式は、

【０１２１】

【数１７】

$$\ln(Rm) = \ln(Rrl) + \frac{tm}{t\tau} \text{ 、および } \ln(Gm) = \ln(Grl) - \frac{tm}{t\tau}$$

【０１２２】

この回路の図１０の回路に対する利点は、整合ダイオードを必要とせずに構成することができる、ということである。このため、既製部品で実装することができる。

【０１２３】

１２個もの抵抗器を測定する必要のある場合がある。いかなる利用可能なマイクロコントローラも、タイミング技法を使用してその多くの抵抗器を同時に測定することはできない。しかしながら、本発明によりマルチプレクサとともにＡＤＣを使用して１２個の抵抗器を測定することが可能である。タイミング手法を使用して、さまざまな方法で多重化を行うことができる。センサインタフェース回路を二重化することができ、出力をマイクロコントローラの入力において多重化することができる。センサインタフェース回路への入力におけるマルチプレクサ回路も可能であるが好ましくない。

【０１２４】

図１０乃至図１２のもののようなセンサ抵抗器にインタフェースするために演算増幅器を使用する回路構成では、本発明の一意の多重化技法を使用することができる。図１３に示すように接続された１２抵抗器センサを想定すると、センサに供給される必要があるのは１３ワイヤではなく７ワイヤのみである。パッドＰ４～Ｐ７が測定インタフェース回路を駆動する。パッドＰ１～Ｐ３は、別個のトライステート出力回路によって駆動される。同様の感度を有するセンサ抵抗器をグループ化することにより、ダイナミックレンジおよび測定分解能の調整を利用することが依然として可能である。

【０１２５】

駆動多重化には、各駆動経路に対し図１０乃至図１２のトランジスタＱ１およびＱ２が複製されることが必要である。すべての駆動トランジスタのゲートを、一度に１つのみがオンとなり得るように独立して駆動しなければならない。各抵抗器の測定には、駆動波形の３つのサイクルが必要である。Ｒｍが１００Ｈｚで駆動される場合、３３測定／秒が実際的であり、それにより、各読み値に対しおよそ２．５ミリ秒、または１６ＭＨｚ水晶でおよそ１０，０００カウントが可能になる。

【０１２６】

図１４に、本発明による、図１１に示す回路に基づきかつそれに追加の能力を付加した拡張回路を示す。図１４に示す回路により、１２個のＲｍの同時測定が可能になる。図１０および図１１の回路において採用されるタイミング技法を使用する、かかる１２個のＲｍの同時測定は、目下入手可能なマイクロコントローラを用いては可能ではない。しかしながら、図１４の回路は、この制限を克服する多重インタフェースを含む。この多重インタフェース回路の詳細は図１３に示す。

【０１２７】

例示の目的で、図１４は、５つのプログラマブルカウンタアレイを有する８７Ｃ５２マイクロコントローラ（インテル・コーポレーション（Ｉｎｔｅｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）から販売）の使用を示す。しかしながら、他のマイクロコントローラを使用してもよい、ということは当業者には明らかであろう。図１４は、さらに、ＥＩＡ－２３２（ＲＳ－２３２としても知られる）インタフェースを示す。マイクロコントローラのバスに配線

することにより、ＥＩＡ－２３２インタフェースの代りにまたはそれに加えて、自動車の用途で通常使用されるようなＣＡＮインタフェースを使用してもよい。

【０１２８】

提示されるすべての測定技法は、局所基準抵抗器に依存する。回路のいずれに対しても絶対基準は必要ではない。すべての手法において自己補償は固有である。タイミングに基づく回路では、温度によるタイミング構成要素の値の変動は、各測定値とともにタイミング回路を較正することによって正規化される。このため、精度に必要な唯一の構成要素は局所基準抵抗器である。

【０１２９】

Ｃ．分析装置

米国特許出願第１０／１１７，４７２号明細書および同第０９／９７７，７９１号明細書に示される装置および方法は、多成分ガス系の濃度または成分を計算するように処理されるコンピュータであることが必要な検出回路を介して情報を生成する。本発明の分析システムおよび方法は、多成分ガス系の混合物における１種もしくはそれ以上の被分析ガスの濃度または成分を計算するメカニズムを提供する。

【０１３０】

１．分析装置のハードウェア

分析装置３００は、従来のコンピューティングエンティティ、または接続された一連の従来のコンピューティングエンティティ（たとえば上述したＴ８９Ｃ５１ＣＣ０１等のマイクロコンピュータ）を含んでなることが好ましい。図１５に示すように、各コンピューティングエンティティは、プロセッサ４０４、リードオンリメモリ（ＲＯＭ）４０６、メインメモリ４０８、記憶デバイス４１０、入力デバイス４１２、出力デバイス４１４および通信インタフェース４１６を相互接続するバス４０２を有してもよい。バス４０２は、すべてのデバイスが直接ラインに取り付けられ、かつすべての信号がデバイスの各々を通過する、ネットワークトポロジまたは回路構成である。各デバイスは、一意のアイデンティティを有し、そのデバイスに対して意図された信号を認識することができる。プロセッサ４０４は、コンピュータを駆動する基本命令に応答しかつそれを処理する論理回路を含む。ＲＯＭ４０６は、プロセッサ４０４によって使用される命令およびデータを格納するスタティックメモリを含む。

【０１３１】

コンピュータ記憶は、コンピュータプロセッサがアクセスするために電磁形式でデータを保持することである。ＲＡＭまたは別のタイプのダイナミックメモリであってもよいメインメモリ４０８は、コンピュータの主記憶を構成する。コンピュータの補助記憶は、ハードディスク、テープ、ディスケット、Ｚｉｐドライブ、ＲＡＩＤシステム、ホログラフィックストレージ、光ストレージ、ＣＤ－ＲＯＭ、磁気テープならびに他の外部デバイスおよびそれらの対応するドライブ等の記憶デバイス４１０を含んでもよい。

【０１３２】

入力デバイス４１２は、キーボード、マウス、ポインティングデバイス、音声デバイス（たとえばマイクロフォン等）、生体測定デバイス、またはコンピュータに入力を提供する他の任意のデバイスを含んでもよい。出力デバイス４１４は、ディスプレイ、プリンタ、音声デバイス（たとえばスピーカ等）、またはコンピュータから出力を提供する他のデバイスを含んでもよい。通信インタフェース４１６は、他のコンピュータシステムまたはデバイスと通信するために使用されるネットワーク接続、モデムまたは他のデバイスを含んでもよい。

【０１３３】

後述するように、本発明と一貫する分析装置３００は、多成分ガス系の濃度または成分を計算することができる。装置３００は、プロセッサ４０４が、メインメモリ４０８等のコンピュータ読取可能媒体に収納される命令のシーケンスを実行することに応じて、このタスクを実行する。コンピュータ読取可能媒体は、１種もしくはそれ以上のメモリデバイスおよび／または搬送波を含んでもよい。

【０１３４】
メインメモリ４０８に収納される命令のシーケンスを実行することにより、プロセッサ４０４は、後述するプロセスを実行する。別法として、本発明に一貫するプロセスを実装するためにソフトウェア命令の代りにまたはそれと組み合わせてハードワイヤード回路を使用してもよい。このため、本発明は、ハードウェア回路およびソフトウェアのいかなる特定の組合せにも限定されない。
【０１３５】
２．分析装置による処理
分析装置３００は、検出回路２００を介して化学センサアレイ１００から入力（たとえば抵抗）２０２を受け取り、受け取った入力に基づいて多成分ガス系の成分（たとえばNO_x）の濃度を計算する。任意の時点で、センサアレイ１００は、多成分ガス系のガス濃度に変換されなければならない１組の出力抵抗を提供する。
【０１３６】
ａ．アルゴリズム開発（オフライン環境）
図１６は、センサ抵抗から被分析物（ガス）濃度を予測することができる較正モデルを生成することができる方法またはプロセスを示す。このプロセスは、リアルタイムおよびオンラインで予測を行うために後に使用することができるパラメータを取得するために必要である。
【０１３７】
（１）アルゴリズム開発データソース
（ａ）センサ較正データ
「センサ較正データ」平行四辺形Ａ２は、１つもしくはそれ以上の較正実験中に収集された、上述したセンサ入力抵抗２０２に対応する。
【０１３８】
（ｂ）補助較正データ
「補助較正データ」平行四辺形Ａ３は、燃焼システム、エンジン制御ユニット（ＥＣＵ）または車両に位置する他のデータソースからオンラインで取得することができる入力を表す。これらは、上述した（「センサ較正データ」で）上述したものと同じ較正実験（複数可）中に収集された整合データである。かかる入力は、限定されないが、燃料対空気率、回転／分でのエンジン速度、エンジントルク、エンジン出力、エンジン吸気温度および排気ガス温度を含むことができる。それらは、抵抗、電圧または電流の形態であってよい。しかしながら、リアルタイムで動作しているセンサから連続して入手可能でなければならない。
【０１３９】
（ｃ）分析器較正データ
「分析器較正データ」平行四辺形Ａ１は、ユーザがセンサに測定させたい排気ガス（複数可）の濃度（複数可）を測定することができる１つもしくはそれ以上の装置から取得される入力を表す。これらは、上述した（「センサ較正データ」で）ものと同じ１つもしくはそれ以上の較正実験中に収集された整合データである。入力は、通常、オフラインのアルゴリズム開発環境でのみ入手可能である。
【０１４０】
以下の動作は、一般に、オフラインアルゴリズム開発中に着手される。所与のアプリケーションに対し、これら動作のすべてを行うことも、それらを後に列挙する順序で行うことも、必ずしも必要ではない。
【０１４１】
（２）アルゴリズム開発プロセス
（ａ）同期化
「補助較正データ」平行四辺形および「分析器較正データ」平行四辺形からのプロセスフローにおける「同期化」ボックスＡ４およびＡ５は、これら２つのデータストリームから取得される測定値を、共通の時間基準でセンサから取得された測定値と整列させるステ

ップを表す。「分析器較正データ」は、他にもあるが特に、サンプルが分析器に到着し始める時間の長さと、分析器がサンプルを測定するために必要な時間の長さと、分析器出力がデータ記録装置に到着し始める時間の長さと、によってもたらされるタイムラグを考慮するために同期化を必要とすることが多い。通常、サンプルが分析器に到着し始める時間の長さが、時間遅延の主な要因である。「補助較正データ」は、他にもあるが特に、他の検知装置の測定遅延時間に関連する時間の長さと、燃焼および排気システムにおけるセンサアレイ１００に対する他の装置各々の位置に関連する時間の長さと、ＥＣＵにおいて出力を計算するために必要な時間の長さと、を考慮するために同期化を必要とすることが多い。

【０１４２】

補助較正データＡ３に対して同期化が必要である場合、かかる同期化Ａ６のためのパラメータおよび命令は、センサのリアルタイム動作中に適当に実装することができるように記録される。

【０１４３】

（ｂ）データ前処理

次に、分析器（複数可）および補助データソースからのセンサ入力および同期化入力を前処理して（ボックスＡ７、Ａ８およびＡ１０）各入力の大きさおよび範囲を他の入力と適合させることができる。このステップは、モデル構築プロセスに対して各個々の入力ソースの適当な相対重み付けを提供するため、もしくは入力ソースデータから望ましくないかまたは無関係の影響を取り除くために必要であることが多い。

【０１４４】

信号前処理には、以下の数学的操作のうちの１つもしくはそれ以上が含まれる。すなわち、（１）信号（複数可）の中心を平均値とすること、（２）信号（複数可）をスケーリングすること、（３）信号（複数可）を正規化または単位分散にスケーリングすること、（４）たとえばメジアンフィルタ処理等、デジタル手段により信号（複数可）をフィルタリングして落とされた読み値を取り除くこと、または（５）信号（複数可）を、それらにたとえば読み値の一次（または別のより高次）導関数を施すこと等により変換することである。信号（複数可）を前処理する他の手段には、以下の数学的操作のうちの１つもしくはそれ以上を通して読み値を変換することが含まれる。すなわち、（１）信号（複数可）の対数、またはその逆数、指数を計算すること、（２）信号（複数可）の三角関数または逆三角関数を計算すること、（３）信号（複数可）の双曲線関数または逆双曲線関数を計算すること、もしくは（４）ｎが実数である場合、信号（複数可）を累乗ｎまで上昇させることである。これら操作のいずれも、信号（複数可）に対し個々に行ってもよく、または所定の順序で行ってもよい。

【０１４５】

前処理操作（複数可）から出力されるデータは、さまざまな単一操作または操作のシーケンスによって前処理されたデータとの、前処理されていないデータの任意の組合せを含むことができる。

【０１４６】

最適な前処理が確定されると、多数のパラメータおよび前処理命令を、センサのリアルタイム動作中に適当に実装することができるように記録しなければならない。これらパラメータおよび命令を、センサ装置に組み込まれるプロセッサに格納することができる。図１６における「補助データに対する前処理命令およびパラメータ」（Ａ９）および「センサデータに対する前処理命令およびパラメータ」（Ａ１１）と名称が付されている平行四辺形は、２つのデータストリームに対するこれら格納されたパラメータおよび命令を表す。

【０１４７】

（ｃ）ドリフト補正

本明細書で使用する「ドリフト」という用語は、ガス被分析物濃度の予測に無関係であるセンサパッド応答の１つもしくはそれ以上の特性の時変（時間的）変化（すなわち、ベ

ースラインオフセットおよびスパン）を指す。かかる時変変化は、必ずしも時間的に連続し／単調でなければならないとは限らず、時間的に不連続である可能性もある。

【０１４８】

センサ、分析器（複数可）および他の利用可能なソースからの前処理された入力は、測定値におけるヒステリシスまたはドリフトからの望ましくない影響を含む場合がある。ヒステリシスおよびドリフトは、一般に、化学センサにおいて観測され、他のデータソースの入力に存在する場合もある。センサデータおよび補助データ入力におけるかかる影響は、センサが長期間に亙って有効な性能を維持するために低減されなければならず、分析器データにおけるかかる影響はすべて、センサ装置に対し有効なアルゴリズムを開発するために低減されなければならない。したがって、３つのデータソースすべてに対してドリフトおよび／またはヒステリシス補正手続きＡ１２、Ａ１３およびＡ１８が必要であることが多い。

【０１４９】

（ｉ）ドリフト補正－背景

ドリフトは、測定機器の計測学的特性の時間的変化である。ガス検知材料におけるかかる変化は、通常、ガス成分濃度を予測するためには無関係であり、長期間に亙って有効に実行することができるアルゴリズムを開発する能力を妨げることが多い。ドリフトは、センサにおいて、時間の経過によって部品の経年変化によりセンサ特性が変化する場合に生じる。

【０１５０】

センサデータに対するドリフト補正方法に対し、重要な研究がおこなわれてきた。この研究の大部分は、サンプルの定性的評価または分類のみが必要である、定性的検知アプリケーションのみに適用される。さらに、定性的アプリケーションに適用された先の研究の大部分は、基準ガスの周期的測定に依存する。基準ガスを必要としない他の方法が提案されたが、これらには、大規模なオンラインデータ処理かまたは検知材料のドリフト挙動の正確な長期モデルのいずれかが必要である。しかしながら、この従来の研究は、本発明によって提案されるヒステリシスおよびドリフトに対する解決法を扱っていない。そこでは、定量分析が必要であり、基準ガスは実際的な可能性でなく、正確な長期ドリフトモデルを開発する可能性はありそうになく、かつ搭載信号処理電子回路の計算能力が制限されている。

【０１５１】

（ｉｉ）ドリフト補正－本発明

本発明は、本発明の化学センサの用途に対して特に設計される特定用途向けドリフト補正方法を利用する。かかる方法は、センサ装置からの入力データと、エンジンから入手可能な他の任意のオンラインデータと、を採用することができる。リアルタイム動作中、これらの入力は、現入力、現時点より前に受け取られた入力、またはこれらの組合せであってもよい。それらはまた、かかる現データおよび履歴データの時間微分であってもよい。ドリフト補正方法は、時間的に一定であってもよく、もしくはセンサまたは補助データからのより最近の入力に基づいて適応的（時変）であってもよい。さらに、それを、用途の性質に基づいて異なる頻度で実行してもよい。それは、検知素子の応答の単純なオフセット調整、応答のスパン調整、または両方を含んでもよい。センサアレイの各検知素子に対し別々のドリフト補正方法を独立して適用してもよく、または検知素子すべてに対して単一のドリフト補正方法を採用してもよい。かかるドリフト補正は、十分に再現可能な基準ガス状態を生成する特別なエンジン内サンプリングプロトコルを使用してもよい。再現可能な基準状態を生成する１つの方法は、センサアレイの温度を上昇させることと、センサアレイの周囲の環境のラムダ（すなわち、空気対燃料比）を測定することと、そのラムダおよび温度における既知の基準抵抗に対して抵抗をスケーリングすることと、からなる。別の補正方法は、主にドリフトをもたらす因子に応答するが、わずかにガス成分濃度の変化に応答する、特別に設計された基準検知材料を利用してもよい。ドリフト補正方法は、図１６に示すようなアルゴリズム構築手続きにおける別個のステップであってもよく、も

しくはモデル生成またはデータ前処理ステップ等、手続きにおける他のステップと統合されてもよい。

【０１５２】

所与の用途に対する適当なドリフト補正方法の選択は、いくつかの考慮事項によって決まる。特に、選択は、本発明の化学センサにおける材料に対するヒステリシスおよびドリフトの理解によって決まる。これには、化学センサを構成する材料におけるドリフトの「機能性」を特徴付けることと、ヒステリシスおよびドリフトに至る表面化学現象を理解することと、化学センサを構成する材料におけるヒステリシスおよびドリフトに対するいくつかのガスの影響を発見することと、ヒステリシスおよびドリフト効果を最小限にするために材料成分および微細構造を最適化することと、が含まれる。たとえば、１つの用途では、実験により、ドリフトが、時間と相関する連続的な単調成分と、検知環境およびエンジン状態の特定の変化によって決まる非連続的（「構造化」）成分と、をともに有することが分かった。

【０１５３】

選択はまた、材料および微細構造の開発によっても決まる。これは、化学センサを構成する材料に対する、材料のバルク化学組成、バルク微細構造および表面機能性の最適化を含む、先の研究およびそれに対象を絞った実験に基づく。たとえば、特定の検知材料を、かかる対象を絞った実験中における対象のガス被分析物に対するそれらの感度のみではなく、エンジンにおけるセンサの標準動作中にアクセス可能となるセンサデータおよび補助データを使用する、それらのドリフト特性またはそれらのドリフト特性の予測可能性に基づいて選択してもよい。

【０１５４】

選択はさらに、エンジン内参照プロトコルを通して基準サンプル状態を生成する能力によって決まる。基準ガスを使用して、センサ材料の長期変化（たとえば、粘着、浸食等）によってもたらされるドリフト効果を監視してもよい。これには、本発明の化学センサにおける材料ベースのドリフト源の何らかの理解が必要である。たとえば、用途によっては、基準サンプル状態を、検知素子の表面の熱、電気または磁気刺激によって定期的に生成することができる。また、ガス成分濃度に周期的サイクルがもたらされる用途に対し、各サイクル中の一定時間中に排気ガスサンプル状態を基準状態として使用することが可能であり得る。

【０１５５】

ドリフト補正方法にはまた、基準材料の開発が必要である場合もある。これには、センサヒステリシスおよびドリフトをもたらす可能性のある短時間スケールのガス成分事象を監視することが含まれ、それには、化学センサにおけるヒステリシスおよびドリフトの環境的原因の理解が必要である。化学センサを構成する材料は、被分析ガスに対する応答は最小であり、ヒステリシスおよびドリフトをもたらす因子に対する反応は最大であることが好ましい。たとえば、ドリフトが、排気ガスの一定の環境状態によって決まることが知られている場合、主にこれらの状態の変化に応答し、被分析ガス濃度の変化にはわずかにしか応答しない特定の検知材料を開発することができる。かかる材料は、標準動作中のセンサ応答におけるドリフト効果を低減することができる。

【０１５６】

（ｉｉｉ）ドリフト補正－実施例

特定用途向けドリフト補正方法の一例を以下に説明する。ＧＤＩ（ガソリン直接噴射）自動車エンジンに対する検知用途において使用される例が開発された。ＧＤＩエンジンの標準動作には、空気／燃料比を、エンジン供給ガス混合物において非常に高濃度で燃焼する燃料をもたらすように間欠的に低下させることによる、NO_x貯蔵触媒の定期的な再生／清浄が含まれる。これにより、図１７Ａに示すような、排気ガスにおけるガス成分濃度の周期的パターンがもたらされる。

【実施例１】

【０１５７】

実施例－適応的ドリフト補正
背景および設定
このドリフト補正方法は、オフセット（ベースライン応答）とアレイの各検知素子に特定のスパン（感度）補正とをともに適用する。オフセット補正係数およびスパン補正係数の値は、ＧＤＩエンジンの各サイクル中の指定された時点（以下、「更新時刻」と呼ぶ）において定期的に更新される。所与のＧＤＩサイクルに対する更新時刻は、通常、エンジンが濃厚再生状態から希薄動作状態に遷移した直後に発生する。このドリフト補正方法の実行を、その説明を助けるために図１７Ｂに例示する。最適な更新時刻を、この最適な時刻を確定することを対象とする特別な実験から、または動作しているＧＤＩエンジンのセンサのテストから取得されるデータを分析することによって確定することができる。各サイクルに対して更新時刻を確定するために使用される時間遅延は、アレイのすべての検知素子に対して一定である可能性もあり、もしくは検知素子の各々に対して異なる可能性もある。さらに、それは時間の所定期間に亙って一定であってもよく、または所定期間に亙って変化してもよい。一定時間遅延の場合、この最適な遅延時間を、特別な実験またはエンジンテストから取得されるセンサデータ、分析器データまたは補助データを使用して計算してもよい。時変（または適応的）時間遅延の場合、この時間遅延はまた、リアルタイムセンサデータまたは補助データを使用して調整される。

【０１５８】
各サイクルに対する更新時間の間、センサ応答に適用されるオフセット補正係数およびスパン補正係数の新たな値は、リアルタイムおよび／または履歴前処理済みセンサデータＡ１５およびドリフト補正済み補助データＡ１７を入力として使用するセンサ素子特定モデル（以下「補正係数モデル」と呼ぶ）を適用することによって計算される。これら補正係数モデルの開発については、次の段落で説明する。

【０１５９】
図１７Ｃのフローチャートの左側は、適応的オフセットおよびスパン補正で使用される係数回帰モデルに対する１つのかかる開発プロセスを示す。これら予測モデルを、センサに対する特別な較正実験から取得されるデータを使用して開発することができ、その場合、センサデータおよびエンジンデータのみが入手可能ではなく、対象の被分析ガス（複数可）の濃度を独立して測定する分析器からのデータもまた入手可能である。まず、前処理済みセンサデータＡ１５が、サイクル的応答ゼロ化手続きＤ１Ａを使用してさらに処理され、それによりベースラインゼロ化センサデータＡ１５Ｂが生成される。この応答ゼロ化手続きについて以下のように説明する。更新時刻における各センサ素子の応答が、次のＧＤＩエンジンサイクルに対する更新時刻までそのセンサ素子の後続するすべての応答から減ぜられる。そして、補正済み分析器データＡ１６およびベースラインゼロ化センサデータＡ１５Ｂを使用して、各サイクルに対し各検知素子に対する理想的なオフセット係数およびスパン係数が確定される。このプロセスＤ１を、いくつかの方法で行うことができ、それらのうちの２つを後述する。

【０１６０】
各エンジンサイクルに対し、各センサ素子に対して既知の被分析物濃度に対するベースラインゼロ化センサ素子応答の一連の局所線形回帰を行うことができる。

$$g_j = b_{ij} \times s_{ij} + a_{ij} \quad (1)$$

ここで、ｇｊはサイクルｊ中の被分析ガス濃度を含み、s_{ij}はサイクルｊ中のセンサ素子ｉのベースラインゼロ化応答を含む。これにより、各センサ素子／サイクルの組合せに対して１つの、一組の回帰勾配（b_{ij}）およびオフセット（a_{ij}）がもたらされる。局所線形回帰の各々に対し、局所回帰線のオフセットおよび勾配は、その検知素子／サイクルの組合せに対し、夫々理想的なオフセット調整係数およびスパン調整係数である。その結果、理想的なオフセットおよびスパン調整係数Ｄ２の一連のＮＣ×ＮＥ組が得られ、この場合、ＮＣは較正データにおけるサイクルの数であり、ＮＥはセンサアレイにおける検知素子の数である。本明細書で使用するＧＤＩサイクルは、濃厚から希薄へのエンジン遷移間の時間間隔として定義される。上述した局所線形回帰は、サイクル中に得られるデ

ータ点のすべてか、またはサイクル中に得られるデータ点の任意のサブセットを使用することができる。

【０１６１】

理想的なオフセット係数およびスパン係数を、反復的／再帰的最適化法を使用して確定することも可能であり、その場合、各センサ素子／サイクルの組合せに対するこれら係数に対する異なる値のセットがテストされ、その後これら係数を使用して補正されるセンサデータから取得される被分析ガス濃度（複数可）に対するセンサ応答の回帰モデルの当てはめ誤差に基づき評価され調整される。先の段落で説明した方法によって推定される理想的な補正係数（式１）を、この再帰的方法に対する開始値として使用することができる。

【０１６２】

テストデータのセットに対して理想的なオフセットおよびスパン補正係数Ｄ２が計算されると、これら補正係数をリアルタイムに推定する一組の予測モデル（以下「補正係数モデル」と呼ぶ）を開発することができる（プロセスＤ３）。これら補正係数モデルに対する入力は、限定されないが、更新時刻に収集される前処理済みセンサデータＡ１５、基準ゼロ化センサデータＡ１５Ｂおよびドリフト補正済み補助データＡ１７、および／または更新時刻の前に収集されたかかるデータを含んでもよい。これら補正係数モデルを、後のセクションで説明する、線形回帰、多重線形回帰（Ｍｕｌｔｉｐｌｅ　Ｌｉｎｅａｒ　Ｒｅｇｒｅｓｓｉｏｎ）、潜在構造に対する射影（ＰＬＳ）（または他の線形モデル化方法）およびニューラルネットワーク（または他の非線形モデル化方法）等、種々のツールを使用して開発することができる。適応的オフセット（Ｄ４）およびスパン（Ｄ５）補正係数に対するＮＣ×ＮＥ予測モデルの組が計算されると、それらのパラメータおよび実行命令Ｄ９を、センサ装置のリアルタイム動作中に適用することができるように格納しなければならない。

【０１６３】

上述したような適応的ドリフト補正方法に対する１つの明らかな代替方法は、ベースラインゼロ化ステップ（Ｄ１Ａ）をバイパスすることである。この代替方法の場合、前処理済みセンサデータＡ１５のみが、理想的な適応的補正係数を推定する（プロセスＤ１）ため、かつ補正係数モデルを生成する（プロセスＤ３）ために利用可能となる。

【０１６４】

実行

図１７Ｃのフローチャートの右側は、リアルタイムでのＧＤＩエンジンにおける適応的ドリフト補正方法に対する１つのあり得る実行方式を示し、ＧＤＩエンジンから取得されるセンサデータに対するこの補正の効果を図１７Ｂに示す。この特定の場合では、ベースラインゼロ化Ｄ６Ａが、まずセンサデータに対して行われ、ベースラインゼロ化データＤ６Ｃがドリフト補正手続きＣ３に対する入力として使用される。さらに、更新時刻は、各検知素子に対する各サイクル内の一定時刻、すなわち貯蔵触媒の再生から正確にt_d後（図１７Ｂ参照）として定義される。しかしながら、上述したように、ベースラインゼロ化ステップＤ６Ａをバイパスしてもよい。さらに、更新時刻は、所定期間に亙って一定である必要はなく、センサアレイにおける各検知素子に対して同じでなくてもよい。

【０１６５】

任意の所与の時刻において、ドリフト補正済みセンサ応答は、以下の式に従って計算される。

$$s_{i,j,corr}=(s_{i,j}-a_{i,j})/b_{i,j} \qquad (2)$$

ここで、$s_{i,j}$は、サイクルｊの間の指定された時刻における検知素子ｉの未補正応答であり、$a_{i,j}$は、サイクルｊの間の検知素子ｉに対し目下有効なオフセット補正係数であり、$b_{i,j}$は、サイクルｊの間の検知素子ｉに対する目下有効なスパン補正係数である。各サイクル内の各指定された更新時刻において、本方法はまず、応答ゼロ化プロセスＤ６Ａにおいて使用される応答ゼロを更新する。そして、センサアレイにおける各検知素子に対しオフセット補正係数（$a_{i,j}$）とスパン補正係数（$b_{i,j}$）とをともに更新する。この補正係数更新プロセスＤ６は、現オンラインデータに対して補正係数モデル

Ｄ９（その開発については先のセクションで説明した）を適用することを含む。補正係数モデルに適用されるオンラインデータは、特に、ドリフト補正方法（先のセクションで説明）の開発中に定義されており、これには、限定されないが、更新時刻に収集される前処理済みセンサデータＣ１，ｃｏｒｒ、ベースラインゼロ化センサデータＤ６Ｃおよびドリフト補正済み補助データＣ２，ｃｏｒｒおよび／または更新時刻の直前に収集されたかかるデータが含まれてもよい。この補正係数更新プロセスＤ６は、更新された補正係数Ｄ７を生成し、それは後にドリフト補正パラメータＡ１９を更新するために使用される。

【０１６６】

更新時刻中に更新されたドリフト補正パラメータＡ１９および応答ゼロＤ６Ｄは、上述した手続きを使用してもう一度更新される場合、次のサイクルの更新時刻まですべての後続するセンサ素子応答に適用される。

【０１６７】

実施例

この簡易実施例では、センサアレイの単一検知素子に適応的ドリフト補正方法が適用されることにより、それを使用してＧＤＩエンジン排気ガスにおけるNO_x濃度を有効に予測することができる。１つのデータのセットを使用して、較正モデルを構築し、別のデータのセットを使用してモデルをテストした。図２２は、テストセットデータに対し、未補正センサデータとNO_x濃度とを比較する。

【０１６８】

なお、センサ素子は、NO_x濃度における短期の変化にはよく応答するが、実験中にドリフトおよびそのベースライン応答の定期的変化を受けることに留意されたい。較正データセットからの未補正センサデータを使用してNO_xに対し線形回帰較正モデルを構築し、その後このモデルがテストセットデータに適用される場合、図２３に示す結果が得られる。センサオフセットおよびスパンにおける適応的変化および長期のドリフトにより、予測性能が非常に不十分となることが明らかである。

【０１６９】

この実施例では、ベースラインゼロ化センサデータを使用して補正方法が実行される。さらに、更新時刻は、各ＧＤＩサイクルに対する濃厚・希薄遷移の正確に１０秒後として定義される。図２３Ｂは、これら更新時刻を使用してベースラインゼロ化された後のセンサ素子のデータを示す。

【０１７０】

この実施例では１つのセンサ素子のみが使用されているため、構築される必要のある補正係数モデルは合計２つあり、１つはその検知素子のオフセット係数に対するものであり、１つはそのスパン係数に対するものである。これらモデルを構築する第１のステップは、較正データセットにおいてサイクルの各々に対し理想的なオフセット係数およびスパン係数を確定することである。この実施例では、これは、較正実験から得られる補正済み分析器データＡ１６およびベースラインゼロ化センサデータＡ１５Ｂを使用して、サイクル中に測定されたＮＯｘ濃度に対するセンサ応答の一連の局所線形回帰（各サイクルに対して１つ）を実行することによって行われる。ベースラインゼロ化センサデータと比較して、較正データに対する結果としての理想的なオフセット係数およびスパン係数を、図２４に示す。この実施例では、局所線形回帰は、各サイクルに対してデータ点のすべてを利用せず、更新時刻（開始する濃厚・希薄遷移の１０秒後）から開始して希薄・濃厚遷移の時刻まで、データ点の限られたセットを利用した。

【０１７１】

この時点で、上で確定した理想的な補正係数を使用して較正データを補正することができ、その後この補正済みデータを使用して、予測NO_x較正を構築することができる。この実施例では、１つの検知素子しか使用されないため、このNO_x較正モデルは、単変量線形回帰を使用して構築される。結果としてのNO_x較正モデルを図２５に示す。なお、理想的な補正係数を使用する適応的補正により、予測NO_xモデルの当てはまりは、未補正データを用いて構築されるモデル（図２３）よりはるかに優れたものとなることに留意

されたい。

【０１７２】

理想的な補正係数が得られると、その後、オフセット補正係数およびスパン補正係数に対し予測補正係数モデルを構築することができる。かかるモデルに対する予測子変数は、エンジンの標準動作中にセンサに利用可能となる任意の測定値を含むことができ、かつ（１）装置のセンサ素子の任意のものからのデータ、（２）センサチップ温度データまたはセンサ装置によって取得される他のデータ、および（３）エンジンにおける他のセンサからのデータ（ラムダ、ＲＰＭ、トルク、温度、対気速度等）を含むことができる。さらに、これら予測子変数は、更新時刻と更新時刻の直前のいくつかの時刻とにおいて取得される上記測定値のうちの任意のものを含むことができる。

【０１７３】

この実施例では、２つの補正係数モデルは、センサとエンジンとの両方からの予測子変数のセットを用いて部分最小二乗（Ｐａｒｔｉａｌ　Ｌｅａｓｔ　Ｓｑｕａｒｅｓ）（ＰＬＳ）回帰を使用して開発された。この場合、これらモデルに対する入力として考慮されたセンサデータは、ベースラインゼロ化センサデータに限られたが、これはすべての用途に対して常に当てはまる必要はない。結果としての補正係数モデルを図２６に示す。これら結果は、所与のサイクルに対するこの検知素子の適応的オフセット補正係数およびスパン補正係数を、エンジンにおいて容易に入手可能な情報を使用して適度に推定することができることを明らかに示す。

【０１７４】

係数回帰モデルが開発されると、それらを、適当な更新時刻においてリアルタイムセンサデータＣ１，ｃｏｒｒおよびエンジンデータＣ２，ｃｏｒｒに、このデータにおいて各サイクルに対し補正係数Ｄ７を更新するために適用することができる。この実施例では、リアルタイムドリフト補正は、この方法を、係数回帰モデルを構築するために使用されなかった整合センサおよびエンジンデータのセット（ここではテストセットデータと呼ぶ）に対し適用することによってシミュレートされる。適応的ドリフト補正の前および後のこのテストセットにおけるセンサデータを図２７に示す。未補正センサデータが、未補正較正データを使用して構築されたＮＯｘ較正モデル（上記図２３）に適用される場合、図２８Ａの結果が得られる。しかしながら、ドリフト補正済みセンサデータが、補正済み較正データを使用して構築されたＮＯｘ較正モデル（上記図２５）に適用される場合、図２８Ｂの結果が得られる。なお、適応的ドリフト補正方法により、NO_x予測性能が大幅に向上することに留意されたい。

【０１７５】

（ｄ）フィルタリング（直交化）

そして、ドリフト補正済みデータを、別の処理方法、すなわちフィルタリング、またはより詳細には直交化Ａ２０（図１６）に提供してもよい。直交信号補正（ｏｒｔｈｏｇｏｎａｌ　ｓｉｇｎａｌ　ｃｏｒｒｅｃｔｉｏｎ）（ＯＳＣ）と呼ばれる技法およびその変形は、センサデータにおける、対象となる被分析ガス（複数可）の濃度を計算するために関係のない影響を除去する（すなわちデジタルフィルタリングする）ことができる一種の技法である。この種類の方法を適用するために、信号入力における無関係の影響の原因は、センサの耐用期間に亙って一定のままであると想定する。センサおよび関連する測定システムが特定の被分析物（複数可）の濃度（複数可）または存在を予測するためにオンラインで動作している場合、任意のかかる方法（複数可）Ａ２１の適用から生じるパラメータを、後に使用するために格納しなければならない。

【０１７６】

分析器（Ａ１６）、センサアレイ（Ａ２２）および補助データソース（Ａ１７）からの補正された形式のデータは、次のプロセス段階、すなわちモデル生成Ａ２３に対する入力として使用される補正済みデータを含む。

【０１７７】

（ｅ）モデル生成（オフライン環境）

次に、補正済み入力データを使用して、１つもしくはそれ以上の予測モデルが作成される。各モデルは、単変量回帰モデル、多変量回帰モデル、潜在構造への射影（ＰＬＳ、または部分最小二乗法）または別の線形モデル化方法、誤差逆伝播ニューラルネットワークモデルまたは別の非線形モデル化方法、もしくは上記の組合せであってもよい。これらのタイプのモデル化方法の各々は、同じ補正済み入力データに適用された場合に複数のモデルを生成することができる。これらモデルの各々は、それらを開発するために使用された入力データに対し、そのためセンサアレイ１００で使用された特定の材料に対し、かつセンサが較正に対して入力データを生成するために配置されたタイプのエンジン排気システム（すなわちセンサ環境）に対して特定となる。

【０１７８】

（ｉ）線形回帰

このモデル構築方法は、単一の選択された入力（たとえば、センサアレイの単一検知素子、または補助データの単一変数）からの補正済みデータを使用し、以下の式に従ってこのデータと対象の被分析物の既知の濃度の整合セット（たとえば、分析器が測定したNO_x濃度）との間の線形回帰を実行する。

$$y = bx + c \quad （1）$$

ここで、ｘは単一入力からのデータを含み、ｙは対応するガス被分析物濃度データを含む。ｘおよびｙが与えられると、モデル係数ｂおよびｃは、最小二乗法を使用して推定される。単変量回帰の場合、これらパラメータ（ｂおよびｃ）が、図１６の平行四辺形Ａ２４におけるモデルパラメータを構成する。

【０１７９】

（ｉｉ）多重線形回帰（ＭＬＲ）

このモデル構築方法は、２つ以上の入力（たとえば、センサアレイにおける２つもしくはそれ以上の検知素子、または少なくとも１つの検知素子および補助データからの少なくとも１つの入力）からの補正済みデータを使用する。そして、モデル化方法は、以下の式に従って、これらデータ入力と対象のガス被分析物（たとえばNO_x）の既知の濃度との間で多重線形回帰を実行する。

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \cdots b_n x_n + c \quad （2）$$

ここで、x_1、$x_2 \cdots x_n$は、複数の入力１、２…ｎからのデータであり、ｙは対応するガス被分析物濃度を含む。x_1、x_2、…x_nおよびｙが与えられると、ＭＬＲモデル係数b_1、$b_2 \cdots b_n$およびｃは、多重最小二乗（Ｍｕｌｔｉｐｌｅ　Ｌｅａｓｔ　Ｓｑｕａｒｅ）方法を使用して計算される。多重線形回帰の場合、これらモデル係数が、図１６の平行四辺形Ａ２４におけるモデルパラメータを構成する。

【０１８０】

（ｉｉｉ）潜在構造への射影

このモデル構築方法では、２つ以上の入力（たとえば、センサアレイにおける２つもしくはそれ以上の検知素子、または少なくとも１つの検知素子および補助データからの少なくとも１つの入力）からの補正済みデータを使用することが必要である。しかしながら、上述したＭＬＲ方法とは異なり、ＰＬＳ方法は２つの異なる操作を実行する。すなわち、（１）オリジナルのｎ個の入力変数のより少ない数の潜在変数への圧縮、それらはともに完全に互いから独立しており（したがってオリジナルのｎ個の入力の挙動における任意の冗長性を考慮する）、オリジナルのｎ個の変数に含まれる情報の大部分を説明する、および（２）これら潜在変数の対象のガス被分析物濃度への多重線形回帰である。ＰＬＳモデルの最終形態は、ＭＬＲモデルの最終形態（式２）と同じである。

$$y = b_{1,PLS} x_1 + b_{2,PLS} x_2 \cdots b_{n,PLS} x_n + c_{PLS} \quad （3）$$

しかしながら、モデル係数$b_{1,PLS}$、$b_{2,PLS} \cdots b_{n,PLS}$および$c_{PLS}$は、異なる方法で確定され、そのためＭＬＲを使用して確定されたものとは非常に異なる可能性がある。ＰＬＳモデルの場合、係数$b_{1,PLS}$、$b_{2,PLS} \cdots b_{n,PLS}$および$c_{PLS}$が、図１６の平行四辺形Ａ２４のモデルパラメータを構成する。

【０１８１】

（ｉｖ）ニューラルネットワークモデル

ニューラルネットワークモデル構築方法では、２つ以上の入力（たとえば、センサアレイにおける２つもしくはそれ以上の検知素子、または少なくとも１つの検知素子および補助データからの少なくとも１つの入力）からの補正済みデータを使用する必要がある。単純な線形数学的操作（式１～３）を通して実行することができるモデルをもたらす上述したモデル化方法とは異なり、ニューラルネットワークモデルは、通常、一連の２つ以上の線形または非線形演算を通して実行される。

【０１８２】

典型的なニューラルネットワークモデル実行方式を図１８に示す。補正済み入力データは、図１８の左側の生入力ベクトルＩに含まれ、対象となるガス被分析物濃度（複数可）は、図１８の右端の生出力ベクトルＯに含まれる。ベクトル

【０１８３】

【数１８】

ϑ

【０１８４】

はスケーリング済み入力ベクトルを表し、ベクトルΘはスケーリング済み出力ベクトルを表す。図の中心のベクトルＨは「隠れ（ｈｉｄｄｅｎ）」または「中間」ベクトルと呼ばれる。スケーリング済み入力を隠れベクトルに変換するために使用される係数は行列ｗ１に含まれ、隠れベクトル値をスケーリング済み出力に変換するために使用される係数は行列ｗ２に含まれる。ニューラルネットワークモデル実行における特定のステップを以下に説明する。

【０１８５】

ステップ１：各変数に対し、補正済み入力ベクトルＩに対して線形スケーリング操作が実行されることにより、スケーリング済み入力ベクトル

【０１８６】

【数１９】

ϑ

【０１８７】

が０．１と０．９との間の値を有するようになる。線形スケーリングの場合、スケーリング済み入力ベクトル

【０１８８】

【数２０】

ϑ

【０１８９】

は、入力ベクトルＩから各入力変数のデータ最小値および最大値を使用して計算される。すなわち、ｉ＝０、１、２、…N_1に対して

【０１９０】

【数２１】

$$\vartheta_i = \frac{\vartheta_0 0.8 * \left(I_i - I_{i,\min}\right)}{\left(I_{i,\max} - I_{i,*\min}\right)} + 0.1 \qquad (4)$$

【０１９１】

であり、ここで、N_1は入力の数であり、$I_{i,min}$および$I_{i,max}$は、夫々入力変数ｉに対する生入力の最小値および最大値であり、バイアスに対する調整項

【０１９２】

【数２２】

ϑ_0

【０１９３】
は１に等しい。コラムベクトル
【０１９４】
【数２３】

ϑ

【０１９５】
は、Ｎ$_1$＋１個の要素（行）から構成される。
【０１９６】
ステップ２：次に、スケーリング済み入力ベクトル
【０１９７】
【数２４】

ϑ

【０１９８】
の各値は、重み行列ｗ１によって乗算される。重み行列ｗ１は、ネットワークの隠れ（中間）層における各ノードに対する各別個の入力の寄与を計算する。すなわち、ｊ＝０、１、２、…Ｎ$_2$に対し、
【０１９９】
【数２５】

$$H_j = \left[1 + e^{-\left(\sum_{i=0}^{N_1} \left(w1_{j,i} * \vartheta_i \right) \right)} \right]^{-1} \qquad (5)$$

【０２００】
であり、ここで、Ｎ$_2$は隠れ層におけるノードの数であり、ｗ$_{1,0}$すなわちバイアスに対する調整項は１に等しい。重み行列ｗ１は、サイズがＮ$_2$＋１行×Ｎ$_1$＋１列であり、コラムベクトルＨはＮ$_2$＋１個の要素（行）から構成される。スケーリング済み入力と隠れ層との間の変換（式５）は非線形変換である。
【０２０１】
ステップ３：次に、中間ベクトルＨにおける各値が重み行列ｗ２によって乗算される。行列ｗ２を使用して、Θの各要素、すなわちネットワークのスケーリング済み出力ベクトルに対する隠れ層の各個々のノードの寄与が計算される。すなわち、ｋ＝１、…Ｎ$_3$に対し、
【０２０２】
【数２６】

$$\Theta_k = \left[1 + e^{-\left(\sum_{j=0}^{N_2} \left(w2_{k,j} * H_j \right) \right)} \right]^{-1} \qquad (6)$$

【０２０３】

であり、ここで、N_3は出力の数であり、$w_{2,0}$、すなわちバイアスに対する調整項は１に等しい。重み行列ｗ２は、サイズがN_3行×（N_2＋１）列であり、コラムベクトルΘはN_3個の要素（行）から構成される。濃度を計算しなければならないガスの種類の数は、出力単位の数N_3を確定する。たとえば、１つのガス被分析濃度出力（たとえばNO_x）のみが必要な用途では、１つの出力単位（N_3＝１）しかない。３つのガス被分析物濃度出力（たとえば、NO_x、酸素および全炭化水素）が必要な用途の場合、３つの出力単位（N_3＝３）がある。隠れ層ノードとスケーリング済み出力との間の変換（式６）は非線形変換である。

【０２０４】

ステップ４：スケーリング済み出力ベクトルΘから生出力ベクトルＯを計算するために、データ最小値および最大値を使用して逆線形変換が計算される。

【０２０５】

【数２７】

$$O_k = O_{k,\min} + \frac{(\Theta_k - 0.1) * (O_{k,\max} - O_{k,\min})}{0.8} \qquad (7)$$

【０２０６】

ここで、$O_{k,min}$および$O_{k,max}$は、夫々出力変数ｋに対する生出力の最小値および最大値である。生出力ベクトルＯの内容は、対象のガスに関連し、適当な逆操作が後述する後処理ステップにおいてＯに適用される場合に濃度をもたらす形式である。

【０２０７】

多くのニューラルネットワークアプリケーションに対して典型的である、１つの隠れベクトルを有するニューラルネットワークモデルの場合、モデルパラメータは、最大および最小生入力値（ベクトルI_{min}およびI_{max}）と、最大および最小生出力値（ベクトルO_{min}およびO_{max}）と、重み行列ｗ１およびｗ２と、である。I_{min}、I_{max}、O_{min}およびO_{max}は、生入力および生出力から容易に計算されるが、重み行列ｗ１およびｗ２の計算はより複雑である。本発明は、誤差逆伝播法および「堅い（Ｓｔｉｆｆ）」誤差逆伝播法等、従来の方法を利用して、生入力データおよび生出力データから重み行列を計算してもよい。１つの隠れベクトルを有するニューラルネットワークモデルの場合、パラメータI_{min}、I_{max}、O_{min}、O_{max}、ｗ１およびｗ２が、図１６の平行四辺形Ａ２４におけるモデルパラメータを構成する。

【０２０８】

アルゴリズム開発に関し、図１６および図２０に示しかつ上述したステップの順序は、データ処理順序の単なる一例であり、ステップを異なる順序で実行してもよい。たとえば、ドリフト補正（Ａ１２、Ａ１３、Ａ１８）の前にフィルタリング／直交化（Ａ２０）が実行されるか、または同期化（Ａ５）の前に補助データを前処理（Ａ８）することができるアルゴリズムを開発することができる。

【０２０９】

ｂ．オフライン環境でのアルゴリズム選択

アルゴリズム選択をオンラインで（すなわち、リアルタイムでセンサがエンジン内で操作している間に）行ってもオフラインで行ってもよい。このセクションでは、オフライン環境でのアルゴリズム選択を提示する。

【０２１０】

本明細書で使用する「アルゴリズム」という用語は、データ前処理、補助データ同期化、ドリフト補正、データフィルタリングおよびモデル実行のためのパラメータおよびデータ処理命令のセットとして定義される（図１６の平行四辺形Ａ２５を参照）。所与のエンジン排気用途における所与のセンサ装置に対し、いくつかの異なるアルゴリズムを用意し

てもよく、それらは各々、異なる時系列で、前処理、同期化、ドリフト補正、フィルタリングおよびモデル実行要素の異なるセットを使用することができる。

【０２１１】

上述した方法（セクションＣ．２．ａで述べたような）によって生成されるアルゴリズムＡ２５は、アルゴリズム選択プロセスに送られる。図１９は、アルゴリズム選択プロセスに含まれるサブステップを示す。まず、各アルゴリズム候補（Ａ２５，１、Ａ２５，２、…Ａ２５，Ｎ）が、分析器データＢ２の整合セット（既知のガス被分析物濃度を含む）も有する先に収集されたセンサデータおよび補助データのセット（Ｂ３およびＢ４）に適用される。この先に収集されたデータのセットは、一般に、テストデータと呼ばれる（Ｂ１）。新たな入力データのセットへのアルゴリズムの適用（プロセスＣ）に関連する詳細なステップは、後に要約しかつ図２０に示す。テストデータは、アルゴリズム候補（Ａ２５，１、Ａ２５，２、…Ａ２５，Ｎ）の任意のものを生成するために使用されたいかなるデータも含まないことが望ましい。各アルゴリズム候補（Ａ２５，１、Ａ２５，２、…Ａ２５，Ｎ）をテストデータ（Ｂ１）に適用することにより、各アルゴリズム候補に対し予測されたガス被分析物濃度のセット（Ｂ５）がもたらされる。

【０２１２】

各アルゴリズム候補に対する予測されたガス被分析物濃度のセットＢ５が取得されると、それらは、既知のガス被分析物濃度Ｂ２と、アルゴリズムＡ２５からの他の情報とともに結合され、各アルゴリズム候補の予測された有効性を評価するために使用される基準を構成するいくつかの異なる品質値Ｂ７が生成される。この目的のために３つの一般に使用される品質値Ｂ７について後述するが、これらは網羅的リストを表していない。

【０２１３】

（１）二乗平均平方根誤差（Ｒｏｏｔ　Ｍｅａｎ　Ｓｑｕａｒｅｄ　Ｅｒｒｏｒ）（ＲＭＳＥ）

異なるアルゴリズムの有効性を比較する一般的な基準は、二乗平均平方根、すなわちＲＭＳＥである。この統計値は、以下の式に従って計算される。

【０２１４】

【数２８】

$$\mathrm{RMSE}=\sqrt{\frac{\sum_{i}^{N}\left(Y_{known}-Y_{predicted}\right)}{N-1}} \qquad (8)$$

【０２１５】

ここで、Ｎはテストデータにおける観察値（またはサンプル）の数であり、Y_{known}は既知のガス被分析物濃度（分析器データから）であり、$Y_{predicted}$は、アルゴリズムによって予測されるガス被分析物濃度である。高ＲＭＳＥは、アルゴリズムがその予測されたガス被分析物濃度において大きい誤差をもたらすことを意味し、低ＲＭＳＥは、それがその予測されたガス被分析物濃度においてそれほど誤差をもたらさないことを意味する。

【０２１６】

テストデータが、アルゴリズムを生成するために使用されたデータと同じである場合、ＲＭＳＥ統計値は、一般にＲＭＳＥＣ、すなわち較正の二乗平均平方根誤差（Ｒｏｏｔ　Ｍｅａｎ　Ｓｑｕａｒｅ　Ｅｒｒｏｒ　ｏｆ　Ｃａｌｉｂｒａｔｉｏｎ）と呼ばれる。この場合モデルを構築しテストするために同じデータが使用されるため、ＲＭＳＥＣ統計値は、アルゴリズムの有効性の楽観的な推定値である。

【０２１７】

テストデータが、アルゴリズムを生成するために使用されたデータとは無関係に取得された（たとえば、異なる時刻に、異なるエンジンで、または異なる場所で収集された）場

合、ＲＭＳＥ統計値は一般にＲＭＳＥＰ、すなわち予測の二乗平均平方根誤差（Ｒｏｏｔ　Ｍｅａｎ　Ｓｑｕａｒｅ　Ｅｒｒｏｒ　ｏｆ　Ｐｒｅｄｉｃｔｉｏｎ）と呼ばれる。この場合、モデルを構築しテストするために異なるデータが使用されるため、ＲＭＳＥＰは、一般に、アルゴリズムの性能のより現実的な評価であると考えられる。

【０２１８】

（２）アルゴリズム複雑性

アルゴリズム候補に対する第２の基準は、アルゴリズムの全複雑性である。他のすべての基準が等しい場合、複雑なアルゴリズムより複雑でないアルゴリズムの方が望ましい。それは、実行がより容易であり、保守が容易であり、かつ標準動作中、センサデータおよび補助データにおける予期せぬ外乱により影響を受け難いためである。この基準は、より定性的であり、アルゴリズムにおけるデータ処理操作の数、回帰モデルで使用される入力の数、ＰＬＳモデル（または別の線形モデル）における潜在ベクトルの数、またはニューラルネットワークモデル（または別の非線形モデル）における隠れベクトルの数に基づく。たとえば、ともにＰＬＳ回帰モデルを使用する２つのアルゴリズムが、テストデータの同じセットに適用される場合に同じＲＭＳＥ統計値をもたらし、それらが各々異なる数の潜在ベクトルを使用する場合、潜在ベクトルの数がより最も少ないモデルの方がより複雑でなく、そのため選択される可能性がより高い。

【０２１９】

（３）モデル回帰係数の大きさ

異なる多重線形回帰（ＭＬＲ）モデルおよびＰＬＳモデルを比較すると、モデル係数b_1、b_2…b_nの大きさは、標準動作中の、モデルの予期せぬ外乱、またはアルゴリズムを生成するために使用された条件からの他の任意のずれに対する感度を反映する。したがって、かかるモデルに対するこれら係数の大きさは可能な限り低いことが望ましい。係数の大きさを表すために使用することができる１つの統計値は、係数の二乗和（ＳＳＣ）である。

【０２２０】

【数２９】

$$SSC = b_1^2 + b_2^2 + \ldots b_n^2 \qquad (9)$$

【０２２１】

他のすべての基準が等しい場合、ＳＳＣが最も低いモデルが最も好適であるとみなされる。

【０２２２】

各アルゴリズム候補に対し品質値Ｂ７が計算されると、それらが互いに比較されることにより（Ｂ８）各アルゴリズム候補の全品質評価が可能になる。これら品質評価に基づき、Ｎ個の候補（Ａ２５，１、Ａ２５，２…Ａ２５，Ｎ）から単一アルゴリズムを選択してもよく、それは、被分析ガス（複数可）の濃度を予測するための選択されたアルゴリズム（Ａ２５，ｓ）となる。別法として、本発明は、２つ以上の予測モデルをリアルタイムで評価することができるように十分な計算能力を提供してもよく、夫々のアルゴリズム候補の品質値Ｂ７を使用して、非分析ガス（複数可）の濃度に対する重み付き推定値を計算してもよい。

【０２２３】

ｃ．アルゴリズム実行（オンライン環境）

次に、選択されたアルゴリズムがアルゴリズム実行ステップＣに提供される。このステップは、センサがエンジン排気システムに設置されている間のリアルタイムでのアルゴリズムの動作を表す。図２０は、アルゴリズム実行プロセスＣに含まれるサブステップを示す。図２０からわかるように、このステップは、単に、特定の時刻にエンジンから取得されたセンサデータ（Ｃ１）および補助データ（Ｃ２）の整合セットに適用される、選択されたアルゴリズムＡ２５，ｓにおいてそのアルゴリズム開発（図１６）中の先に定義され

た一連の実行ステップである。これら実行ステップの各々に対するパラメータおよび命令は、選択されたアルゴリズム（Ａ６、Ａ９、Ａ１１、Ａ１４、Ａ１９、Ａ２１、Ａ２４）において定義されたものと同じでなければならず、アルゴリズム実行中のステップの順序は選択されたアルゴリズムＡ２５，ｓのものと一致しなければならない。

【０２２４】

アルゴリズム実行プロセス（Ｃ）に対するデータ入力は、オンラインセンサデータ（Ｃ１）およびオンライン補助データ（Ｃ２）である。これらデータは、エンジンにおけるセンサ装置の実際の動作中にリアルタイムで収集されることを除き、アルゴリズム（Ａ２およびＡ３）を開発するために使用されたものと同様である。センサデータＣ１は、任意の時点でアレイの検知素子から収集されるデータである。補助データＣ２は、エンジン制御ユニット（ＥＣＵ）または車両に位置する他のデータソース等、燃焼システムの他の部分から取得されるデータである。かかるデータは、限定されないが、燃料対空気率、回転／分でのエンジン速度、エンジントルク、エンジン出力、エンジン吸気温度および排気ガス温度を含むことができる。

【０２２５】

まず、補助データ（アルゴリズムで使用されている場合）が、アルゴリズムの格納されたパラメータおよび命令（Ａ６）に従って同期化されＡ５、アルゴリズムの格納されたパラメータおよび命令（Ａ９）に従って前処理されＡ８、アルゴリズムの格納されたパラメータおよび命令（Ａ１４）に従ってドリフト補正されなければならない。また、センサデータは、アルゴリズムの格納されたパラメータおよび命令（Ａ１１）に従って前処理されなければならない。この前処理は、後述するような温度補償を含んでもよい。そして、前処理済みセンサデータＣ１，ｃｏｒｒがドリフト補正済み補助データＣ２，ｃｏｒｒと結合されることにより、アルゴリズムの格納されたパラメータおよび命令（Ａ１９）に従ってセンサデータに対しドリフト補正Ｃ３が実行される。かかるドリフト補償は、上述した適応的ドリフト補正方法であってもよい。そして、必要な場合は、かかるデータは、アルゴリズムの格納されたパラメータおよび命令（Ａ２１）にしたがってフィルタリング／直交化される。最後に、入力として補正済みセンサデータおよび補助データＣ５を使用して較正モデルＡ２４が実行され（Ｃ６）、ガス被分析物濃度（複数可）Ｃ７が生成される。そして、ガス被分析物濃度情報Ｃ７を利用して、分析中の多成分ガス系を生成しているシステムにおけるパラメータを調整してもよい。

【０２２６】

センサパッドにおける温度変化は、抵抗変動に相関する場合がある。これら変動は大きい場合、アルゴリズムが狭い温度範囲からの抵抗データに基づいて構築されている場合に、アルゴリズムの予測能力を損なう可能性がある。温度による抵抗の変動を補償することにより、このタイプのモデルからの予測がより優れたものになる。これを、いくつかの方法で行うことができる。１つの方法では、過去の一定の期間が再検討され、過去の温度の変動を使用して抵抗が予測される。このため、以下の形式のモデルが求められる。

【０２２７】

【数３０】

$$R - \overline{R} = k(T - \overline{T})$$

【０２２８】

ここで、

【０２２９】

【数３１】

$\overline{R}$ および $\overline{T}$

【０２３０】

は過去の期間におけるデータのその範囲に亙る平均抵抗および温度である。そして、最小二乗技法を使用して、ｋを見つけることができる。項

【０２３１】

【数３２】

$$k(T-\overline{T})$$

【０２３２】

は、温度による抵抗の変動を定義する。補正済みＲを、

【０２３３】

【数３３】

$$\overline{R} \text{ から } k(T-\overline{T})$$

【０２３４】

を減算することによって得ることができる。

【０２３５】

【数３４】

$$\overline{T}$$

【０２３６】

が、データを生成したセンサの事前設定温度ではない場合に、問題が発生する。データのベースラインが破損され、１つの問題が別の問題に置き換わる。ベースラインを、

【０２３７】

【数３５】

$$k(T_s-\overline{T})$$

【０２３８】

ここで、Ｔ$_s$がセンサパッドの設定値または所望の温度である場合、抵抗に再び加算することにより回復することができる。これにより、ベースラインの破損を最小限にして温度の変動が補正される。

【０２３９】

本技法を、ｋの値が指数関数的な忘却時間で適応的に見つけられるように変更することができる。これを行うためには、本方法を、Ｒが抵抗でありＴが時刻ｔの温度である場合、Ｒ（ｔ）＝αＴ（ｔ）＋β

を与えるようにわずかに変更する必要がある。

【０２４０】

【数３６】

$$\hat{\vartheta}(t)$$

【０２４１】

が時刻ｔにおける転置ベクトル［α　β］^{T}の推定値であり、先の推定値が

【０２４２】

【数３７】

$$\hat{\vartheta}(t-1)$$

【０２４３】

である場合、新たな推定値を以下の式によって評価することができる。

【０２４４】

【数３８】

$$\hat{\vartheta}(t) = \hat{\vartheta}(t-1) + K(t)\left(R(t) - \varphi^T(t)\hat{\vartheta}(t-1)\right) \text{ where } \varphi(t) = \left[T(t) \quad 1\right]$$

【０２４５】

利得係数Ｋ（ｔ）＝Ｐ（ｔ）φ（ｔ）＝Ｐ（ｔ－１）φ（ｔ）（λＩ－φ^{T}（ｔ）Ｐ（ｔ－１φ（ｔ））$^{-1}$

である場合、Ｐ（ｔ）が温度の分散・共分散であり、Ｉが単位行列であり、λが忘却因子であり、Ｐ（ｔ）＝（Ｉ－Ｋ（ｔ）φ^{T}（ｔ））Ｐ（ｔ－１）／λである。関係する計算を幾分か簡略化する射影アルゴリズム等、適用することができるこの主題の他の変形がある。

【０２４６】

ベクトル

【０２４７】

【数３９】

$$\hat{\vartheta}(t)$$

【０２４８】

を使用して、抵抗に対する温度の寄与を推定することができる。そして、正確な平均にないことに対する補正を上述したように変更することができる。

【０２４９】

この技法をオンラインで使用して、温度からもたらされる変動に対して抵抗測定値を補正するメカニズムを提供することができる。これは、センサ装置の温度が、アルゴリズムを開発するために較正データが取得された時に使用された温度の範囲外である場合に、重大である。これは、周囲温度が装置設定温度を下回る場合か、または周囲温度が装置設定温度を上回る場合に、チップ上のコントローラが安定した温度を維持していないため発生する可能性がある。

【０２５０】

ｄ．化学センサアレイに対するリアルタイム品質診断

本発明は、センサアレイ装置のためのリアルタイム信号品質評価診断統計値を提供する。それは、センサが較正されておらず、したがって被分析ガス（複数可）濃度（複数可）の不正確な推定値を生成する傾向があるサンプリング空間で動作している時に、警告を提供してもよい。単一検知素子およびセンサアレイ装置を有するセンサに対する信号処理方式の非常に簡略化した実施例を図２１に示す。

【０２５１】

ｎ個の検知素子のセンサアレイは、ｎ個の入力を生成する。そして、これら入力に対し一連の数学的操作（選択されたセンサアルゴリズム）が施されることにより、定量的センサ出力（ＮＯｘ濃度またはＮＨ３濃度等）が生成される（図２１の下の例を参照）。

【０２５２】

（１）背景

応答を生成するために単一検知素子が使用されるセンサの場合（図２１の上）、この単一検知素子は、対象のサンプル成分（たとえばNO_x）に対して非常に選択的でなければならない。これにより、非常に簡単な較正手続きおよび非常に簡単なアルゴリズムとなる。

出力＝定数×入力＋オフセット　　（１）

【０２５３】

かかる単純なアルゴリズムでは、センサが較正されていなかった状態（以下、「アウトライア状態」と呼ぶ）で動作しているか否かを判断すること、すなわち、単に、現時点におけるセンサ入力または出力センサが較正中に生成されたセンサ出力の範囲内にあるか否かを判断することは容易である。好適な例は、ｐＨ４からｐＨ１０までの精度であるように保証される単一電極に基づくｐＨセンサである。報告されたｐＨがこの範囲外である場

合、センサ読み値は疑わしい。センサ入力（ｐＨ電極電流または電位測定値）が較正に使用された入力の範囲内であるか否かを知ることさえ不要である。それは、センサ出力が範囲内にある場合、直接入出力関係は、センサ入力もまた範囲内にあることを意味するためである。

【０２５４】

センサ入力のアレイを使用して出力が生成される場合、状況は、はるかに異なる。かかる状況は、個々の検知素子のいずれも個々のサンプル成分に対して排他的な感度を有していない（かつ交差感受性が存在する）場合に必要である。この場合、より複雑なアルゴリズムを生成するために、より入念な較正手続きが行われなければならない。これには２つの直接の結果がある。すなわち、（１）アルゴリズムは、アウトライア状態の間、誤った出力を生成する可能性がより高く、そのため、かかるアウトライア状態の検出がより重大となり、かつ（２）センサ動作中のかかるアウトライア状態の検出を、センサ出力の「範囲外」の値があるか単に監視することによって行うことはできず、図２１におけるＪ個のセンサ入力の各々の「範囲外」状態を監視することによってさえも行うことはできない。代りに、センサ較正状態の間に取得されたセンサ入力値を記述する数学モデルを構築し、かかる誤りに導く可能性のあるアウトライア状態が存在するか否かを判断するためにセンサ動作中にリアルタイムにこのモデルを適用する必要がある。

【０２５５】

（２）センサ品質係数（Ｑｕａｌｉｔｙ　Ｆａｃｔｏｒ）の概要

センサ装置の較正データＡ２が収集されると、較正中に取得されたセンサアレイ素子応答の品質係数が、たとえば主成分分析（ＰＣＡ）を使用して展開される。そして、この品質係数モデルからのパラメータを、搭載センサ電子回路に存在させてもよく、リアルタイムに収集されるセンサアレイ入力に数学的に適用してもよい。そして、予測的な定性的モデルからの後続するモデル出力を使用して、その時点でのセンサ入力のセットが定量的アルゴリズムの安全な適用に対して有効であるか否かを示す品質係数が計算される。ＰＣＡの場合、品質係数を計算するために最も有用なモデル出力は、残差（ｒｅｓｉｄｕａｌ）およびレバレッジ（ｌｅｖｅｒａｇｅ）と呼ばれる。そして、品質係数計算の結果は、現入力データを、出力を生成するために定量的アルゴリズムに送出するのを回避すること、センサが使用されている制御システムに対する警告、またはセンサおよびセンサ再較正のために後に使用される他のデータの収集および格納等、いくつかのあり得る動作をトリガすることができる。

【０２５６】

（３）センサ品質係数の数学的詳細

図２９は、品質係数モデルの開発とそのリアルタイムでの実行とを示す。品質係数モデルは、アレイが、標準動作中に受けるであろう状態を表すように期待されるサンプル状態のセットに晒される較正実験中に収集されたセンサアレイデータを使用して開発される。通常、較正実験は、被分析ガス（複数可）に対する定量的予測モデルを構築するようにデータを取得するために使用されるものと同じである。かかる実験中に収集されるデータＡ２２を、Ｓと呼ぶ行列に配置することができる。

【０２５７】

【数４０】

$$S=\begin{bmatrix} s_{1,1} & s_{1,2} & \Lambda & s_{1,J} \\ s_{2,1} & s_{2,2} & \Lambda & s_{2,J} \\ M & M & M & M \\ s_{I,1} & s_{I,2} & \Lambda & s_{I,J} \end{bmatrix} \qquad (2)$$

【０２５８】

ここで、$s_{i,j}$はサンプル状態ｉにおけるセンサ素子ｊの応答である。アルゴリズム開

発プロセス（図１６）の文脈では、Ｓは通常、補正済みセンサおよび補助／エンジンデータＡ２２を含むが、較正データのさまざまな事前に補正された形態（Ａ１５、Ａ１７またはＡ２０）を含むことができる。

【０２５９】

そして、いくつかの異なるモデル化ツールを使用して、センサアレイ応答モデルＥ１を構築することができる。線形モデル化方法が一般に使用されるが、非線形方法を適用してもよい。１つの線形モデル化ツールは、主成分分析（ＰＣＡ）であり、そこでは、応答データＳは、データの変化の大部分を記述するＮＣ主成分（ＰＣ）のセットに分解される。

$$S = T \cdot P + E \quad (3)$$

ここで、Ｔは、各ＰＣに対するサンプル状態の各々の「強度（ｉｎｔｅｎｓｉｔｙ）」を含む（ｉ×ＮＣ）要素のスコア行列であり、Ｐはオリジナルのｊ個の検知素子の測定空間に関するＰＣの「定義（ｄｅｆｉｎｉｔｉｏｎ）」を含む（ＮＣ×ｊ）要素の負荷行列であり、Ｅは、ＰＣＡモデルによって説明されないＳにおける情報を含む残差行列である。ＰＣＡの場合、スコア行列Ｔおよび負荷行列Ｐは、品質係数モデルＥ２を構成する。

【０２６０】

品質係数モデルが開発されると、それを、センサデータの任意の後続するアレイにリアルタイムに適用する（Ｆ１）ことによりさまざまなモデル出力Ｆ２を生成することができる。ＰＣＡを使用して開発された品質係数モデルの場合、モデルをセンサデータアレイに適用することからもたらされる可能性のあるさまざまなあり得る出力がある。ここでは、これら出力の２つのみ、すなわちサンプル残差およびサンプルレバレッジについて説明する。

【０２６１】

センサアレイ応答の新たなサンプルから得られるセンサアレイデータの新たなセットがベクトルs_p（$=\{s_{p,1}\ s_{p,2}\cdots s_{p,j}\}$）によって示される場合、ＰＣＡ品質係数モデルの適用には、新たなデータベクトル（s_p）とのＰＣＡモデル負荷量（Ｐ）の行列乗算を通してデータ（t_p）のこの新たなセットのＰＣＡスコアを計算することが含まれる。

$$t_p = P \cdot s_p' \quad (4)$$

【０２６２】

この時点で、新たなセンサアレイ応答のモデル推定値（$s_{p,est}$）を以下のように計算することができる。

$$s_{p,est} = t_p \cdot P \quad (5)$$

新たなサンプルの残差（ＲＥＳ）は、実センサアレイ応答ベクトルの要素とモデル推定センサアレイ応答ベクトルとの間の差の二乗和である。

$$RES = (s_p - s_{p,est}) \times (s_p - s_{p,est})' \quad (6)$$

この統計値は、ＰＣＡ品質係数モデルが新たなサンプルベクトルs_pにおいてデータを説明する程度を記述する。

【０２６３】

新たなサンプルのレベレッジ（ＬＥＶ）は、単に、新たなサンプルのスコアベクトル（t_p）の大きさであり、スコアベクトルのＮＣ要素の各々は、その主成分によって説明される情報の量によって重み付けされる。

$$LEV = (1/i) + t_p' \cdot (T' \cdot T)^{-1} \cdot t_p \quad (7)$$

ここで、Ｉはモデルを開発するために使用されたサンプルの数である。この統計値は、新たなサンプルがＰＣＡモデルに適用されるとそのＰＣＡモデルの空間内でいかに極端であるかを記述する。

【０２６４】

新たなサンプルのモデル出力Ｆ２（たとえば残差およびレベレッジ）が得られると、単一品質係数Ｆ４を提供するためにそれらを結合することができる多くの方法がある。たとえば、これら統計値の各々を、較正データセットに対するこれらの統計値の基準値、すなわちRES_{ref}およびLEV_{ref}によって除算することにより残差率（ＲＲ）および

レバレッジ率（ＬＲ）を得ることができる。

$$RR=RES/[trace((S-T\cdot P)\cdot(S-T\cdot P)')/i]=RES/RES_{ref} \quad (8)$$

$$LR=LEV/(1+NC/i)=LEV/LEV_{ref} \quad (9)$$

【０２６５】

ＲＲまたはＬＲの値が１よりはるかに大きい場合は、それは、新たなサンプルデータベクトルのパターンが、較正実験中に観測されたデータパターンのいずれとも厳密に一致しないことを示す。したがって、新たなデータは、較正データを使用して開発された定量的ガス濃度予測アルゴリズムに適用されると誤った結果をもたらす可能性がある。基準値は、モデル較正中に取得された平均残差およびレバレッジであってもよく、

$$RES_{ref}=RES_{avg} \quad (10)$$

$$LEV_{ref}=LEV_{avg} \quad (11)$$

または本技術分野において既知であるパラメータに対する特定の信頼限界（たとえば９５％信頼限界）に関連する他の統計的に確定された他の値であってもよい。

$$RES_{ref}=RES_{95\%} \quad (12)$$

$$LEV_{ref}=LEV_{95\%} \quad (13)$$

【０２６６】

ＲＲおよびＬＲを、用途およびそれらがいかに使用されるかに応じて、多くの異なる方法で結合して単一品質係数にすることができる。たとえば、品質係数は、単に、ＲＲおよびＬＲの和、ＲＲおよびＬＲの重み付き和、またはＲＲおよびＬＲの和からＲＲおよびＬＲの小数部の積を引いたものであってもよい。

【０２６７】

データ処理ハードウェアにおいてモデル情報を格納し大きいデータアレイの処理を可能にするために大量の資源が利用可能でない可能性のあるセンサ装置の用途の場合、品質係数モデルＥ２を、最少量のデータ記憶空間を使用し最小限のオンラインデータ処理ステップに導く形態に圧縮することが重要である。ＰＣＡを使用して構築された品質係数モデルの場合、完全なモデルは、（ｉ×ＮＣ）スコア行列Ｔおよび（ＮＣ×ｊ）負荷行列Ｐからもたらされる（ｉ・ＮＣ）＋（ｊ・ＮＣ）パラメータの合計を含む。モデル（式４）のオンライン適用を可能にするために完全な負荷行列Ｐが必要であるが、上述したようなオンライン適用に対し完全なスコア行列Ｔは必要ではない。スコア行列を、二乗和スコア行列t^2に圧縮することができ、それは、ＮＣ主成分の各々に対しスコアの二乗和を含む。

t^2＝（Ｔ’／Ｔ）の対角要素　（１０）

このモデルスコアの簡約化表現は、依然として式７の変更形式を介してサンプルレバレッジのオンライン計算を可能とする。

$$LEV=(1/i)+t_p'\cdot(diag(t^2))^{-1}\cdot t_p \quad (11)$$

ベクトルt^2は、Ｔ行列がＮＣ・ｉパラメータを含む場合、ＮＣパラメータのみを含む。較正データセットが１０００個の観測値を有し（ｉ＝１０００）、主成分の数が４である典型的な場合、格納されなければならないパラメータの数は４０００から４に減少する。

【０２６８】

さらに、ＲＲ（式８）を計算するために使用される較正データの基準サンプル残差（RES_{ref}）は、一旦モデルが開発されると変化しない。したがって、それを、計算し、他の圧縮モデルパラメータとともに装置データ処理ハードウェアに格納し、式８におけるように適用することができる。この方式により、新たなサンプルアレイ各々に対しＲＲを計算するために必要なオンラインデータ処理の複雑性が大幅に低減する。

【０２６９】

（４）品質係数における変形

上述した品質係数の変形を使用してもよい。たとえば、ＰＣＡ以外の応答モデル化方法を使用して、線形判別分析（Ｌｉｎｅａｒ　Ｄｉｓｃｒｉｍｉｎａｎｔ　Ａｎａｌｙｓｉｓ）（ＬＤＡ）等の品質係数モデルを生成してもよい。センサアレイ入力が各々、定量的ガス濃度予測アルゴリズムに対するそれらの回帰係数の大きさによって、または定量的ア

ルゴリズムにおけるそれらの重要性の先の知識に従って重み付けされる、重み付き品質係数モデルを構築してもよい。モデル出力Ｆ２に対する異なる数学的操作を使用して品質係数を計算してもよい。単一センサ装置に対していくつかの品質係数モデルを使用してもよく、その場合、各々は、異なるタイプのアウトライア状態を監視するように設計される。

【０２７０】

（５）品質係数の使用

（ａ）危険な予測の拒否

品質係数を使用して、現オンラインセンサアレイ応答が、定量的アルゴリズム開発で使用された較正データにおいて観測されたセンサアレイ応答の範囲内にないために、定量的アルゴリズムＡ２５からのガス濃度出力Ｃ７が疑わしいか否かを評価することができる。図３０は、この品質係数の使用を例示する。この場合、品質係数モデルを構築するために使用された較正データＡ２２は、定量的アルゴリズムを構築するために使用されたデータと同じであることが重要である。オンラインで取得された品質係数Ｆ４がアウトライア状態を示す場合、定量的アルゴリズムを実行しガス濃度を報告することを回避する命令をデータプロセッサに送信することができる。アウトライア状態を明らかにする品質係数値の範囲を確定するためにいくつかの基準を使用することができる。たとえば、ＰＣＡ品質係数モデルの場合、較正データを使用して取得されたＲＲまたはＬＲに対する９５％信頼限界を確定し、これら限界外にあるＲＲまたはＬＲを生成する任意のオンラインデータに対する警告を設定することができる。

【０２７１】

危険な予測を検出する品質係数の有用性の一例を図３０Ａに示す。この場合、NO_x濃度を予測する定量的アルゴリズムは、８つの異なる検知素子を使用して開発された。品質係数モデルは、ＰＣＡモデル化方法を使用して、８つの検知素子から取得された正確に同じデータを使用して構築された。図３０Ａは２つの曲線を示し、１つは、定量的モデルによって予測されたNO_x濃度と既知の濃度との間の絶対差を示し、１つは、同じ期間中における品質係数の値を示す。この場合、品質係数は、各データ点に対して取得された残差率（ＲＲ）とレベレッジ率（ＬＲ）との和として定義される。なお、品質係数は、NO_x予測誤差が増大するのと正確に同時に増大することに留意されたい。現実の適用では、実際のNO_x予測誤差を知るという利益はない。その結果、この例は、品質係数がリアルタイムでのエンジン適用中に危険な定量的予測に対する非常に有用な警告を提供することができることを示す。この特定の例では、品質係数における閾値を、品質係数がこの閾値を越えるすべてのデータ点が警告をもたらし、NO_x濃度出力を生成しないように定義することができる。

【０２７２】

（ｂ）予測濃度に対する許容限界の計算

品質係数が、センサ応答がアウトライア状態にある程度の連続した測定値を提供し、この程度が定量的モデルからのガス濃度出力Ｃ７における誤差に影響を与えるため、品質係数を使用して、ガス濃度出力に対する許容限界を計算することができる。図３１は、このような品質係数の使用を例示する。この場合、品質係数モデルを構築するために使用された較正データＡ２２は、定量的アルゴリズムを構築するために使用されたデータと同じであることが重要である。品質係数を、定量的アルゴリズムＡ２５からのデータ、アルゴリズムＡ２２を構築するために使用された較正データ、または許容限界を計算するための他の従来の知識とともに使用することができる。たとえば、アルゴリズムを構築するために使用された分析器較正データの雑音が既知である場合、許容限界を、この雑音値を品質係数のスケーリングされた値によって乗算した値として計算することができる。

【０２７３】

（ｃ）いくつかのアルゴリズムからの複合予測濃度の計算

いくつかの異なる定量的アルゴリズムＡ２５が開発される場合、これらアルゴリズムの各々に対応する品質係数を、それらの定量的ガス濃度予測とともに使用することにより、ガス濃度の複合予測値を提供することができる。図３２は、このような品質係数の使用を

例示する。この適用では、各定量的アルゴリズムに対し、品質係数モデルを構築するために使用された較正データＡ２２は、アルゴリズムを構築するために使用されたデータと同じであることが重要である。この適用では、複合ガス濃度Ｃ７，ｃｏｍｐは、異なる定量的アルゴリズムから取得された濃度の重み付き平均であってもよく、その場合、各アルゴリズムに対する重みは、アルゴリズムの対応する品質係数に比例する。定量的アルゴリズムの予測の改善により品質係数が増大する場合、重みは品質係数に正比例することができる。定量的アルゴリズムの予測の改善により品質係数が低下する場合、重みは品質係数に反比例することができる。

【０２７４】

（ｄ）補正動作のトリガ

センサ装置およびアルゴリズムに対する特定の障害モード状態に対して影響を受けやすい専用の品質係数モデルを開発することができる。その結果、品質係数を使用して、リアルタイム動作中にかかる障害モードを検出することができる。図３３は、このような品質係数の使用を例示する。この適用では、品質係数モデルを構築するために使用された較正データＡ２２は、定量的アルゴリズムを構築するために使用されたデータと同じであり、モデルが特定の状態に対して影響を受けやすいように開発されることが必要である。品質係数が一定の所定範囲内にある時、所定の遅延時間の後に補正動作がトリガされる。この補正動作は、センサ装置自体における物理的手続き、装置で使用されているアルゴリズム（複数可）の変更、または両方を含んでもよい。

【０２７５】

この品質係数の使用は、センサ応答の緩やかなドリフトにより定量的予測性能が時間の経過によって着実に劣化する状況において特に有用である。かかる劣化は、センサの経年変化、または時間の経過によりセンサ表面が徐々に汚れること等、いくつかの原因から発生する可能性がある。かかる場合、品質係数によってトリガすることができる補正動作にはいくつかの例がある。一例では、品質係数を使用して、センサ装置に対する参照手続きをトリガすることができ、その場合、アレイの温度は一時的に上昇し、ラムダ信号が測定され、センサデータに対するスケーリング（前処理）パラメータが調整される。別の例では、品質係数を使用して、サイクル的なドリフト補正方法または他のドリフト補正方法で使用されるドリフト補正係数を更新するための最適な時刻を確定することができる。

【０２７６】

センサヒータの障害、導線の障害、１つもしくはそれ以上の検知要素の障害等、センサ装置における他の障害モードを検出するために、特定の品質係数モデルを開発することも可能である。これらの場合、品質係数を使用して、センサに対する警告、既存のアルゴリズムの修正、または障害が発生した検知素子（複数可）に依存しない新たなアルゴリズムの選択をトリガすることができる。１つの特定の例（図３３Ａおよび図３３Ｂ）では、品質係数を使用して、センサアレイの１２の検知素子のうちの１つの障害が検出される。時点７３５におけるセンサ素子のうちの１つの障害は、予測NO_x濃度の大きいバイアスに対応する（図３３Ａ）。この例で使用される品質係数モデルは、ベースラインオフセットまたはドリフトに対して補正されていないセンサ素子応答のＰＣＡモデルであり、品質係数は、残差率（ＲＲ）およびレバレッジ率（ＬＲ）の和として定義された。その結果、品質係数は、検知素子のいずれかの応答の大きい絶対変化に対して影響を受けやすく、大きい増加の形態で検知素子の障害を明確に検知する（図３３Ｂを参照）。

【０２７７】

（ｅ）リアルタイムアルゴリズム選択の促進

いくつかの異なる定量的アルゴリズムＡ２５が開発される場合、これらアルゴリズムの各々に対応するリアルタイム品質係数を使用して、最も適当な定量的アルゴリズムを選択することができる。図３４は、このような品質係数の使用を例示する。この適用の場合、各定量的アルゴリズムに対し、品質係数モードを構築するために使用された較正データＡ２２は、アルゴリズムを構築するために使用されたデータと同じであることが重要である。リアルタイム動作中、異なる品質係数モデルおよび現オンラインデータＣ５を使用して

、異なる定量的アルゴリズムＡ２５に対応する異なる品質係数Ｆ４が生成される。そして、現データＣ５に適用する最も適当なアルゴリズムを選択するためにこれら品質係数が比較される。たとえば、リアルタイム動作中の各時点において、対応する品質係数が最も深刻でないアウトライア状態を示すアルゴリズムを選択することができる。

【０２７８】

図３４Ａおよび図３４Ｂは、リアルタイムアルゴリズム選択を可能にするためにいかにアルゴリズム特定の品質係数を使用することができるかを示す。この例では、２つの異なるアルゴリズムが開発されており、それらの各々に、同じ較正データを使用して構築された品質係数モデルが関連付けられている。両アルゴリズムは同様の較正モデル当てはめを有するが、オンラインで適用される場合に、一方が明らかに他方より適切に実行する（図３４Ａ）。これらアルゴリズムの各々に対応する品質係数を図３４Ｂに示す。そこでは、各場合の品質係数は、残差率（ＲＲ）とレベレッジ率（ＬＲ）の和として定義されている。アルゴリズム１の品質係数が常にアルゴリズム２より低いことが明らかであり、これは、アルゴリズム１が現データに使用されるために最も適当であることを示唆する。これは、図３４ＡのNO_x予測結果によって裏づけられる。

【０２７９】

当業者には、本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明の化学センサおよび化学センサアレイを使用し、かつこのシステムおよび方法の構成で、多成分ガス系におけるNO_x、炭化水素、一酸化炭素および酸素を含むいくつかのガスを検知し分析する、コンピュータ実装システムおよび方法において、さまざまな変更および変形を行うことができる、ということが明らかとなろう。その実施例を先に提供した。

【０２８０】

本発明の他の実施形態は、本明細書に開示された本発明の仕様および実施を考慮することで当業者には明らかとなろう。仕様および実施例は、単に例示的なものとして考慮されるように意図されており、本発明の真の範囲および精神は以下の特許請求の範囲によって示される。

【図面の簡単な説明】

【０２８１】

【図１】本発明のシステムを示す概略図であり、本システムは、化学センサアレイ、検出アレイおよび分析装置を含む。

【図２】図１に示すシステムのセンサアレイ概念を示す。

【図３】図１に示すシステムの化学センサアレイの１６個のブランクウェルを形成する、誘電体被覆層が被せられたくし型電極のパターンの概略図である。

【図４Ａ】図１に示すシステムの化学センサアレイの測定のためにアレイチップを用意する際に使用される電極パターンを示す。

【図４Ｂ】図１に示すシステムの化学センサアレイの測定のためにアレイチップを用意する際に使用される誘電体パターンを示す。

【図４Ｃ】図１に示すシステムの化学センサアレイの測定のためにアレイチップを用意する際に使用されるセンサ材料パターンを示す。

【図５】線形抵抗率測定手法を示す電気回路図である。

【図６】タイミング技法を使用して未知の抵抗の対数測定値を生成する測定手法を示す電気回路図である。

【図７】Ｒｍのダイナミックレンジの関数としてτに正規化される、図６に示す電気回路のタイミング特性を示すグラフであり、測定の総時間（ｔ）を提供する。

【図８】Ｒｍのダイナミックレンジの関数としてτに正規化される、図６に示す電気回路タイミング特性を示すグラフであり、測定の時間差（△ｔ）を提供する。

【図９】図６に示す電気回路の、カウントでのτ測定値の精度の関数として、パーセントでの分解能を示すグラフである。

【図１０】本発明による、かつ図１に示すシステムの検出回路において使用されるアナログ対数式測定の電気回路図である。

【図１１】本発明による、かつ図１に示すシステムの検出回路において使用される、タイミング式線形抵抗測定の電気回路図である。
【図１２】本発明による、かつ図１に示すシステムの検出回路において使用されるタイミング式対数測定の電気回路図である。
【図１３】本発明による、かつ図１に示すシステムの検出回路において使用される複合センサ構成の電気回路図である。
【図１４】図１１に示すシステムの電気回路に対する追加の能力に基づきかつ追加の能力を付加する、本発明による拡張電気回路図である。
【図１５】図１に示すシステムの分析装置で使用される計算エンティティを示す概略図である。
【図１６】本発明のオフライン環境でのアルゴリズム開発プロセスを示すフローチャートである。
【図１７Ａ】ガソリン直接噴射（ＧＤＩ）エンジンにおける排気ガス濃度の循環的性質を示すグラフである。
【図１７Ｂ】ＧＤＩエンジンにおけるセンサ応答に対する適応的オフセットおよびスパン補正方法の実行を示すグラフである。
【図１７Ｃ】本発明の補正方法の実行とともに、適応的オフセットおよびスパン補正方法において使用される係数回帰モデルの開発のためのオフラインプロセスを示すフローチャートである。
【図１８】本発明で使用することができる典型的なニューラルネットワークモデル実行方式を示すチャートである。
【図１９】本発明のオフラインアルゴリズム選択プロセスを示すフローチャートである。
【図２０】本発明のアルゴリズムのオンライン実行を示すフローチャートである。
【図２１】単一検知素子に対する（上）かつ検知素子のアレイに対する（下）アルゴリズム実行方式を示す大幅に簡略化した図である。
【図２２】テストデータセットに対する、未補正センサ素子応答および対応するNO_x濃度の比較を示すグラフである。
【図２３】テストセットデータに対する、センサ予測濃度対測定されたNO_x濃度と、未補正センサ素子応答から開発されたNO_x較正モデルを使用する線形回帰当てはめを示すグラフである。
【図２３Ｂ】テストセットデータに対する、ゼロ化センサ応答対データ点数を示すグラフである。
【図２４】ベースラインゼロ化較正データと比較される、較正データに対して確定された理想的な適応的オフセット補正係数およびスパン補正係数を示すグラフである。
【図２５】理想的な適応的オフセット補正係数およびスパン補正係数を使用して補正済みセンサ素子較正データに対し線形回帰を使用して構築された予測NO_x回帰モデルの当てはめを示すグラフである。
【図２６】実施例における検知素子に対するオフセット補正係数およびスパン補正係数のための係数回帰モデルの当てはめを示すグラフを提供する。
【図２７】図２６（下）に示す補正係数モデルから推定される補正係数を使用する、適応的補正前（上）および適応的補正後（下）のテストセットデータにおけるセンサ素子応答の比較を示すグラフである。
【図２８Ａ】補正済み較正データを使用して構築される予測NO_x回帰モデルに対して未補正テストセットデータを適用する結果を示すグラフである。
【図２８Ｂ】補正済み較正データを使用して構築される予測NO_x回帰モデルに対して補正済みテストセットデータを適用する結果を示すグラフである。
【図２９】オンライン環境における適用とともに、オフライン環境における品質係数モデルのための開発プロセスを示すフローチャートである。
【図３０】センサ装置からの危険なガス濃度予測の拒否にし品質係数を使用することを示すフローチャートである。

【図３０Ａ】品質係数および絶対NO_x誤差を示すグラフである。
【図３１】センサ装置からの予測濃度（複数可）に対する許容限界の計算のために品質係数を使用することを示すフローチャートである。
【図３２】２つ以上のアルゴリズムからの複合予測ガス濃度の計算のために品質係数を使用することを示すフローチャートである。
【図３３】センサ装置自体および／またはガス濃度を予測するために使用されるアルゴリズムに対する補正動作をトリガするために品質係数を使用することを示すフローチャートである。
【図３４】リアルタイムアルゴリズム選択を容易にするために品質係数を使用することを示すフローチャートである。
【図３５】機能しているリアルタイムアルゴリズムの方式全体を示すフローチャートである。
【図３６】温度と抵抗との間の所定の時不変関係を使用する温度補正技法を示すフローチャートである。
【図３７】温度と抵抗との間の適応的に計算される時変関係を使用する温度補正技法を示すフローチャートである。
【図３８Ａ】１２のアレイにおける１つのセンサ素子が誤動作したと診断するために残差率（ＲＲ）品質係数と個々のセンサ素子からのそれに対する寄与とを適用する分析を示すグラフであり、２つのエンジン内テスト中の残差率（ＲＲ）品質係数のグラフである。
【図３８Ｂ】１２のアレイにおける１つのセンサ素子が誤動作したと診断するために残差率（ＲＲ）品質係数と個々のセンサ素子からのそれに対する寄与とを適用する分析を示すグラフであり、時点１４９５における第１エンジン内テスト中の残差に対する寄与の棒グラフである。
【図３８Ｃ】１２のアレイにおける１つのセンサ素子が誤動作したと診断するために残差率（ＲＲ）品質係数と個々のセンサ素子からのそれに対する寄与とを適用する分析を示すグラフであり、時点２７３６における第２エンジン内テスト中の残差に対する寄与の棒グラフである。
【図３８Ｄ】１２のアレイにおける１つのセンサ素子が誤動作したと診断するために残差率（ＲＲ）品質係数と個々のセンサ素子からのそれに対する寄与とを適用する分析を示すグラフであり、時点５９４１における第２エンジン内テスト中の残差に対する寄与の棒グラフである。
【図３８Ｅ】１２のアレイにおける１つのセンサ素子が誤動作したと診断するために残差率（ＲＲ）品質係数と個々のセンサ素子からのそれに対する寄与とを適用する分析を示すグラフであり、２つのエンジン内テスト中の３つのセンサ素子に対する抵抗のグラフである。
【図３９】アルゴリズムの濃度計算モデルを示すフローチャートである。

【図１】

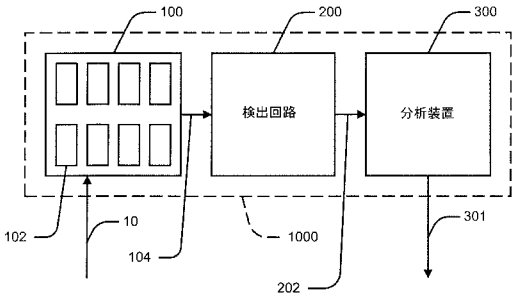


図 1

【図２】

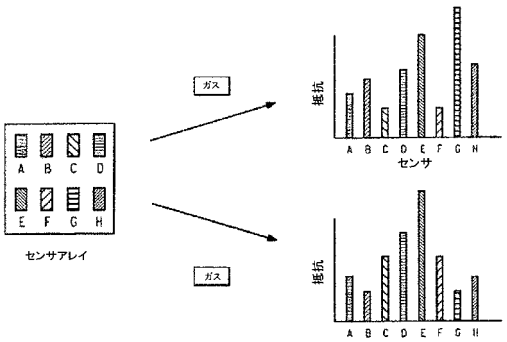


図 2

【図３】

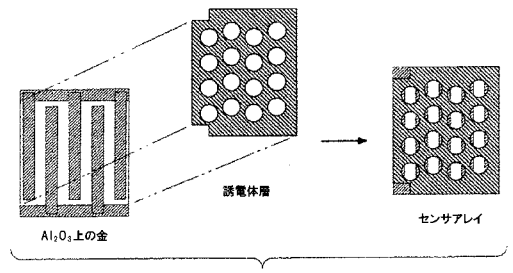


図 3

【図４Ａ】

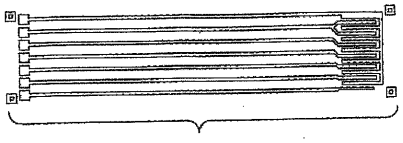


Fig. 4A

【図４Ｂ】

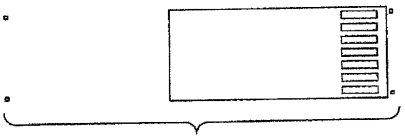


Fig. 4B

【図４Ｃ】

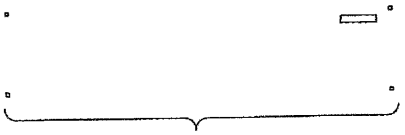


Fig. 4C

【図５】

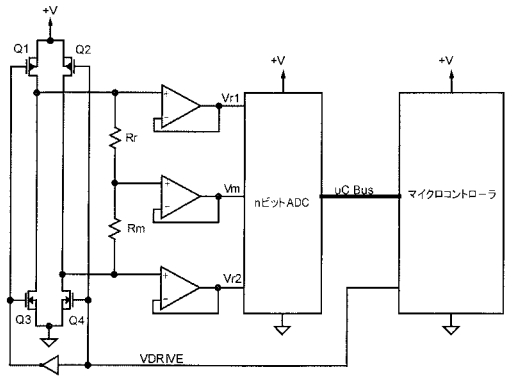


図５

【図６】

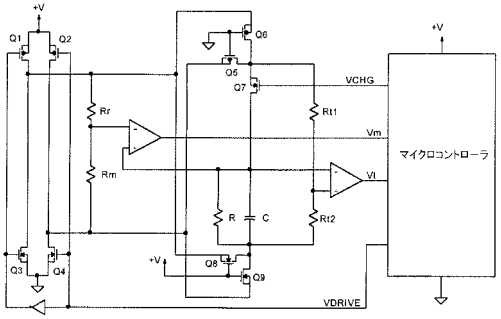
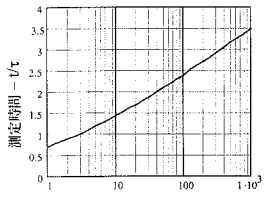


図６

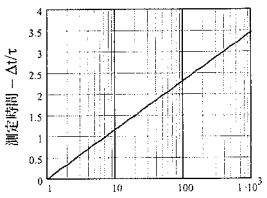
【図７】



ダイナミックレンジ – Rmax/Rmin

図７

【図８】



ダイナミックレンジ – Rmax/Rmin

図８

【図９】

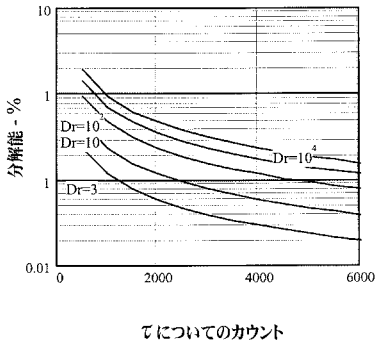


図9

【図１０】

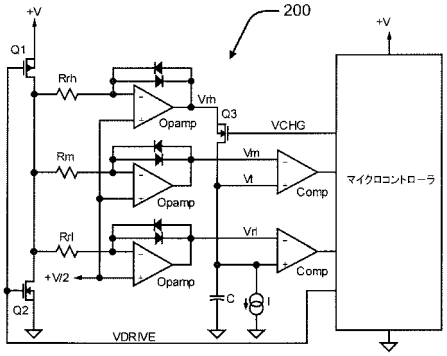


図10

【図１１】

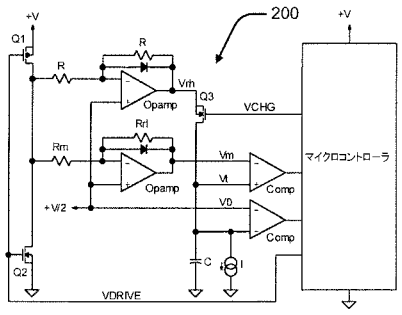


図11

【図１２】

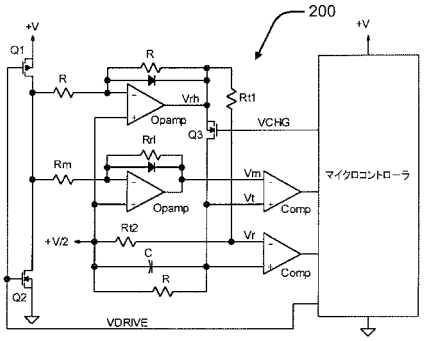


図12

【図１３】

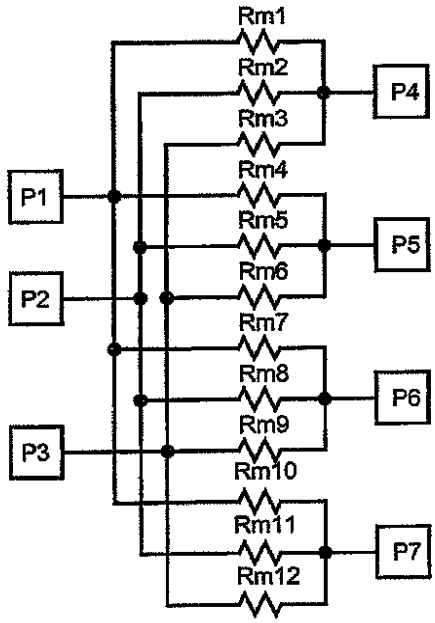


Fig. 13

【図１４】

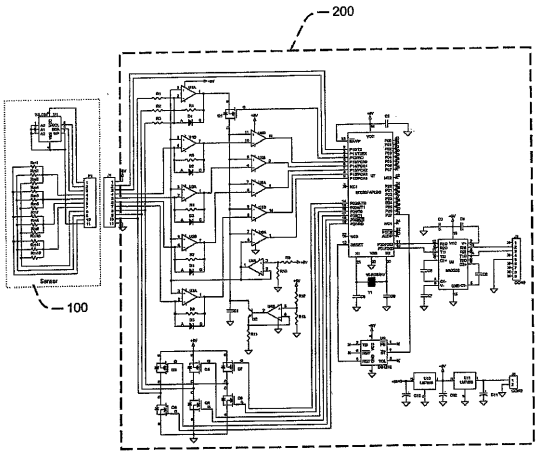


Fig. 14

【図１５】

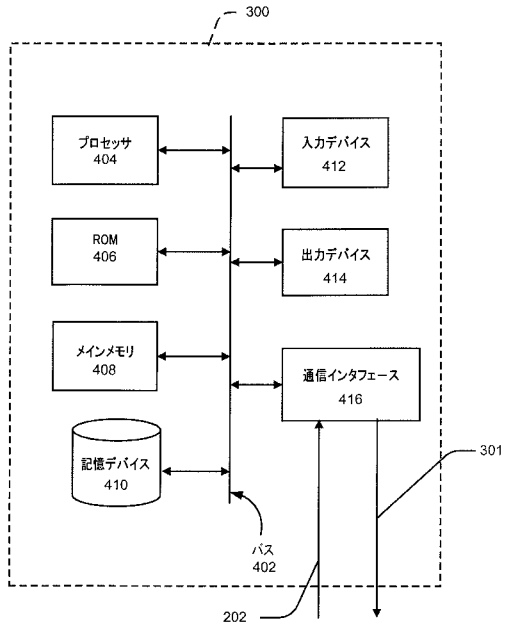
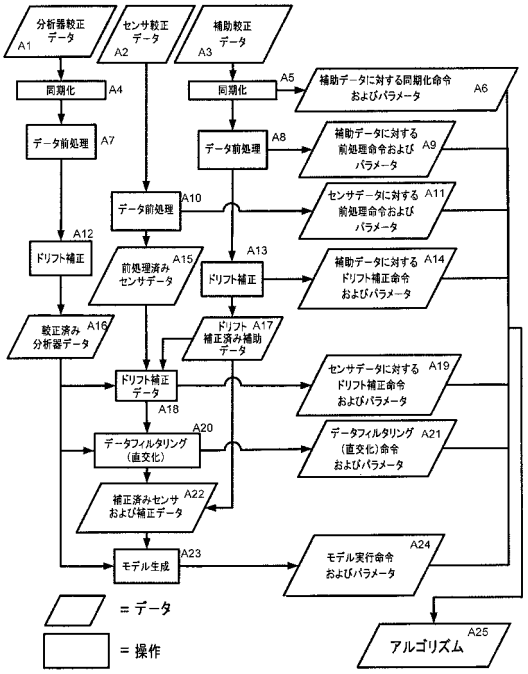


図15

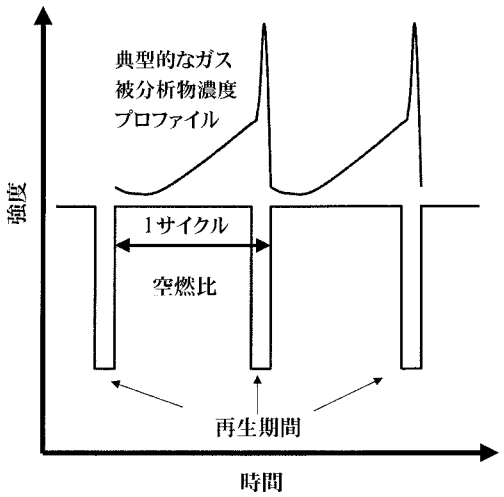
【図１６】

図16



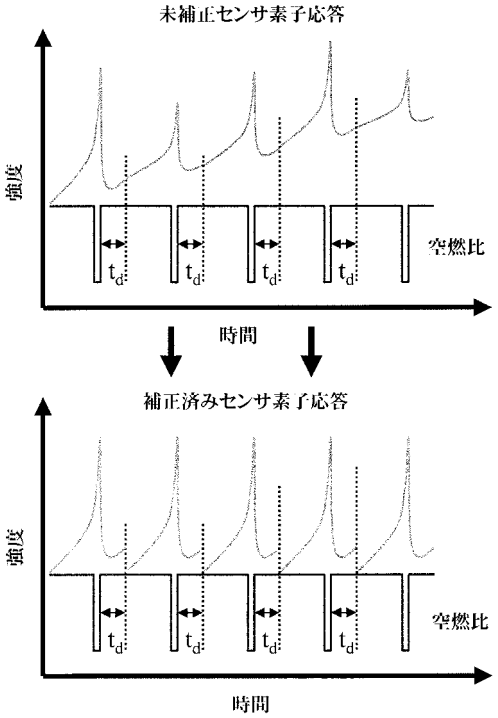
【図１７Ａ】

図17A



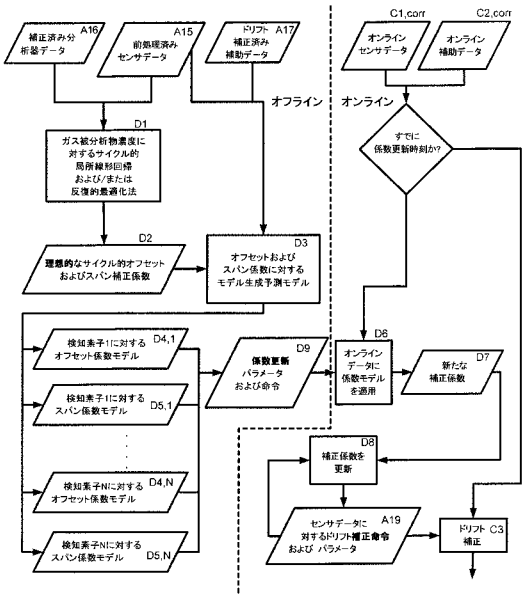
【図１７Ｂ】

図17B



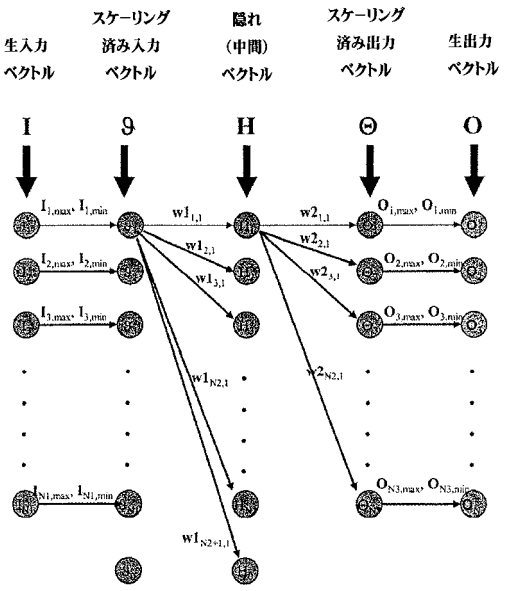
【図１７Ｃ】

図17C



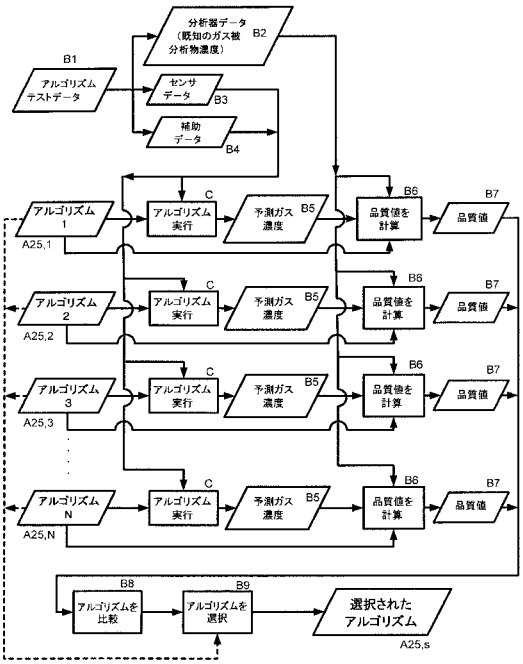
【図１８】

図18



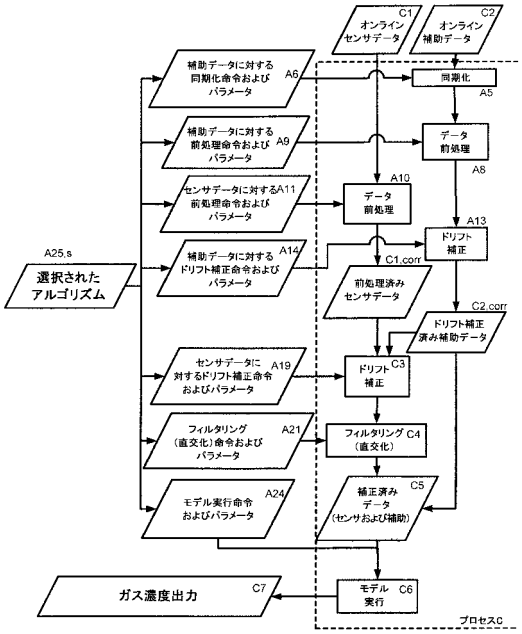
【図１９】

図19



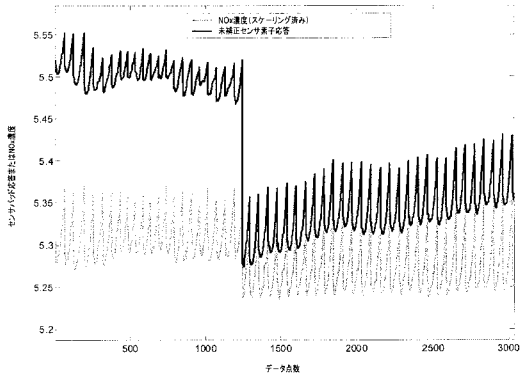
【図２０】

図20



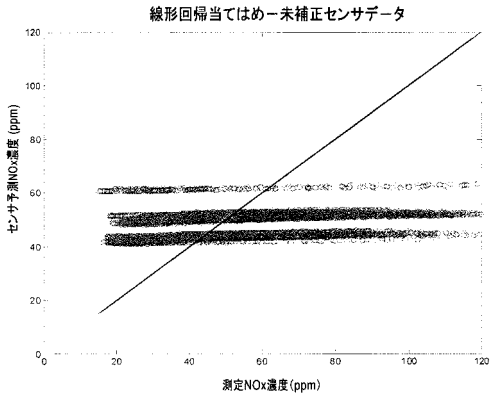
【図２２】

図22



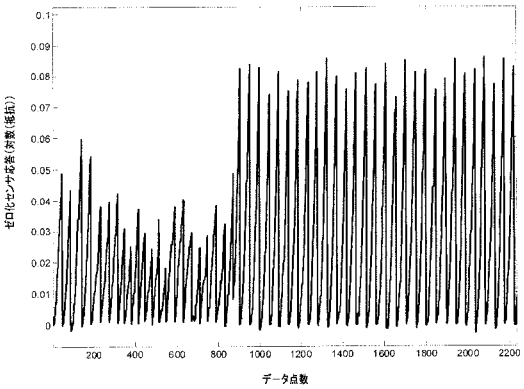
【図２３】

図23



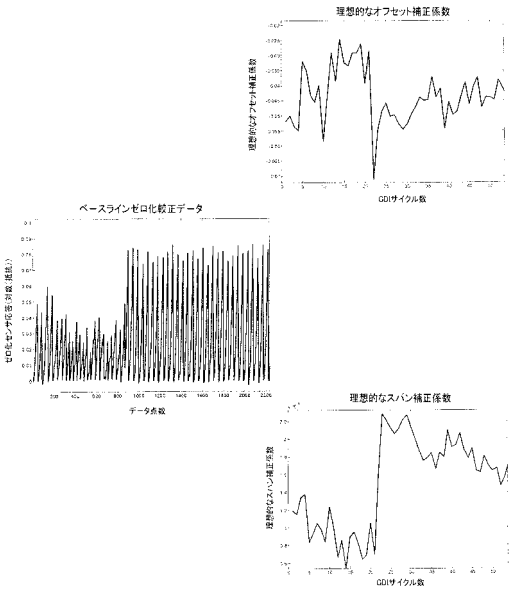
【図２３Ｂ】

図23B



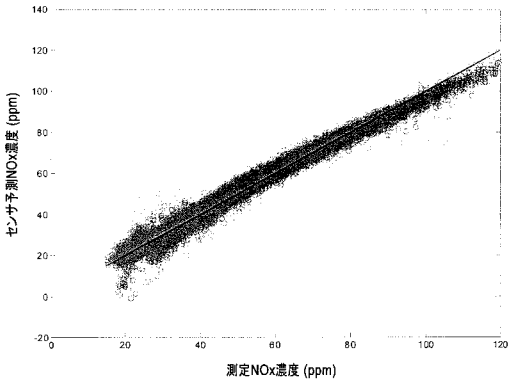
【図２４】

図24



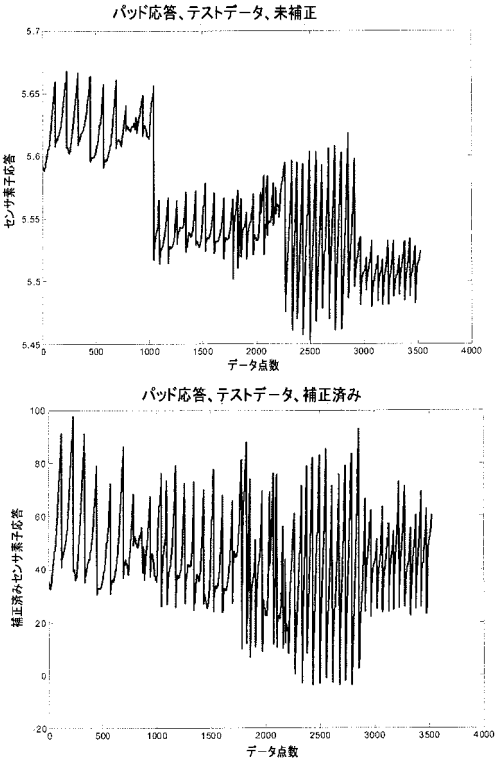
【図２５】

図25



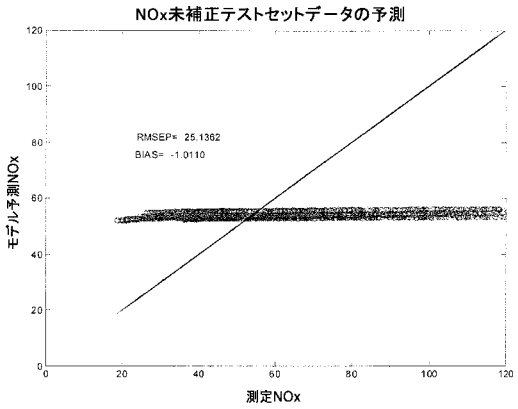
【図２７】

図27



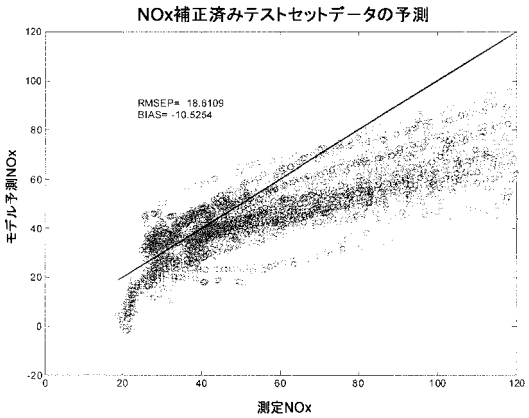
【図２８Ａ】

図28A



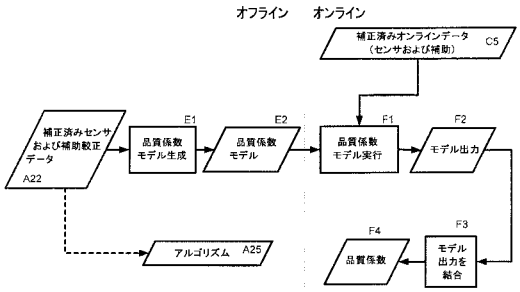
【図２８Ｂ】

図28B



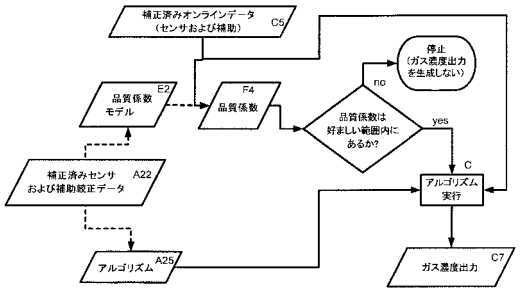
【図２９】

図29



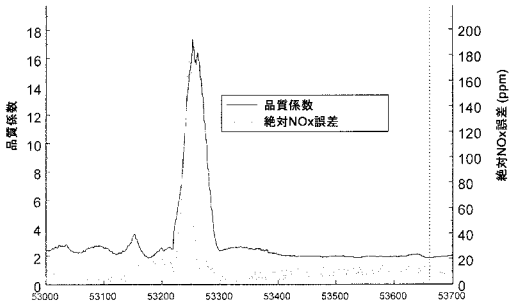
【図３０】

図30



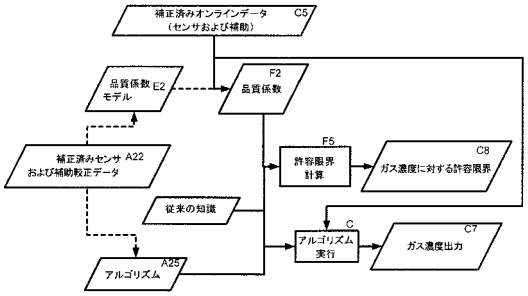
【図３０Ａ】

図 30A



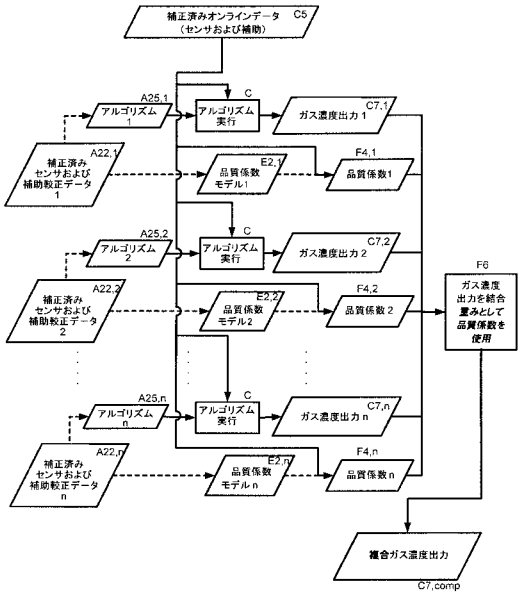
【図３１】

図 31



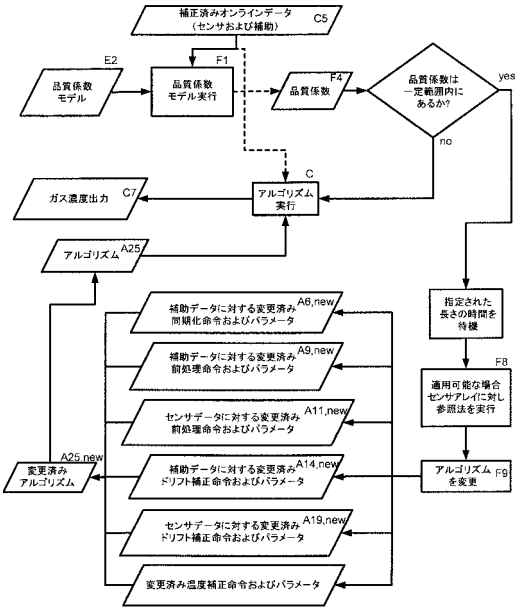
【図３２】

図 32



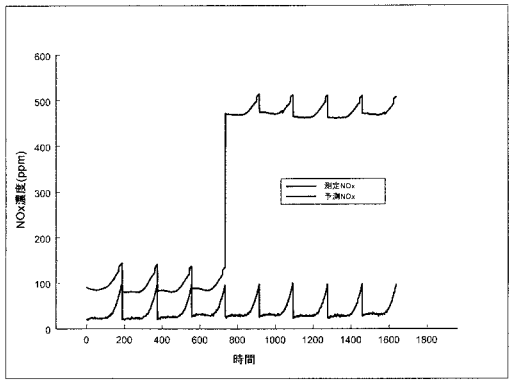
【図３３】

図 33



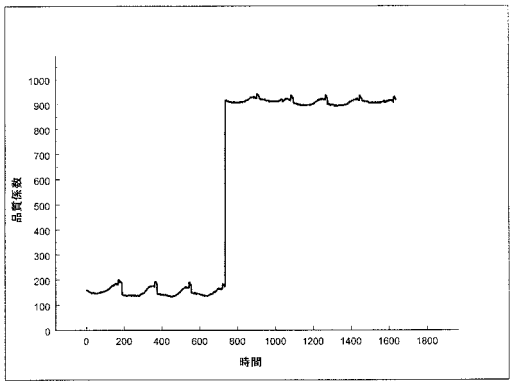
【図３３Ａ】

図 33A



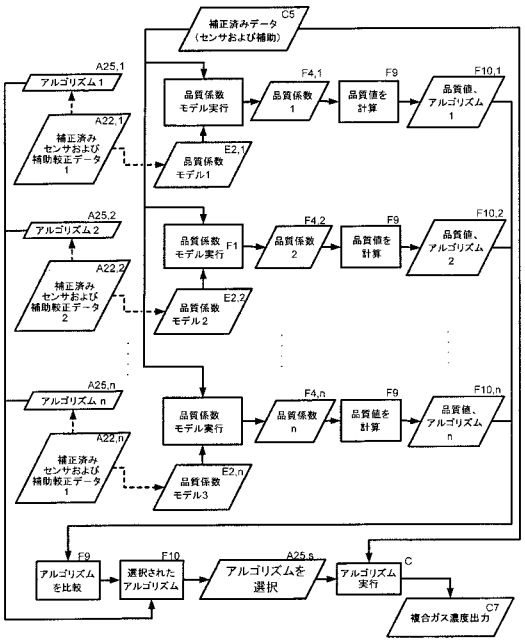
【図３３Ｂ】

図 33B



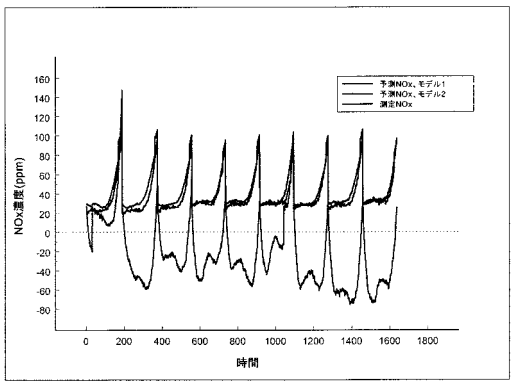
【図３４】

図 34



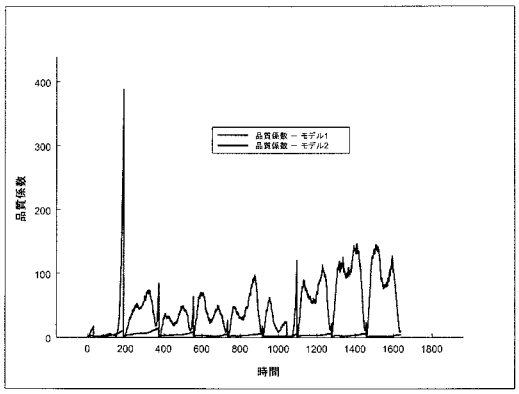
【図３４Ａ】

図 34A



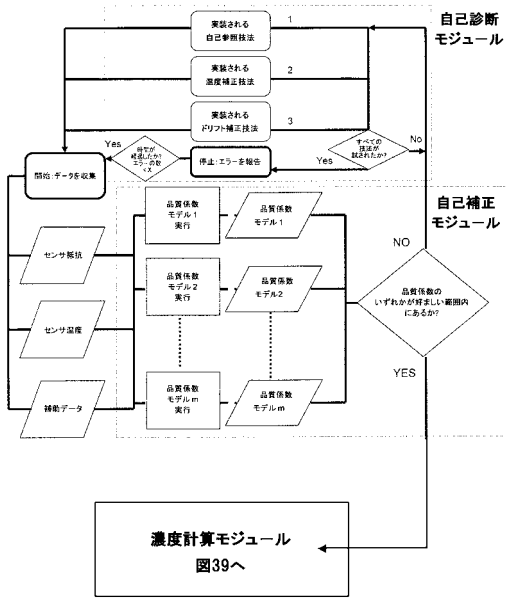
【図３４Ｂ】

図 34B



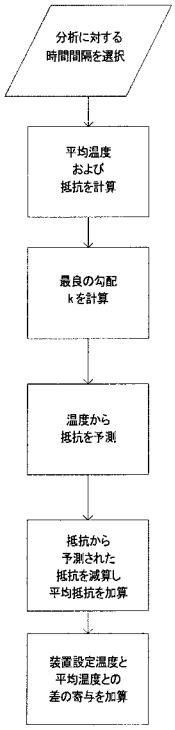
【図３５】

図 35



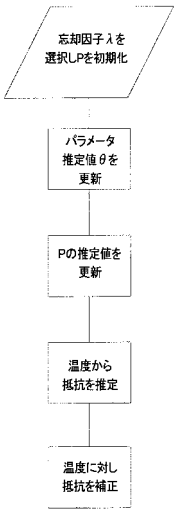
【図３６】

図 36



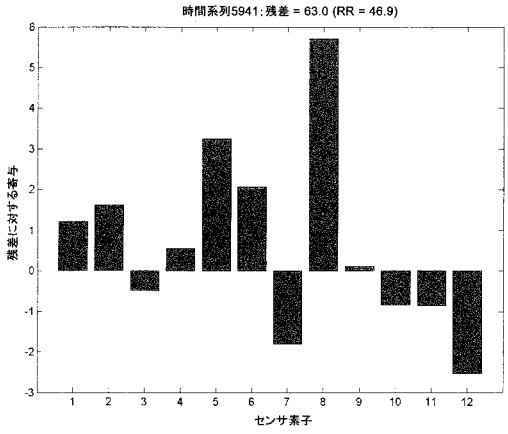
【図３７】

図 37



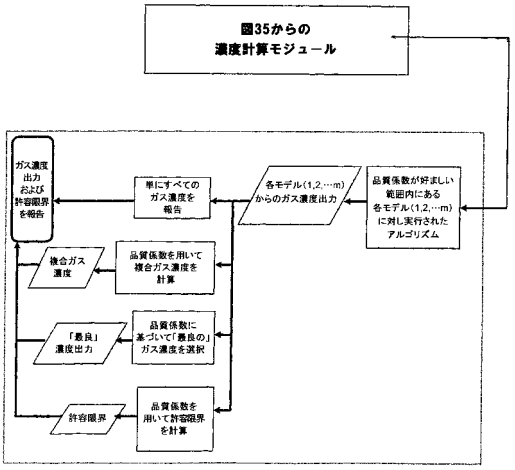
【図３８Ｄ】

図 38D



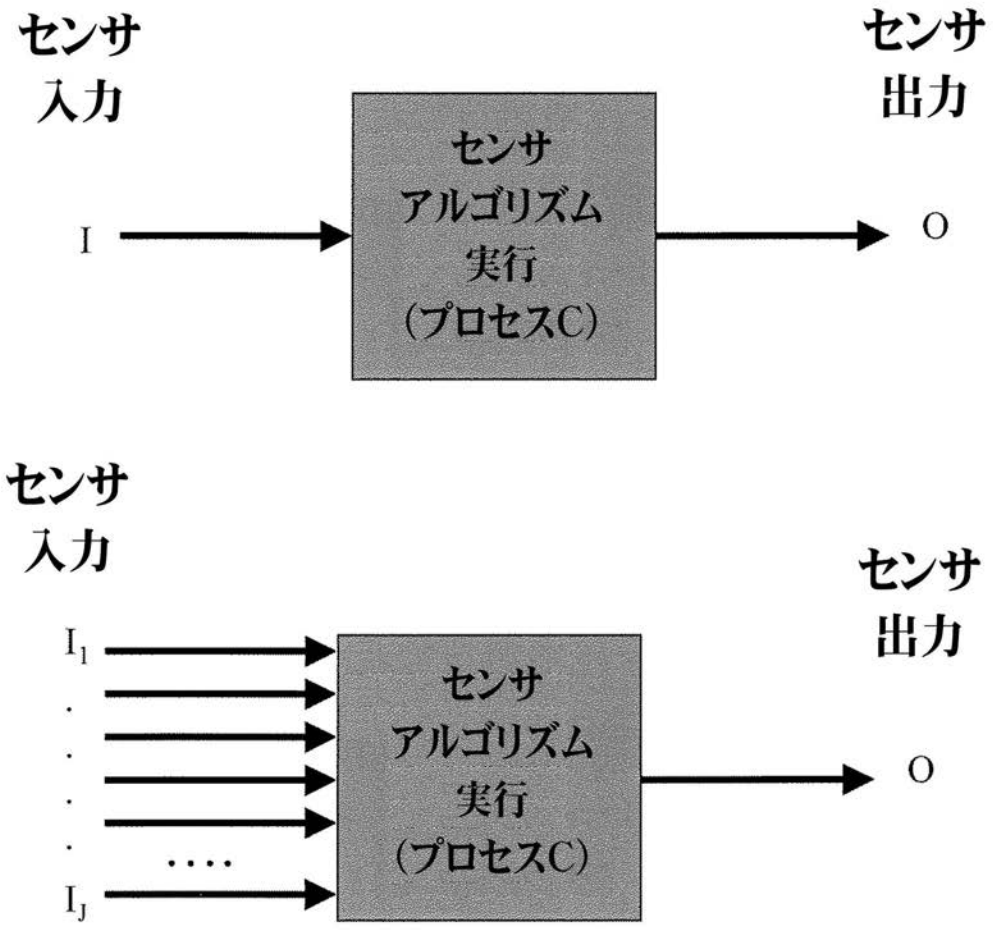
【図３９】

図 39



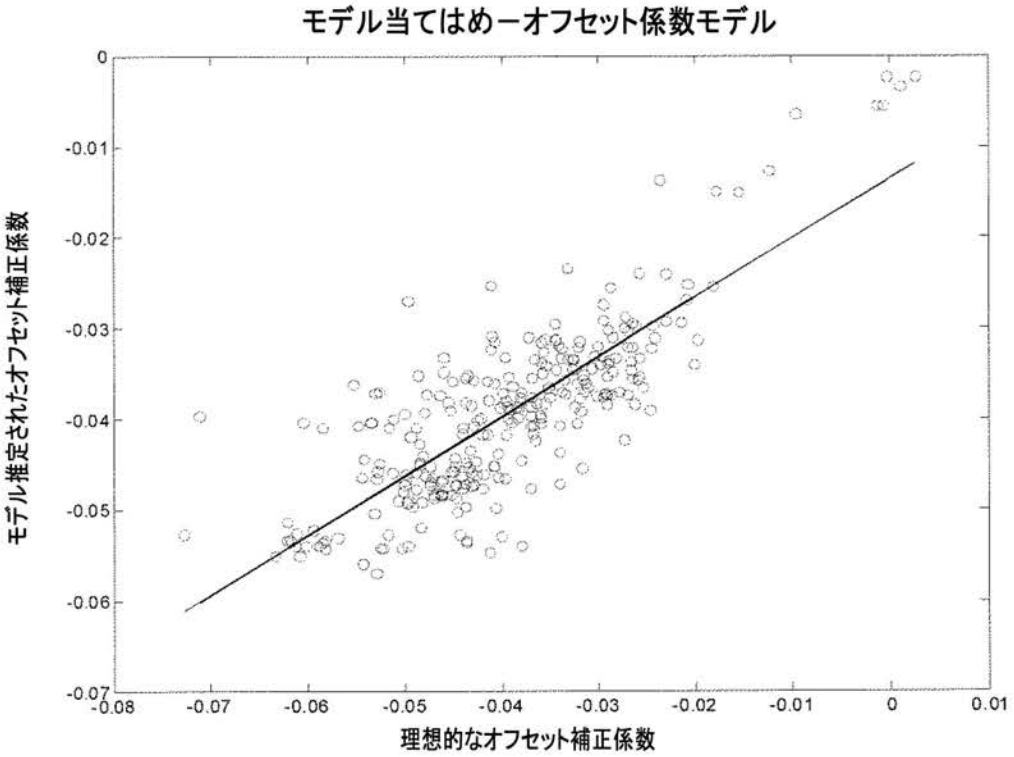
【図２１】

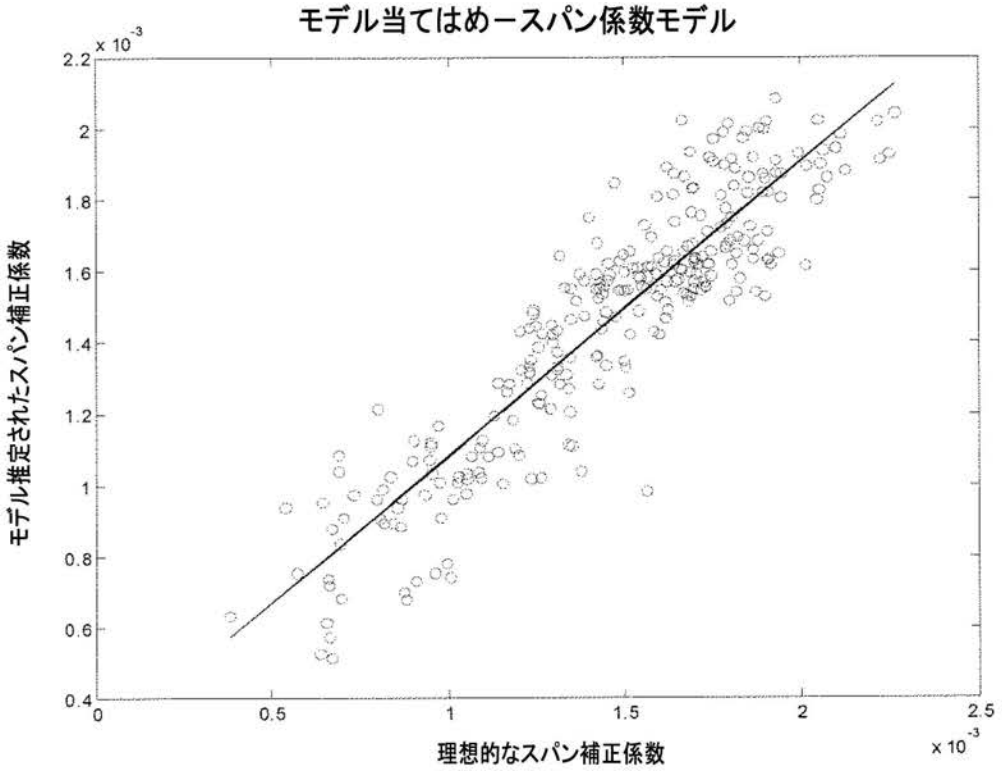
図21


センサ
入力
センサ
出力
I
センサ
アルゴリズム
実行
(プロセスC)
O
センサ
入力
センサ
出力
I1
IJ
センサ
アルゴリズム
実行
(プロセスC)
O

【図２６】

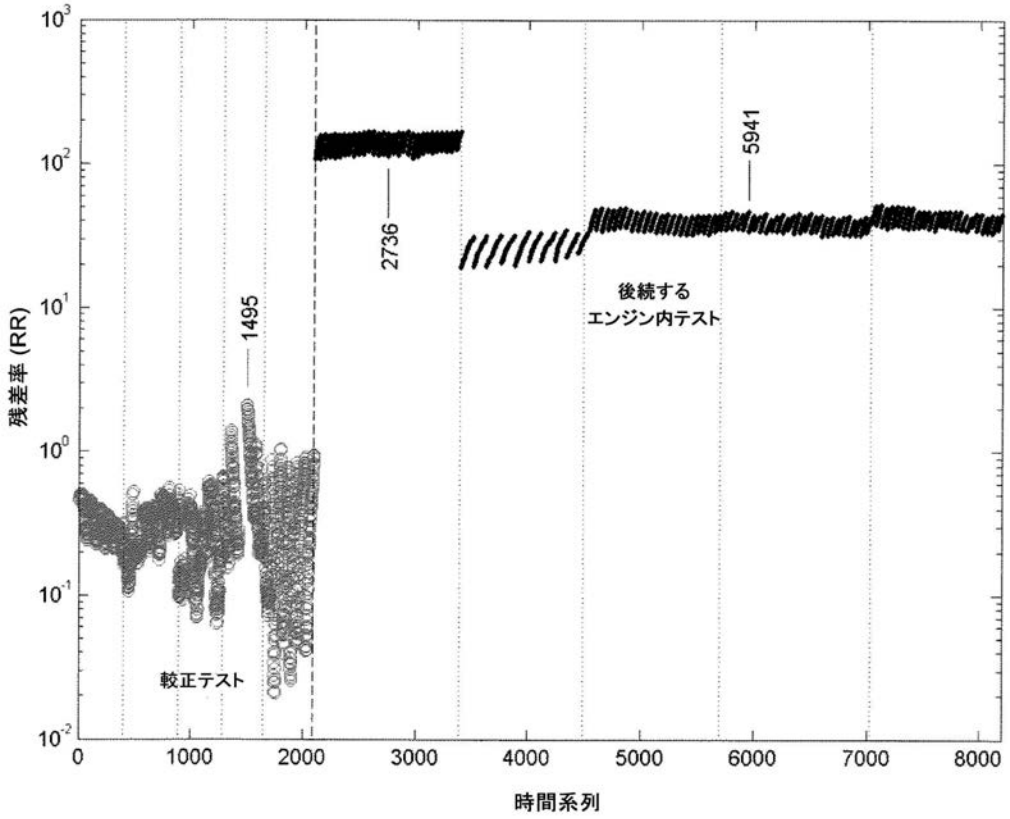
図26


モデル当てはめ－オフセット係数モデル
モデル推定されたオフセット補正係数
理想的なオフセット補正係数
0
-0.01
-0.02
-0.03
-0.04
-0.05
-0.06
-0.07
-0.08
-0.07
-0.06
-0.05
-0.04
-0.03
-0.02
-0.01
0
0.01


モデル当てはめ－スパン係数モデル
x 10^-3
モデル推定されたスパン補正係数
理想的なスパン補正係数
x 10^-3
2.2
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0
0.5
1
1.5
2
2.5

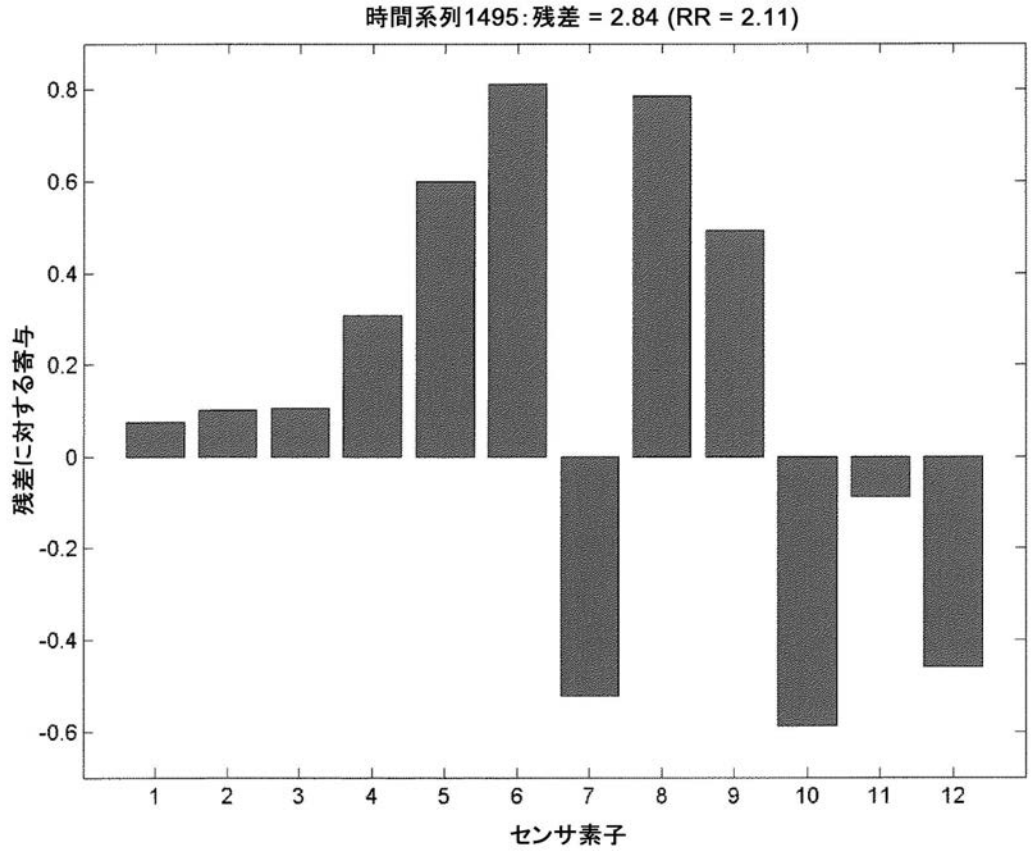
【図３８Ａ】

図 38A



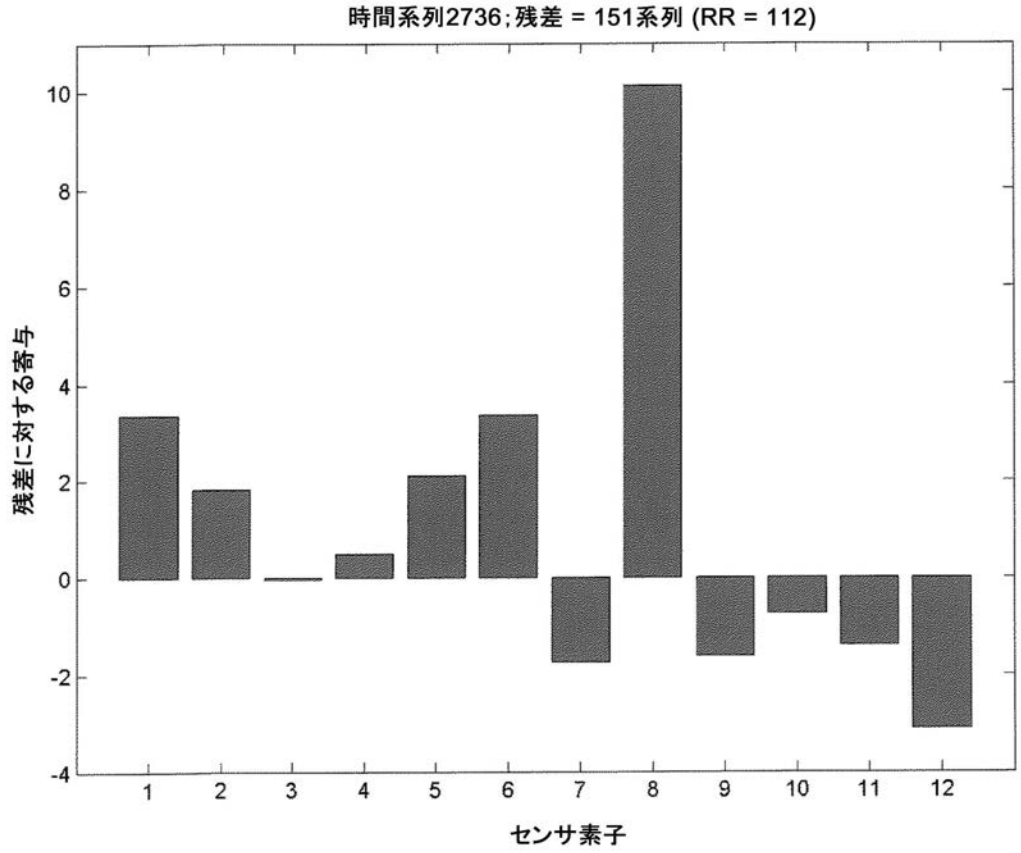
【図３８Ｂ】

図 38B


時間系列1495:残差 = 2.84 (RR = 2.11)
残差に対する寄与
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
センサ素子

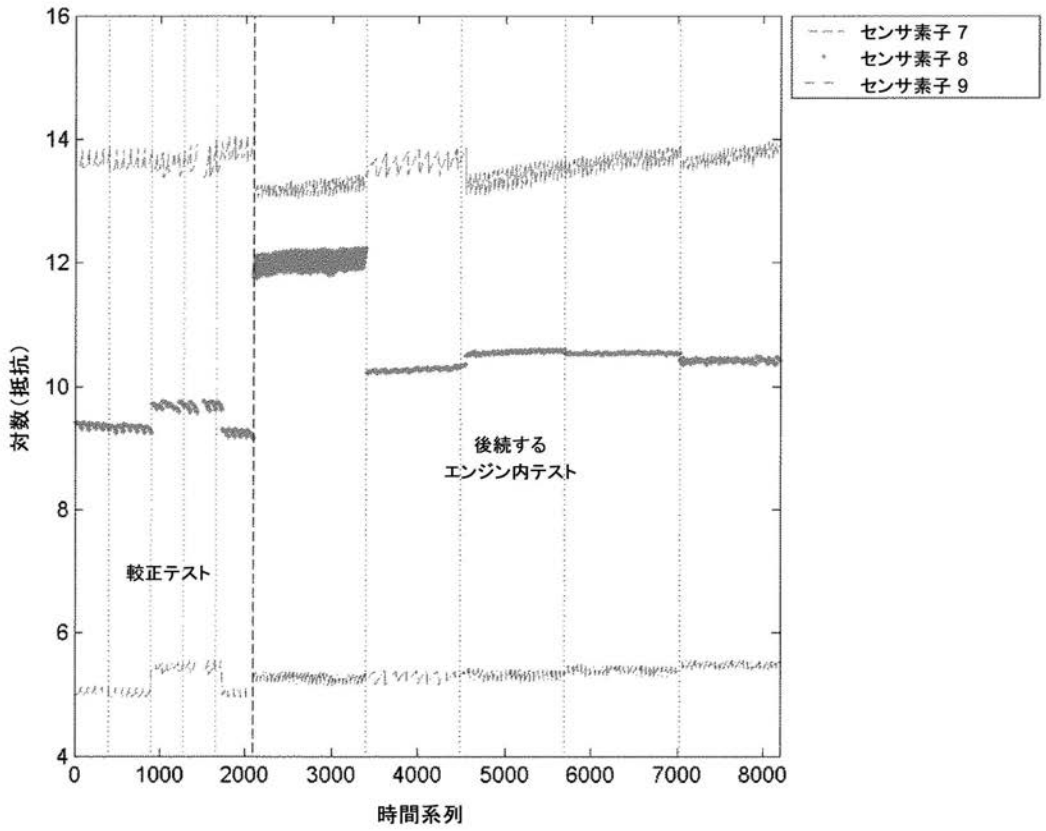
【図３８Ｃ】

図 38C


時間系列2736;残差 = 151系列 (RR = 112)
残差に対する寄与
10
8
6
4
2
0
-2
-4
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
センサ素子

【図３８Ｅ】

図 38E


センサ素子 7
センサ素子 8
センサ素子 9
対数（抵抗）
時間系列
較正テスト
後続する
エンジン内テスト
16
14
12
10
8
6
4
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000

フロントページの続き

(72)発明者　ウオルシユ，アリシア
アメリカ合衆国デラウエア州１９８１０・ウイルミントン・ペニントンドライブ２２０９
(72)発明者　ダール，ケン
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０３・ウイルミントン・テンビイドライブ１８
(72)発明者　ミラー，チヤールズ・イー
アメリカ合衆国テキサス州７７３８８・スプリング・ウエストノースヒルドライブ５４７
(72)発明者　モリス，パトリシア・エイ
アメリカ合衆国デラウエア州１９７１０・モンチヤニン・ポストオフイスボツクス５３２
(72)発明者　ピオボソ，マイケル・ジヨセフ
アメリカ合衆国デラウエア州１９８１０・ウイルミントン・ウインウツドロード２３１６

審査官　大竹　秀紀

(56)参考文献　特開平０７－０７１２３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１１４１６４（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０８０６４（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５１１５７９（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５０３７７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１９９１４３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００４／０２７２２６（WO，Ａ２）
国際公開第２００３／０８７５５０（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ　２７／１２
Ｇ０１Ｎ　２７／４１６
Ｆ２３Ｎ　５／００