

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-9814

(P2018-9814A)

(43) 公開日 平成30年1月18日(2018.1.18)

(51) Int.Cl.

GO1N 27/12

(2006.01)

F 1

GO1N 27/12

テーマコード(参考)

B

2GO46

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2016-137037 (P2016-137037)

(22) 出願日

平成28年7月11日 (2016.7.11)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(74) 代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(74) 代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

(74) 代理人 100192636

弁理士 加藤 隆夫

(72) 発明者 垣井 修

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

最終頁に続く

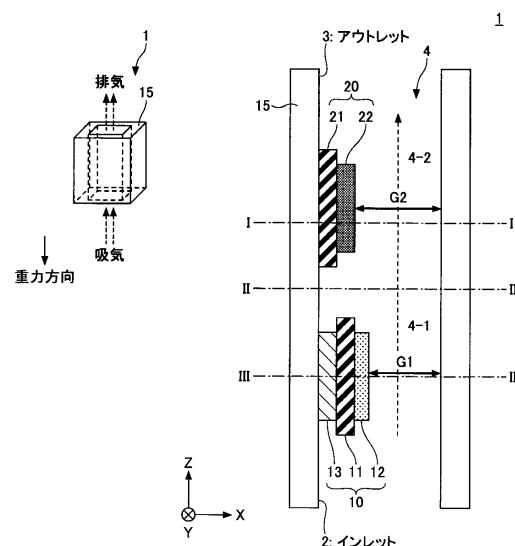
(54) 【発明の名称】ガスセンサアレイ、ガス測定装置、及びガス測定方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】小型で高感度のガスセンサアレイを提供する。

【解決手段】ガスセンサアレイ1は、ヒータ13と第1の感ガス材料の第1センサ素子10とを有し第1流路4-1に配置される第1のガスセンサと、第2の感ガス材料の第2センサ素子22を有し第1流路に接続される第2流路4-2に配置される第2のガスセンサ20とを有し、ヒータは加熱により上昇気流を発生し、第2のガスセンサは、ヒータによる加熱で第1のガスセンサから離脱した被測定ガスの分子を検出する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒータと第1の感ガス材料の第1センサ素子とを有し、第1流路に配置される第1のガスセンサと、

第2の感ガス材料の第2センサ素子を有し、前記第1流路に接続される第2流路に配置される第2のガスセンサと、

を有し、

前記ヒータは加熱により上昇気流を発生し、

前記第2のガスセンサは、前記ヒータによる加熱で前記第1のガスセンサから離脱した被測定ガスの分子を検出することを特徴とするガスセンサアレイ。

10

【請求項 2】

前記第1のガスセンサは、前記第1流路で対向する一対のガスセンサ、または前記第1流路を取り囲む環状のガスセンサであることを特徴とする請求項1に記載のガスセンサアレイ。

【請求項 3】

前記第1流路の前記第1のガスセンサの配置位置での径または間隙は、0.5mm以上、5mm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のガスセンサアレイ。

【請求項 4】

前記第2のガスセンサは、前記第2流路で対向する一対のガスセンサ、または前記第2流路を取り囲む環状のガスセンサであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のガスセンサアレイ。

20

【請求項 5】

前記第2流路の前記第2のガスセンサの配置位置での径または間隙は、0mmよりも大きく、5mm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサアレイ。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載のガスセンサアレイと、

前記ガスセンサアレイを内部に配置する測定チャンバと、

前記ガスセンサアレイと電気的に接続され、前記ガスセンサアレイの出力に基づいて前記測定チャンバ内のガス濃度とガスの種類の少なくとも一方を決定するコントローラと、を有するガス測定装置。

30

【請求項 7】

前記コントローラは、前記ヒータのオン・オフを制御するヒータ制御回路と、

前記第1のガスセンサと前記第2のガスセンサの抵抗値を測定する測定回路と、

前記測定回路の出力に基づいて前記ガスセンサアレイの出力の時間変化を求める演算回路と、

を有することを特徴とする請求項6に記載のガス測定装置。

【請求項 8】

ヒータと第1の感ガス材料を有する第1のガスセンサと、第2の感ガス材料を有する第2のガスセンサとを有するガスセンサアレイで、

40

前記第1のガスセンサの前記ヒータをオンにして上昇気流を発生し、

前記第2のガスセンサで、前記第1のガスセンサに吸着していた被測定ガスの分子を検出する

ことを特徴とするガス測定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスセンサアレイ、ガス測定装置、及びガス測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

ガス成分の分析には、大きく分けて2種類の方法がある。一つはガスクロマトグラフィに代表される大掛かりな分析装置を使用して、特定のガス種を狙った測定を行う方法である。この方法で用いられる分析装置はガス濃縮装置を備えており、低濃度のガスを検出してその成分を詳しく分析することができる。しかし、専門家の操作を要する大型で高価な装置を使用し、結果が得られるまで数時間以上かかるため検査の負担が大きく、研究目的の使用が主体である。

【0003】

もう一つは、多数のガスセンサを集積した機器で、ガスによるセンサの応答パターンの違いを解析する方法である。この方法は分析結果が出るまでの時間が早く、持ち運び可能で手軽に使用できる。しかし、センサの感度が低く、ガス濃縮装置を備えていない可搬装置では低濃度のガス成分を測ることが困難である。

10

【0004】

ガスセンサとしては、酸化スズをベース材料とするものが多い。ヒーターでガス分子と酸素を熱し、感ガス材料への活性酸素の吸着量を半導体材料の抵抗変化で検出する。主体とする金属の種類や、ガス触媒作用を持つ添加貴金属の種類、ヒーターの加熱量などを調整することで、選択性（ガス種による応答の強さの差）を持たせることができる（たとえば、特許文献1参照）。しかし還元ガスと酸素のバランスを測っているのみであり、感度は高くない。従来の半導体ガスセンサで1 ppm以下の低濃度のガス成分を測定できるものは少ない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4575559号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

多孔質物質を冷却してガス分子を吸着させる、あるいは空気中の水分により結露させる等により測定対象のガスを濃縮して、ガスセンサの感度を上げることが考えられる。しかし吸着できるガスの種類は少なく、時間がかかるうえに濃縮機構が大型である。多孔質セラミックと冷却装置を組み合わせた冷却吸着式の濃縮装置を集積型のガスセンサ機器に適用すると、装置の大型化・高コスト化を招き、持ち運びが不便になる。

30

【0007】

本発明は、小型で高感度のガスセンサアレイを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一つの態様では、ガスセンサアレイは、

ヒータと第1の感ガス材料の第1センサ素子とを有し、第1流路に配置される第1のガスセンサと、

第2の感ガス材料の第2センサ素子を有し、前記第1流路に接続される第2流路に配置される第2のガスセンサと、

40

を有し、

前記ヒータは加熱により上昇気流を発生し、

前記第2のガスセンサは、前記ヒータによる加熱で前記第1のガスセンサから離脱した被測定ガスの分子を検出する。

【発明の効果】

【0009】

上記構成により、小型で高感度のガスセンサアレイが実現する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態のガスセンサアレイの垂直断面図である。

50

【図2】図1のガスセンサアレイの主要部での水平断面図である。

【図3】アレイ壁面の変形例を示す図である。

【図4】最適な流路径を選択するための予備実験で用いた配置構成を示す模式図である。

【図5】予備実験の結果を示す図である。

【図6】ガスセンサアレイの変形例を示す図である。

【図7】図6のガスセンサアレイにおけるセンサ素子の配置例を示す図である。

【図8】ガスセンサアレイの別の変形例を示す図である。

【図9】ガスセンサアレイのさらに別の変形例を示す図である。

【図10】実施形態のガスセンサアレイの駆動例を示す図である。

【図11】実施形態のガス測定方法のフローチャートである。

【図12】実施形態のガス測定装置の概略図である。

【図13】チャンバ内のガスセンサアレイの別の配置例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

実施形態では、簡易で小型、かつ精度良くガス検出を行うことのできるガスセンサアレイとこれを用いたガス測定技術を提供する。

【0012】

以下で図面を参照して説明するように、実施形態のガスセンサアレイは、少なくとも2個のガスセンサを用いる。第1のガスセンサのヒータの投入により上昇気流を発生させ、第1のガスセンサに吸着したガス分子を離脱させて第2のガスセンサで第1のガスセンサに吸着していたガス分子を検知する。第1のガスセンサで被測定ガスの輸送機能と濃縮機能を実現し、第2のガスセンサで安定した濃度で効率良くガスの検出を行う。

【0013】

実施形態のガスセンサアレイは、広くガスの測定及び分析に適用できるが、以下の例では、ヒトや動物などの体や排泄物から放出される生体ガス（呼気、体臭、尿、屁、便）の検出に適用する。たとえば、呼気分析によりからだの状態の指標を検査し、診断することができる。ヒトや動物の息には肺で血液中の化学物質が気化し放出されたごく低濃度のガスが含まれており、この中には、生体活動や病気と密接に関わっているものがある。ヒトの息に含まれるアンモニアガスは、肝臓の代謝や、胃がんの危険因子であるピロリ菌感染との相関があるといわれている。またアルデヒド類であるノナナールは肺がんマーカー物質の候補とされている物質である。呼気分析により、身体の拘束や採血のような苦痛なしに、手軽な手段で生活習慣の改善や病気の早期発見のためのスクリーニングに有効な特定物質の検出ができる。

【0014】

図1は、実施形態のガスセンサアレイ1の概略図である。ガスセンサアレイ1は、第1のガスセンサ10と、第2のガスセンサ20を有する。第1のガスセンサ10は、絶縁膜11と、第1の感ガス材料で形成される第1センサ素子12と、ヒータ13を有する。第2のガスセンサ20は、絶縁膜21と、第2の感ガス材料で形成される第2センサ素子22を有する。ガスセンサアレイ1の使用時に、第1のガスセンサ10は、重力方向で第2のガスセンサ20よりも下側に位置する。

【0015】

第1のガスセンサ10と第2のガスセンサ20は、流路4を形成する管15の内部に配置されている。管15は、インレット2と、アウトレット3を有する。流路4のうち、インレット2に接続されて第1のガスセンサ10が配置される領域を含む流路を「第1流路4-1」と呼ぶ。第1流路4-1とアウトレット4の間に形成され第2のガスセンサ20が配置される領域を含む流路を「第2流路4-2」と呼ぶ。

【0016】

第1のガスセンサ10は、絶縁膜11の一方の面に形成された第1センサ素子12と、絶縁膜11の他方の面に形成されたヒータ13を有する。絶縁膜11は、酸化アルミニウム（Al₂O₃）や、その他の熱伝導率の良いセラミクスで形成されてもよい。ヒータ13

10

20

30

40

50

は、白金 (Pt)、酸化ルテニウム (RuO₂)、酸化イリジウム (IrO₂) 等の金属で形成される。図示は省略するが、ヒータ13からPt、金 (Au) 等の電極パターンが引き出されており、ヒータ13のオン・オフが制御される。

【0017】

第1センサ素子12は、第1の感ガス材料で形成されている。第1の感ガス材料は、たとえば酸化スズ (SnO₂)、酸化チタン (TiO₂)、酸化亜鉛 (ZnO) などを主成分とする多孔質の金属酸化物、炭素 (C)、アルミニウム (Al)、またはシリコン (Si) を主成分とする多孔質体等である。絶縁膜11と第1センサ素子12は、あらかじめヒータ13が形成された管15の内壁に、スクリーン印刷、転写印刷、スプレイ (噴霧) 法等により絶縁材料と感ガス材料をこの順で形成し、焼結して作製され得る。あるいは、別途作製した第1のガスセンサ10を、管15の内壁に貼り付けてもよい。

10

【0018】

第1センサ素子12が、SnO₂のようにn型半導体である場合、還元性のガスに曝露することで、ガス分子が多孔質の第1センサ素子12に吸着して電子を与える。これによりキャリアが増えて抵抗が減少する。

【0019】

第2のガスセンサ20は、絶縁膜21上に形成された第2センサ素子22を有する。第2センサ素子22は、第2の感ガス材料で形成される。第2の感ガス材料は、第1の感ガス材料と同じであっても異なっていてもよい。第2センサ素子22は、たとえば銅 (Cu)、銀 (Ag) 等を主成分とする酸化物またはハロゲン化合物、臭化銅 (CuBr)、酸化銅 (CuO)、固体電解質、SnO₂を主成分とする材料等で形成される。

20

【0020】

第2センサ素子22が、Cu、Agなどを用いたp型半導体である場合、還元性ガスに晒されることで、吸着したガス分子が正孔を捉えてキャリアが減少し、抵抗が増大する。第2センサ素子22がn型半導体である場合は、還元性ガスに曝露することで抵抗が減少する。

【0021】

図1の例では、第2のガスセンサ20はヒータレスであるが、第2センサ素子22の材料によっては、第2のガスセンサ20をヒータ付きのガスセンサとして形成してもよい。

【0022】

第1のガスセンサ10は第1流路4-1に位置し、第2のガスセンサ20は第2流路4-2に位置する。第1流路4-1の最も狭い部分、たとえば、第1センサ素子12の表面と管15の対向する壁面との間の間隙G1は、後述するように一定サイズ以下に設定されている。同様に、第2流路4-2の最も狭い部分、たとえば、第2センサ素子22の表面と管15の対向する壁面との間の間隙G2は、一定サイズ以下に設定されている。第1流路4-1の間隙G1は、ヒータ13で加熱された測定対象のガスと第1のガスセンサ10からの離脱ガス分子を効率良く第2のガスセンサ20へ輸送できる間隙である。第2流路4-2の間隙G2は、第1のガスセンサ10から輸送してきたガスを効果的に検出できる間隙である。間隙G1とG2の具体的な範囲については、図4及び5を参照して後述する。

30

【0023】

図2は、ガスセンサアレイ1の上面側から見た水平断面図である。上から順に、図1のI-I断面、II-II断面、及びIII-III断面を示す。図2では、断面が矩形の管15を用いている。第1のガスセンサ10の絶縁膜11は、管15の内部空間でy方向の全体にわたって配置され、第1流路4-1のx方向の幅を制限している。これは、第1センサ素子12と管15の内壁との間に、間隙G1よりも大きい隙間をなるべく作らないようにするためである。この配置構成により、第1センサ素子12から第2センサ素子22へ輸送されるガス分子がヒータ13側に回り込むのを防止できる。

40

【0024】

同様に、第2のガスセンサ20の絶縁膜21は、管15の内部空間でy方向の全体にわ

50

たって配置され、第2流路4-2の×方向の幅を制限している。これは、第2センサ素子22と管15の内壁との間に、隙間G2よりも大きい隙間をなるべく作らないようにするためにである。この配置構成により、第1センサ素子12から輸送されてきたガス分子を効率良く第2センサ素子22に吸着させることができる。

【0025】

図3は、変形例として管15Aの水平断面形状を示す。上から順に図1のI-I断面、II-II断面、及びIII-III断面である。管15Aは、内壁に突起16を有する。絶縁膜11及び絶縁膜21は、突起16の間に配置されている。突起16及び絶縁膜11及び21bにより、管15Bの内部に隙間G1、G2以上の空間が生じない構成にして、第1のガスセンサ10によるガスの濃縮及び輸送と、第2のガスセンサ20へのガス分子の吸着を効果的に行う。

10

【0026】

図4及び図5は、第1流路4-1の隙間G1と第2流路4-2の隙間G2の良好な範囲を説明する図である。図4は、最適な流路路径を選択する予備実験で用いた配置構成を示す模式図、図5は予備実験の結果を示す。

【0027】

予備実験では、管15の壁面と同じ材料（この例ではセラミクス）のステージ31上に第1のガスセンサ10を配置する。第1のガスセンサ10の第1センサ素子12として、 SnO_2 を主成分とするペーストを $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ に塗布し、650で焼結する。第1のガスセンサ10を第1センサ素子12を露出させた状態で石英パッケージに収容して管15の内壁に貼り付ける構成を想定し、第1のガスセンサ10をガラス基板25に搭載してステージ31に置く。

20

【0028】

第1のガスセンサ10の上方に、流路路径が 9 mm の円筒管32を配置する。予備実験では、図1の矩形の管15の内部への縦配置に替えて、第1のガスセンサ10を平置きとしている。円筒管32の内部にフローメータ（流量計）を配置し、第1のガスセンサ10の上面と、円筒管32の下端の間の間隔dを $1\text{ mm} \sim 7.5\text{ mm}$ の間で変化させて、円筒管32を通る流量を測定する。測定中、第1のガスセンサ10のヒータ13をオンにして400に加熱する。

30

【0029】

図5は、予備実験の結果を示す。第1のガスセンサ10の平置き配置の場合、間隔dが 3.5 mm で最大流量が得られている。ステージ31、すなわち壁面からの熱放射による上昇気流は温度境界層をつくり、一定の隙間以上は温度を温めない。間隔dが大きくなると、温められる空気に対する暖められない空気の割合が増加し、効率的な加熱が妨げられて流量が減少する。間隔dを小さくすると効率的に空気を加熱することができるが、空気が隙間を流れる際の粘性抵抗、言い換えると圧損が増加し、流量が減少する。この予備実験の結果は、自然放熱の放熱器で空気の通り道が $1 \sim 5\text{ mm}$ に設定されていることと一致する。

【0030】

図5の結果に基づくなら、間隔dの良好な範囲は $2 \sim 7\text{ mm}$ であるが、予備実験は平置き配置であることを考慮すると、図1の構成で第1のガスセンサ10が配置されている第1流路4-1の隙間G1（流路の短辺）は、 0.5 mm 以上、 5 mm 以下とすることが望ましい（ $0.5\text{ mm} \leq G1 \leq 5\text{ mm}$ ）。G1が 5 mm を超えると、十分な加熱効率を得ることが困難になる。G1が 0.5 mm より小さくなると粘性抵抗が大きくなり第2のガスセンサ20へ向かう単位時間当たりの流量が少なくなる。

40

【0031】

第1流路4-1での第1のガスセンサ10の設置部の隙間G1の適切な範囲（ $0.5\text{ mm} \leq G1 \leq 5\text{ mm}$ ）は、ヒータ13の発する熱により効率良く上昇気流を発生させることのできる範囲である。

【0032】

50

第2のガスセンサ20が配置されている第2流路4-2の間隙G2(流路の短辺)は、0mmより大きく、5mm以下であることが望ましい(0 < G2 5mm)。G2が5mmを超えると、第2のガスセンサ20の感ガス材料、すなわち第2センサ素子22にガス分子を効率良く付着させることができない。

【0033】

第2流路4-2での第2のガスセンサ20の設置部の間隙G2の適切な範囲(0mm < G1 5mm)は、第2のガスセンサ20の感ガス材に効率良くガス分子を付着させることのできる範囲である。

【0034】

図6は、図1の変形例としてガスセンサアレイ1Aの縦断面(xz面)を示す。図6では、管15の内壁に第1のガスセンサ10が対向して配置されている。同様に、第2のガスセンサ20も管15の内壁で対向して配置されている。第2のガスセンサ20をヒータ付きの構成としてもよい。

【0035】

第1流路4-1の第1のガスセンサ10の配置箇所の間隙G1は、0.5mm以上、5mm以下であるのが望ましい。G1をこの範囲に設定することで、ヒータ13が発する熱で効率良く上昇気流を発生させることができる。

【0036】

第2流路4-2の第2のガスセンサ20の配置箇所の間隙G2は、0mmを超え、5mm以下であるのが望ましい。G2をこの範囲に設定することで、第2センサ素子22の感ガス材に効率良くガス分子を付着させることができる。

【0037】

図7は、図6のC-Cラインでの水平断面を示す。水平断面の構成として、図7(A)の対向配置と、図7(B)の環状配置のいずれを採用してもよい。

【0038】

図7(A)のガスセンサアレイ1Aaでは、管15の対向する内壁に一対の第1のガスセンサ10-1、10-2が配置されている。互いに対向する第1センサ素子12-1と12-2の感ガス材料は同一であってもよいし、異なる組成及び/または材料を用いてよい。

【0039】

対向する第1のガスセンサ10-1、10-2の絶縁膜11は管15の内部でy方向の両端にわたって形成されている。一対の絶縁膜11により、第1のガスセンサ10-1、10-2の配置位置で、x方向に対称な流路が形成されている。この構成は、図1の構成と比較して、より効率的に上昇気流を発生させることができる。

【0040】

図7(B)のガスセンサアレイ1Abでは、管15の内壁を一周する筒状の第1のガスセンサ10が形成されている。この構成は、図7(A)の構成よりもさらに効率的に上昇気流を発生させることができる。

【0041】

図7(A)と図7(B)のいずれの構成でも、間隙G1は0.5mm G1 5mmの範囲である。また、図7(A)と図7(B)において、第2のガスセンサ20を一対のガスセンサで形成してもよい。たとえば、図2のI-I断面に示す第2のガスセンサ20を2つ用いて、それぞれを管15の対向する内壁に配置してもよい。この場合、互いに対向する2つの第2センサ素子22の感ガス材料の組成及び/または材料を異ならせてよいし、同一にしてもよい。また、第2のガスセンサ20を環状に配置してもよい。第2のガスセンサ20を対向あるいは環状配置とする場合も、間隙G2は0mm < G2 5mmであることが望ましい。

【0042】

図8は、さらに別の変形例としてガスセンサアレイ1Bの縦断面(xz面)を示す。図

10

20

30

40

50

8 では、L 字管 15 B を用い、インレット 2 に接続される第 1 流路 4 - 1 と、アウトレット 3 に接続される第 2 流路 4 - 2 が L 字型に形成されている。

【0043】

第 1 のガスセンサ 10 は L 字管 15 B の内壁の底面 151 に配置され、第 2 のガスセンサ 20 は L 字管 15 B の内壁の垂直面 152 に配置されている。インレット 2 から導入されるガスは、第 1 流路 4 - 1 で第 1 のガスセンサ 10 のヒータ 13 で加熱され、第 2 流路 4 - 2 へ輸送されて上昇する。第 2 のガスセンサ 20 は、第 1 のガスセンサ 10 から輸送されてきたガスの分子を検出する。

【0044】

第 1 流路 4 - 1 の第 1 のガスセンサ 10 の配置箇所の間隙 G1 は、0.5 mm 以上、5 mm 以下に設定され、ヒータ 13 が発する熱で効率良く上昇気流を発生させる。第 2 流路 4 - 2 の第 2 のガスセンサ 20 の配置箇所の間隙 G2 は、0 mm より大きく、5 mm 以下に設定され、第 2 センサ素子 22 の感ガス材に効率良くガス分子を付着させる。図 8 の構成により、小型で感度の良いガスセンサアレイが実現する。

【0045】

図 9 は、さらに別の変形例としてガスセンサアレイ 1C の縦断面 (x z 面) を示す。図 9 では、内壁に段差 17 を設けた管 15C を用いる。図 9 の構成でも第 1 のガスセンサ 10 のヒータ 13 で上昇気流を発生させて、第 2 のガスセンサ 20 へ濃度を高くしたガスを効率良く輸送することができる。

【0046】

図 10 は、図 1 のガスセンサアレイ 1 の駆動例を示す。図 10 の上段はヒータ 13 のオン / オフのタイミングを示す。中段は第 1 のガスセンサ 10 の応答を、下段は第 2 のガスセンサ 20 の応答を示す。上段、中段、下段のグラフの横軸は時間 (t) である。上段のグラフの縦軸はヒータの電力、中段と下段のグラフの縦軸は抵抗値 () である。この例で、ヒータは第 1 のガスセンサ 10 にだけ設けられており、第 1 センサ素子 12 の感ガス材料を n 型半導体である SnO₂、第 2 センサ素子 22 の感ガス材料を p 型半導体の性質を有する CuBr や CuO とする。

【0047】

ヒータ 13 が通電されていない状態では、流路 4 に存在するガスにより第 1 のガスセンサ 10 と第 2 のガスセンサ 20 の抵抗は、それぞれ一定の値になっている。時間 t1 でヒータ 13 が ON されると、第 1 のガスセンサ 10 の温度上昇にともない活性酸素が生成され、第 1 のガスセンサ 10 の感ガス材料のキャリアが減少する。その結果、破線で示すように抵抗が上昇する。別の表現をすると、大気中の酸素が感ガス材料の表面で電子を捕捉して O- の形で吸着し、感ガス材で空乏層が広がる。ガス濃度が一定であればこの状態で飽和する。その後、時間 t3 でヒータ 13 を切断すると、上述と逆の反応により、抵抗値は緩やかに下がって元の状態に戻る。

【0048】

第 2 のガスセンサ 20 では、ヒータ 13 の投入から一定の時間遅れて上昇気流が発生する。ヒータ 13 の投入前に第 1 のガスセンサ 10 の感ガス材料または絶縁膜 11 に付着していた還元性ガスの分子が、ヒータ 13 の投入により第 1 のガスセンサ 10 から第 2 のガスセンサ 20 に輸送され、第 2 のガスセンサ 20 に還元性ガスの分子が吸着する。したがって、破線で示すように時間 t2 で抵抗が増加し、ヒータ 13 の切断から一定時間だけ遅れて緩やかに抵抗値が元にもどる。

【0049】

次に、管 15 の内部に被測定ガスを導入する。非測定ガス中の還元性ガスは第 1 のガスセンサ 10 の表面に吸着する。第 1 のガスセンサ 10 の表面に酸素分子が吸着されている場合、ヒータ 13 の投入により、被測定ガス中の還元ガスと酸素が反応し、酸素分子が離脱する。これにより補足されていたキャリア電子が移動可能になり、抵抗が低下する。また、n 型半導体である感ガス材料に還元性ガスが吸着することによって、第 1 のガスセンサ 10 の抵抗は低下する。その結果、図 10 の中段の実線で示すように、第 1 のガスセンサ 10 の抵抗は低下する。

10

20

30

40

50

サ 1 0 の抵抗値が破線の状態から実線の状態に変化する。

【 0 0 5 0 】

第 2 のガスセンサ 2 0 では、ヒータ 1 3 のオンにより第 1 のガスセンサ 1 0 の周辺で加熱された還元性ガスが上昇して第 2 センサ素子 2 2 の表面に吸着し、抵抗が上昇する。たとえば、上昇気流にアンモニア分子含まれている場合、アンモニア分子からの電子の供与により、P 型半導体の主キャリアである正孔がトラップされてキャリア密度が低下する。その結果、抵抗が上昇する。同時に、ヒータ 1 3 の投入前に第 1 のガスセンサ 1 0 の感ガス材料（第 1 センサ素子 1 2 ）または絶縁膜 1 1 に付着していた還元性ガスの分子が、ヒータ 1 3 の投入により第 1 のガスセンサ 1 0 から第 2 のガスセンサ 2 0 に輸送され、第 2 のガスセンサ 2 0 で検知される還元性ガスの量が増え、抵抗が増加する。その結果、図 1 0 の下段の実線で示すように、第 2 のガスセンサの抵抗値が破線の状態から実線の状態に変化する。

10

【 0 0 5 1 】

図 1 1 は、実施形態のガス分析方法のフロー チャートである。まず、通常の大気で測定を開始し（S 1 1 ）、第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 の抵抗初期値を測定する（S 1 2 ）。抵抗初期値として、ヒータ 1 3 を投入しない状態で抵抗値が安定するまで測定を継続し、安定した状態での値をメモリに記録する。S 1 1 ～ S 1 2 の処理を初期測定とする。変形例として、初期測定でヒータ 1 3 を一定時間オンにして、大気中の第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 の抵抗プロファイル（時間変化）を測定し、記録しておいてもよい。

20

【 0 0 5 2 】

次に、ヒータ 1 3 をオフにした状態で測定対象のガスを充填し（S 1 3 ）、第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 の抵抗値を測定する（S 1 4 ）。S 1 2 と同様に、抵抗値が安定するまで測定し、安定状態での値をメモリに記録する。測定対象となるガスは、たとえばヒトや動物の体や排泄物から放出される生体ガスである。アルコール類、アルデヒト類、エステル類、カルボン酸類、アミン類などが測定可能であるが、この例では、あらかじめ測定対象のガスの種類が特定されているものとする。

【 0 0 5 3 】

ステップ S 1 4 での抵抗測定はヒータ 1 3 の投入前の測定であり、第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 の安定期のパラメータ（たとえば飽和出力値）が得られる。被測定ガスの導入により、ヒータ 1 3 の投入前でも第 1 のガスセンサ 1 0 及び / または第 2 のガスセンサ 2 0 にガス分子が吸着し得る。この段階でステップ S 1 2 の抵抗初期値から変化がある場合は、その変化を記録しておいてもよい。

30

【 0 0 5 4 】

次に、ヒータ 1 3 をオンにして（S 1 5 ）、第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 の抵抗値を一定時間、測定する（S 1 6 ）。ヒータ 1 3 のオンにより、被測定ガスが加熱され第 2 のガスセンサ 2 0 へ輸送されると同時に、ヒータ 1 3 のオン前に第 1 のガスセンサ 1 0 に吸着していたガス分子を離脱させ、離脱したガス分子も第 2 のガスセンサ 2 0 で検出される。S 1 5 の処理により、ガスの濃縮効果と効率的なガス輸送効果が得られる。ステップ S 1 6 の測定で、第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 のそれぞれについて、ヒータ投入時のセンサ出力の時間変化に関するパラメータが得られる。センサ出力の時間変化に関するパラメータは、図 1 0 のような抵抗変化のプロファイルや抵抗の変化率、時定数などを含む。得られたデータをメモリに記録する。

40

【 0 0 5 5 】

次に、ヒータ 1 3 を切断して（S 1 7 ）、第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 の抵抗を測定する（S 1 8 ）。ヒータ 1 3 の切断により、第 1 のガスセンサ 1 0 と第 2 のガスセンサ 2 0 の感ガス材料の表面で吸着ガスの状態に変化が生じて抵抗値が変化し得る。この抵抗変化を記録することで、ヒータ切断時のセンサ出力の時間変化に関するパラメータ（変化率及び時定数）が得られる。S 1 3 ～ S 1 8 を実測の工程とする。

【 0 0 5 6 】

50

次に、測定結果からガス濃度を決定し（S19）、結果を出力する（S20）。抵抗の変化は、感ガス材料のキャリア（電子または正孔）と反応するガスの分子数に比例する。したがって、抵抗の変化からガス濃度を算出し得る。S19～S20を分析及び出力工程とする。ガス濃度算出の基礎として、第2のガスセンサ20での抵抗変化を主として用いてもよいし、第1のガスセンサ10の抵抗変化を重み付けに用いてもよい。また、算出したガス濃度と、抵抗値の時間変化を対応付けてメモリに記録し、機械学習により測定精度を向上してもよい。あるいは、機械学習により、測定対象のガスの種類が不明な場合にガス成分を予測してもよい。

【0057】

図12は、実施形態のガスセンサアレイ1を用いたガス測定装置50の概略図である。ガス測定装置50は、ガスセンサアレイ1を内部に有する測定チャンバ51と、マイクロコントローラ55を有する。マイクロコントローラ55は、たとえば、測定チャンバ51を収容するハウジング内に埋め込まれていてもよい。

10

【0058】

測定チャンバ51は、ガス導入部52と、ガス排出部53を有する。ガスセンサアレイ1は、ヒータ13を有する第1のガスセンサ10が、重力方向で第2のガスセンサ20の下方に位置するように測定チャンバ51内に配置されている。第1のガスセンサ10の配置部での間隙G1と、第2のガスセンサ20の配置部での間隙G2は、上述した適切な範囲に設定されており、管15でのガス流量及び流速を最適にする。ガスセンサアレイ1はガス導入部52の近傍または上方にインレット2が位置し、ガス排出部3の近傍にアウトレット3が位置するように、測定チャンバ51の内部に固定されていてもよい。ガス導入部52に呼気吹き込み口または呼気吹き込みチューブが接続されていてもよい。

20

【0059】

測定チャンバ51内で大気または被測定ガスは均一に存在している。ガスセンサアレイ1で測定チャンバ51内の任意の空間領域での抵抗変化を測定することで、測定チャンバ51に導入された被測定ガスの濃度を測定することができる。

【0060】

マイクロコントローラ55は、第1の抵抗測定回路551と、第2の抵抗測定回路552と、ヒータ制御回路553と、記憶回路554と、演算回路（マイクロプロセッサMPU）555と、入出力回路556を有する。

30

【0061】

第1の抵抗測定回路551は、第1のガスセンサ10の第1センサ素子12から引き出されるリードに接続され、電圧印加による電流値から第1のガスセンサ10の抵抗値を決定する。第2の抵抗測定回路552は、第2のガスセンサ20の第2センサ素子22から引き出されるリードに接続され、電圧印加による電流値から第2のガスセンサ10の抵抗値を決定する。

【0062】

ヒータ制御回路553は、第1のガスセンサ10のヒータ13に接続されており、演算回路555からの指令に基づいてヒータ13のオン・オフのタイミングを制御する。第1のガスセンサ10のヒータ13の投入により上昇気流を発生させて被測定ガスを効率良く第2のガスセンサ20へ送り込む。同時に、第1のガスセンサ10に吸着した吸着分子も第2のガスセンサ20で検出させることで、被測定ガスを濃縮したのと同様の効果が得られる。したがって、低濃度のガスでも効率的に検出可能となる。

40

【0063】

ヒータ制御回路555は、演算回路555からの指令に基づいて、測定対象とするガスの種類に応じてヒータ13の温度を制御してもよい。たとえば、ガス測定装置50が呼気検査でによりアルコール濃度を検出する場合は、第1のガスセンサ10と第2のガスセンサ20でエタノールの検出感度が最大となる温度に制御する。

【0064】

第1の抵抗測定回路551と第2の抵抗測定回路552の出力は演算回路555に接続

50

され、測定結果が記憶回路 554 に記録される。記憶回路 554 は、データの記録及び演算のワークエリアに用いられるランダムアクセスメモリ (RAM) と、演算アルゴリズムや制御プログラムを格納するリードオンリーメモリ (ROM) を含む。演算回路 555 は記憶回路 554 に記録されたデータを用いてガス濃度を算出する。ガス濃度の算出に、ヒータ 13 の投入時の第 2 のガスセンサ 20 の出力 (抵抗の時間変化に関するパラメータ) を主として用いてもよいし、ヒータ 13 の投入前と切断後の抵抗値の時間変化を合わせて用いてもよい。また、第 1 のガスセンサ 10 の抵抗変化も合わせて用いてもよい。算出結果は、入出力回路 556 から出力される。

【0065】

測定値は、パーソナルコンピュータ (PC) のモニタ画面やスマートフォンの表示画面に出力されてもよい。この場合、入出力回路 556 とともに無線通信インターフェースが用いられてもよい。あるいは、測定チャンバ 51 を収容するハウジングに表示部と操作部を含むユーザインターフェースを設けておき、入出力回路 556 をユーザインターフェースと接続または一体化してもよい。

【0066】

生体ガスの多くは還元性ガスあるいは有機分子 (炭化水素) であり、図 12 のガス測定装置を用いることで、目的とするガスの濃度を簡易かつ精度良く測定することができる。

【0067】

図 13 は、測定チャンバ 51 内のガスセンサアレイ 1 の配置例を示す。図 12 のように測定チャンバ 51 内にガスセンサアレイ 1 を垂直配置する構成に替えて、ガスセンサアレイ 1 を斜め配置にしてもよい。この場合も、第 2 のガスセンサ 20 を第 1 のガスセンサ 10 の下流側、すなわち重力方向で第 1 のガスセンサ 10 よりも上側に配置する。

【0068】

図 13 の構成でも、第 1 のガスセンサ 10 で加熱された被測定ガスを上昇気流で第 2 のガスセンサ 20 に輸送すると同時に、第 1 のガスセンサ 10 から離脱した被測定ガスのガス分子も第 2 のガスセンサ 20 で検出される。簡単な構成で被測定ガスのポンピング効果と濃縮効果が得られ、第 2 のガスセンサ 20 で精度良く測定することができる。

【0069】

実施形態では、第 1 のガスセンサ 10 と第 2 のガスセンサ 20 を組み合わせ、簡易な構成で送風ポンプと濃縮装置の機能を代替させる。また、複数の過渡応答を入力パラメータにすることで機械学習によるガス成分の測定・分析が可能になる。

【0070】

実施形態の構成と手法は、採血などの苦痛を伴うことなく、呼気の測定で生活習慣による変動を継続的に調べることができる。また、実施形態のガス測定装置 50 をスマートデバイスやウェアラブルデバイスに搭載して、体温計のような手軽さで生体ガスを分析する手段とすることができる。また、実施形態の技術を生活習慣の改善や病気の早期発見のためのスクリーニング手段として役立てることができる。

【0071】

なお、上述した実施形態は例示にすぎず、多様な変形例が可能である。実施形態では断面が矩形の管 15、15A～15C を用いたが、図 1、6、7 のいずれの構成も断面が円形または楕円形の管に適用可能である。いずれの場合も、第 1 のガスセンサ 10 で被測定ガスを加熱し、かつ第 1 のガスセンサ 10 に吸着したガス分子を離脱させて、第 2 のガスセンサ 20 を効率良く被測定ガスに曝露することができる。

【0072】

また、マイクロコントローラ 55 の記憶回路 554 に、複数種類のガスの抵抗の時間変化に関するパラメータをあらかじめ記録しておき、被測定ガスの種類を特定する構成としてもよい。さらに、第 1 のガスセンサ 10 の管ガス材料と第 2 のガスセンサ 20 の管ガス材料の組み合わせを変えたガスセンサアレイ 1 を複数種類用意しておき、測定チャンバ 51 内に交換可能に配置できる構成としてもよい。

【0073】

10

20

30

40

50

以上の説明に対し、以下の付記を提示する。

(付記 1)

ヒータと第1の感ガス材料の第1センサ素子とを有し、第1流路に配置される第1のガスセンサと、

第2の感ガス材料の第2センサ素子を有し、前記第1流路に接続される第2流路に配置される第2のガスセンサと、

を有し、

前記ヒータは加熱により上昇気流を生成し、

前記第2のガスセンサは、前記ヒータによる加熱で前記第1のガスセンサから離脱した被測定ガスの分子を検出することを特徴とするガスセンサアレイ。

10

(付記 2)

前記第1のガスセンサは、前記第1流路で対向する一対のガスセンサ、または前記第1流路を取り囲む環状のガスセンサであることを特徴とする付記1に記載のガスセンサアレイ。

(付記 3)

前記第1流路の前記第1のガスセンサの配置位置での径または間隙は、0.5mm以上、5mm以下であることを特徴とする付記1または2に記載のガスセンサアレイ。

(付記 4)

前記第2のガスセンサは、前記第2流路で対向する一対のガスセンサ、または前記第2流路を取り囲む環状のガスセンサであることを特徴とする付記1～3のいずれかに記載のガスセンサアレイ。

20

(付記 5)

前記第2流路の前記第2のガスセンサの配置位置での径または間隙は、0mmよりも大きく、5mm以下であることを特徴とする付記1～4のいずれかに記載のガスセンサアレイ。

(付記 6)

前記第1のガスセンサにおいて、前記一対のガスセンサの前記第1の感ガス材料は異なる組成及び/または材料であることを特徴とする付記2に記載のガスセンサアレイ。

(付記 7)

前記第2のガスセンサにおいて、前記一対のガスセンサの前記第2の感ガス材料は異なる組成及び/または材料であることを特徴とする付記4に記載のガスセンサアレイ。

30

(付記 8)

前記第1流路は断面が矩形の流路であり、

前記第1のガスセンサは、前記ヒータと前記第1センサ素子の間に配置される第1の絶縁膜を有し、

前記第1の絶縁膜は、前記矩形の断面で第1の方向にわたって形成されていることを特徴とする付記1～7のいずれかに記載のガスセンサアレイ。

(付記 9)

前記第2流路は断面が矩形の流路であり、

前記第2のガスセンサは、前記第2センサ素子を搭載する第2の絶縁膜を有し、

40

前記第2の絶縁膜は、前記矩形の断面で第1の方向にわたって形成されていることを特徴とする付記1～7のいずれかに記載のガスセンサアレイ。

(付記 10)

前記第1流路と前記第2流路を形成する管、
を有し、

前記第1のガスセンサの配置位置で前記管の内壁に前記第1流路の幅を制限する突起が形成されていることを特徴とする付記1～9のいずれかに記載のガスセンサアレイ。

(付記 11)

前記第1流路と前記第2流路を形成する管、
を有し、

50

前記第2のガスセンサの配置位置で前記管の内壁に前記第2流路の幅を制限する突起が形成されていることを特徴とする付記1～9のいずれかに記載のガスセンサアレイ。

(付記12)

前記第1流路と前記第2流路を形成する管、
をさらに有し、

前記第1のガスセンサと前記第2のガスセンサは、前記管の内壁に配置され、

前記第1のガスセンサは、前記第2のガスセンサよりも重力方向で下側に配置されていることを特徴とする付記1～11のいずれかに記載のガスセンサアレイ。

(付記13)

前記管はL字管であり、前記第1のガスセンサは前記L字管の底面に配置され、前記第2のガスセンサは前記L字管の垂直部の内壁に配置されていることを特徴とする付記12に記載のガスセンサアレイ。 10

(付記14)

前記管の内壁で、前記第1流路と前記第2流路の境界近傍に段差が設けられていることを特徴とする付記12に記載のガスセンサアレイ。

(付記15)

付記1～14のいずれかに記載のガスセンサアレイと、

前記ガスセンサアレイを内部に配置する測定チャンバと、

前記ガスセンサアレイと電気的に接続され、前記ガスセンサアレイの出力に基づいて前記測定チャンバ内のガス濃度とガスの種類の少なくとも一方を推定するコントローラと、 20
を有するガス測定装置。

(付記16)

前記コントローラは、前記ヒータのオン・オフを制御するヒータ制御回路と、

前記第1のガスセンサと前記第2のガスセンサの抵抗値を測定する測定回路と、

前記測定回路の出力に基づいて前記ガスセンサアレイの出力の時間変化を求める演算回路と、

を有することを特徴とする付記15に記載のガス測定装置。

(付記17)

前記ガスセンサアレイの出力の前記時間変化に関するパラメータを保存する記憶回路、 30
を有し、前記演算回路は、前記記憶回路に保存された前記パラメータに基づき、前記測定チャンバ内のガス濃度とガスの種類の少なくとも一方を推定することを特徴とする付記16に記載のガス測定装置。

(付記18)

ヒータと第1の感ガス材料を有する第1のガスセンサと、第2の感ガス材料を有する第2のガスセンサとを有するガスセンサアレイで、

前記第1のガスセンサの前記ヒータをオンにして上昇気流を発生し、

前記第2のガスセンサで、前記第1のガスセンサに吸着していた被測定ガスの分子を検出する、

ことを特徴とするガス測定方法。

【符号の説明】 40

【0074】

1 ガスセンサアレイ

2 インレット(ガス流入口)

3 アウトレット(ガス流出口)

4 流路

4-1 第1流路

4-2 第2流路

10 第1のガスセンサ

11 絶縁膜

12 第1センサ素子

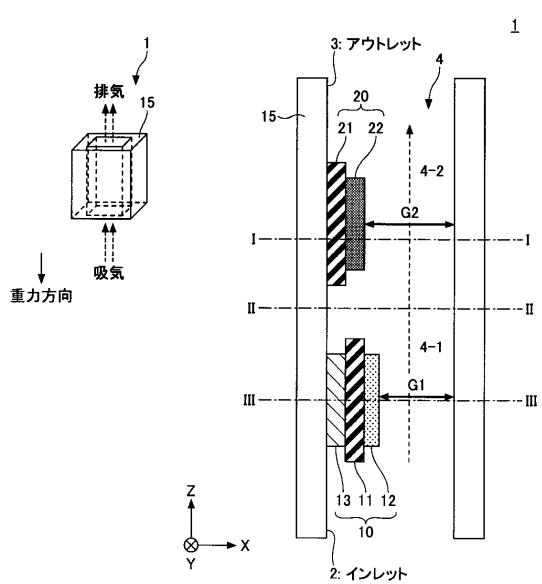
40

50

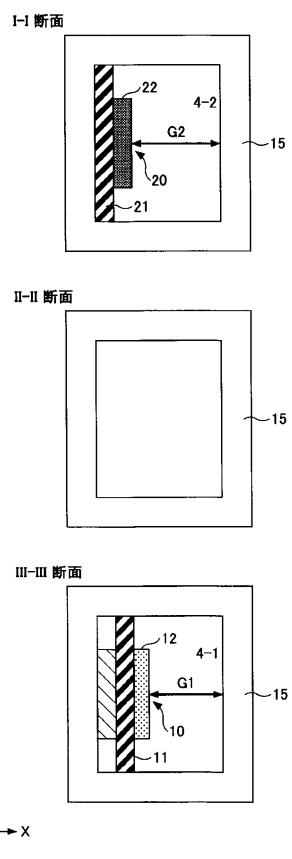
1 3 ヒータ
 1 5 管
 2 0 第2のガスセンサ
 2 1 絶縁膜
 2 2 第2センサ素子
 5 0 ガス測定装置
 5 1 測定チャンバ
 5 5 マイクロコントローラ
 5 5 1、5 5 2 抵抗測定回路
 5 5 3 ヒータ制御回路
 5 5 4 記憶回路
 5 5 5 演算回路(MPU)
 5 5 6 入出力回路
 G 1、G 2 間隙

10

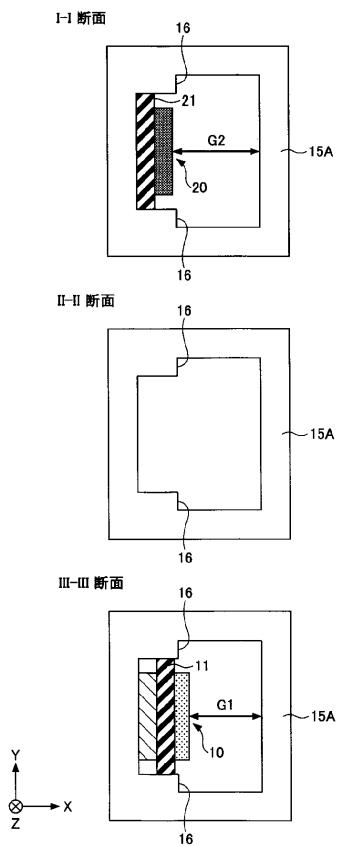
【図1】



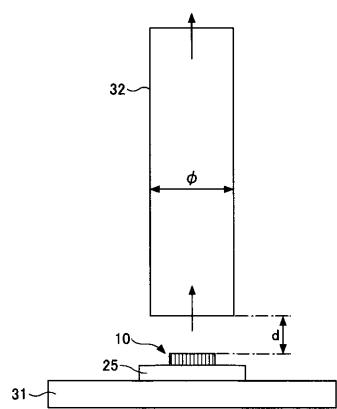
【図2】



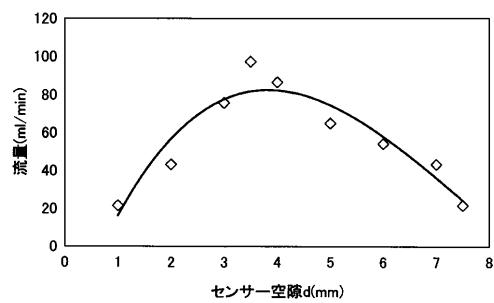
【図3】



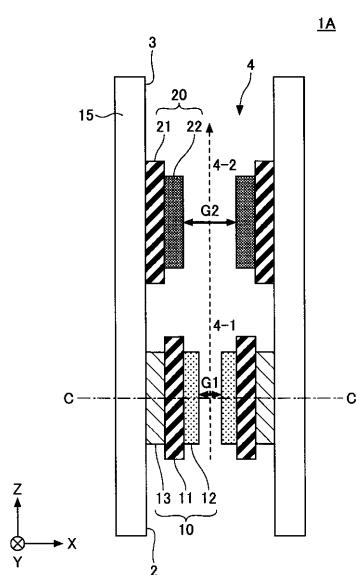
【図4】



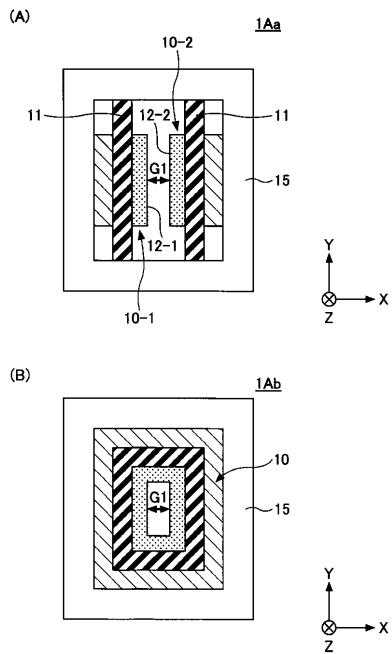
【図5】



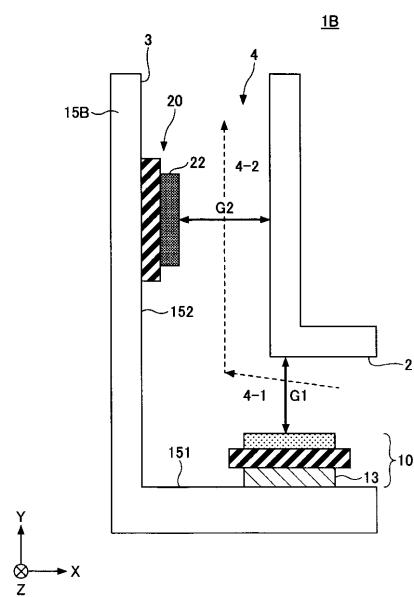
【図6】



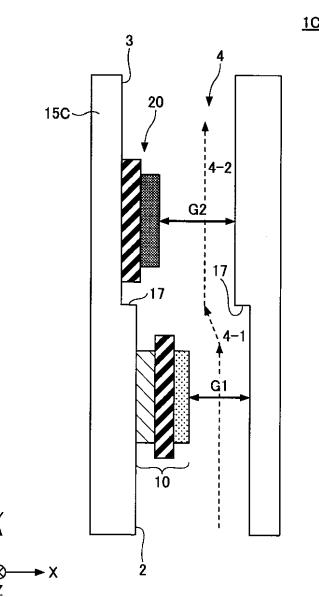
【図7】



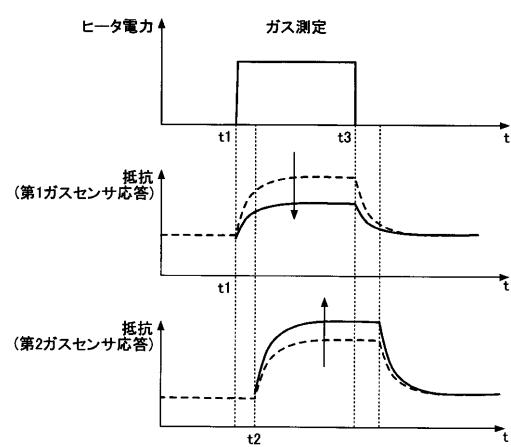
【図 8】



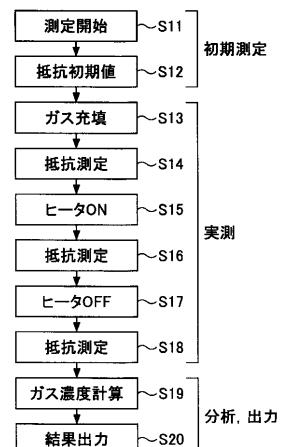
【図 9】



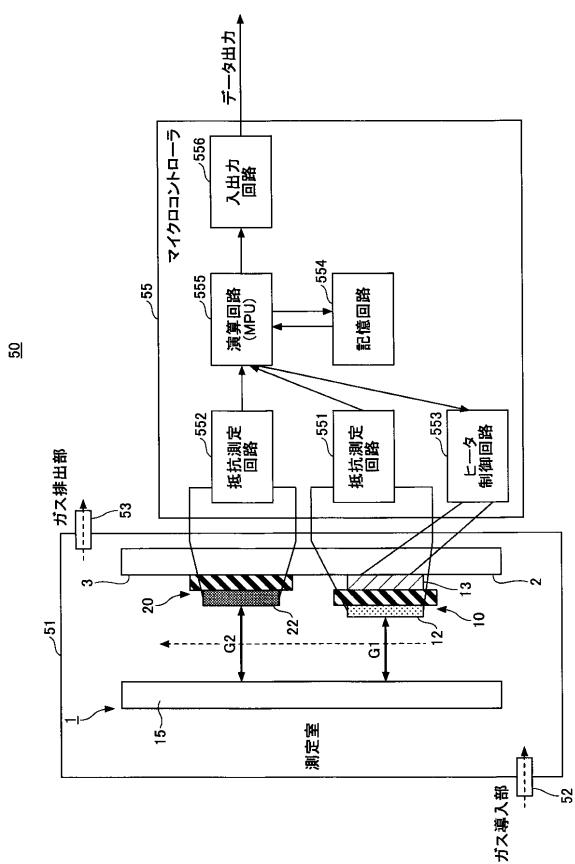
【図 10】



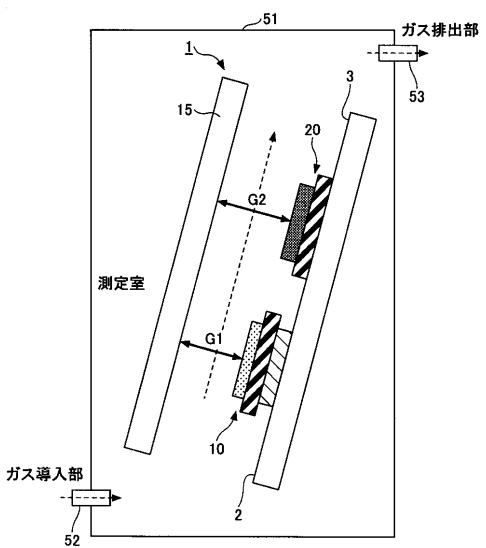
【図 11】



【図 1 2】



【図 1 3】



フロントページの続き

(72)発明者 百瀬 悟
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 丑込 道雄
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 柄澤 一明
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

F ターム(参考) 2G046 BH01 BH03 BJ08 CA04 DB01 DC06 DC07 DC08 FB02 FB08
FC01 FE11 FE39 FE44 FE48