

電界制御型グリッドによる  
ガスセンサ検出特性の変調  
(Modulation of gas sensor detection characteristics  
by an electric field control type grid)

2026 年 1 月

博士 (工学)

水谷 学世

豊橋技術科学大学

電気・電子情報工学 専攻	学籍番号	第 219202 号	指導教員	澤田和明 高橋一浩
氏名	水谷 学世			

## 論文内容の要旨 (博士)

博士学位論文名	電界制御型グリッドによるガスセンサ検出特性の変調
---------	--------------------------

(要旨 1,200 字程度)

ガスセンサの高機能化に向けた研究開発が国内外で盛んに行われている。ガスセンサは、小型かつ簡易に空気中の特定の気化成分（ガス）を検出できる。従来、ガスセンサがガスを検出する原理に着目した手法に関する研究開発が進められてきた。しかし、低濃度ガスの検出や成分ごとに選択的に検出することは今日でも大きな技術的課題である。

本研究では、単一のガスセンサと組み合わせることでガスの識別を容易にするデバイス（グリッド）を開発した。グリッドは、ガスの化学的・物理的性質を変化させることで、ガスセンサ出力をガスの性質に応じて変調させる。このガスセンサ出力の変調により、ガスセンサのみでガスを検出させた場合より明確に成分の識別ができる。グリッドは、幅  $15\ \mu\text{m}$  の金属細線を、 $15\ \mu\text{m}$  間隔で平行に配列した格子構造と、その下の貫通孔を有するシリコン基板上で構成されている。ガスは金属細線の隙間・貫通孔の順に通抜け、ガスセンサへ到達する。

ガスの性質をそれぞれ異なる方法で変化させる数種類のグリッドを本学の LSI 工場で作製した。グリッド作製後に基礎実験を行った結果、金属細線の周囲に電界を形成する電界制御型グリッドが、ガスの物性変化や取り扱いの点で有利であると判断した。次に、グリッド周囲の電界強度をシミュレーションした。その結果、印加電圧の増加に伴い、主に金属線と空気の界面付近で電界強度が増加することを確認した。また、グリッドとガスセンサを固定するための治具も、ガスがグリッドを通り抜けやすいように最適化した構造のものを作製した。

本研究では、まず類似した分子構造を持ついくつかのガスに対するガスセンサ出力の検証を実施した。これは、グリッドへの印加電圧の大きさに応じてガスセンサ出力が変調できるかどうかの基礎検証である。まず、極性が異なるが、構造が類似するアセトン、イソプロパノール (IPA)、プロパンを用いた。その結果、ガスごとに異なる傾向のデータであることを確認した。本実験では、グリッドとガスセンサを組み合わせることで、極性の異なるガスを識別できる可能性を見出した。

次に、鏡像異性体の識別の可能性を検証した。鏡像異性体は、鏡像のように正反対の化学構造を持つ。また、化学的性質や物理的性質が同じであっても、人間は異なる匂いとして感じることもある。鏡像異性体の識別が可能になれば、人間の鼻を模倣したガスセンサ（匂いセンサ）の開発が進む可能性がある。実験結果では、印加電圧を増加させることで、鏡像異性体の関係にある内、一方のガスに対するガスセンサの出力が、もう片方よりも高くなった。

本研究の実験結果から、電界制御型グリッドはガスセンサの出力を変化させることができることがわかった。グリッドがガスの種類ごとにガスセンサの出力を変化させる要因はいくつか考えられる。まず、グリッドが特定の分子に電荷を与えたり、官能基をイオン化したりすることが考えられる。これにより、

ガスとガスセンサ間の酸化還元反応が促進され、ガスセンサ出力が増加した可能性がある。また、帯電したガス分子が金属細線に吸着し、ガスセンサに到達するガス分子の量が減少した可能性もある。

このグリッドは、治具などの実験器具をカスタマイズすることで、あらゆる検出方法のガスセンサに使用可能であり、より多様なデータが得られることが期待される。

Department of Electrical and Electronic Information Engineering	Student ID Number	D219202	Supervisors	Kazuaki Sawada
Applicant's name	Manase Mizutani			Kazuhiro Takahashi

## Abstract (Doctor)

Title of Thesis	Modulation of gas sensor detection characteristics by an electric field control type grid
-----------------	---

Approx. 800 words

Research and developments have been actively conducted to improve the functionality of gas sensors. These gas sensors can use to detect specific vaporized components present in the air in small and easy. Research and development have been conducted on methods that focus on the principles by which gas sensors detect gases. However, detecting low concentrations of gases and selectively detecting each component remain major technical challenges.

In this study, we developed devices (grid) that can be combined with a single gas sensor to make it easier to identify gases. The grid modulates the gas sensor output by changing the chemical and physical properties of the gas itself. This modulation allows the components to be identified more clearly than when the gas is detected using only the gas sensor. The grid consists of a lattice structure in which 15  $\mu\text{m}$ -wide metal wires are arranged in parallel at 15  $\mu\text{m}$  intervals, and a silicon substrate with through-holes underneath. Gasses pass through the gaps between the metal wires, then exit the through-holes and reach the gas sensor.

We fabricated several types of grids at our university's LSI factory. These change gas properties in different ways. After creating grids for all methods, we conducted basic experiments. As a result, we determined that the electric field control type grid, which applied voltage and forms an electric field around the metal wire, is advantageous in terms of gas property changes and handling. Next, we simulated the electric field strength around the grid. As a result, we confirmed that the electric field strength increases mainly near the interface between the metal wire and air as the applied voltage increases. We also created a jig for fixing the grid and gas sensor with an optimized structure to allow gas to easily pass through the grid.

In this study, we verified the gas sensor output for several gases with similar molecular structures. At this time, we focused on whether the output of the gas sensor changes depending on the magnitude of the voltage applied to the grid. First, we used acetone, isopropanol (IPA), and propane in first experiment. These gases have different polarities but similar structure. Prior to the experiment, we simulated the electric field strength of surrounding the grid. As a result, we confirmed the electric field strength increased near the interface between the metal wire and the air primarily as the applied voltage increased. Also, we created a jig for use in experiments using the grid. We compared the waveform of the data detected without applying a voltage and the increase or decrease in output when a voltage was applied. As a result, we confirmed that the data was different trend of each gas. In this experiment, we found the possibility to distinguish gases between different polarities by combining the grid and a gas sensor.

Next, we examined the possibility of distinguishing enantiomers. Enantiomers have opposite chemical structures, like mirror images. Furthermore, even though chemical properties or physical properties are the same, humans may feel them as different odors. If the enantiomers could be distinguished, the development

of gas sensor (odor sensor) that mimics the human nose can advance. The results showed that the output of the gas sensor for one of the enantiomeric gases became higher than the another by increasing the applied voltage.

The experimental result in this study, the electric field control type grid could change the gas sensor output. There are several possible factors that cause the grid to modulate the gas sensor output for each gas type. First, it is thought that the grid imparts a charge or ionizes the functional groups to the specific molecules. These promote oxidation-reduction reactions between the gas and the gas sensor, resulting in an increase in the gas sensor output. Another possibility is that the some charged molecules adsorb to the metal wire and decrease the amount of molecule reaching the gas sensor.

The grid can be used with any gas sensor using any detection method by customizing the experimental system, such as the fixture, and is expected to lead to a wider variety of data.

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 ガスセンサの位置づけ.....	1
1.3 ガスセンシング技術.....	2
1.3.1 ガスクロマトグラフィー.....	2
1.3.2 E-nose.....	4
1.4 ガスセンサの検出方式.....	5
1.4.1 半導体式ガスセンサ.....	5
1.4.2 電気化学式ガスセンサ.....	6
1.4.3 水晶振動子式ガスセンサ.....	6
1.4.4 膜型表面応力式ガスセンサ.....	7
1.4.5 非分散型赤外線吸収方式ガスセンサ.....	7
1.4.6 電位検出型ガスセンサ.....	7
1.5 ガスセンサの応用分野.....	11
1.5.1 食品の品質検査.....	11
1.5.2 環境計測.....	11
1.5.3 医療診断.....	12
1.5.4 植物の健康管理.....	12
1.6 近年のガスセンサの研究.....	13
1.6.1 基礎研究.....	13
1.6.2 応用研究・商品.....	16
1.7 ガスセンシングの課題.....	17
1.8 本研究の目的.....	18
1.9 論文の構成.....	19
参考文献.....	20
第2章 電界制御型グリッド.....	25

2.1	緒言 .....	25
2.2	グリッドの基本構造 .....	25
2.3	グリッドの作製プロセス .....	26
2.4	測定系 .....	27
2.5	提案グリッドの種類 .....	29
2.5.1	異幅グリッド .....	29
2.5.1.1	異幅グリッドの寸法の違いによるガスセンサ応答差 .....	29
2.5.1.2	個々の分子に対する作用の可能性の検討 .....	31
2.5.1.3	結果と課題 .....	31
2.5.2	電界制御型グリッド .....	31
2.5.2.1	電界制御型グリッドの作製 .....	31
2.5.2.2	電界制御型グリッドの実験結果 .....	31
2.5.3	触媒式グリッド .....	34
2.5.3.1	グリッドへの触媒担持 .....	34
2.5.3.2	触媒式グリッドによる反応メカニズム .....	34
2.5.3.3	触媒式グリッドの実験結果 .....	34
2.6	グリッドの選定 .....	36
2.7	結言 .....	36
参考文献 .....		37
第3章	極性/非極性分子の識別 .....	38
3.1	緒言 .....	38
3.2	極性 .....	38
3.3	電界制御型グリッド透過前後のガス分子 .....	39
3.3.1	強電界によるナノ粒子の帯電 .....	39
3.3.2	ガスセンサ出力変化のメカニズム .....	41
3.3.3	実験内容 .....	41
3.4	測定系の構築 .....	43
3.4.1	シミュレーション .....	43
3.4.2	治具の開発 .....	45

3.4.3	サンプルガス .....	48
3.4.4	測定系 .....	49
<b>3.5</b>	<b>実験結果.....</b>	<b>50</b>
3.5.1	単一ガスセンサと電界制御型グリッドを組合せたガスセンサ応答実験.....	50
3.5.1.1	実験条件.....	50
3.5.1.2	実験結果.....	51
3.5.2	ガスの湿度条件を同様にした場合のガスセンサ応答実験.....	54
3.5.2.1	絶対湿度.....	54
3.5.2.2	実験条件.....	54
3.5.2.3	実験結果.....	55
3.5.3	ガスセンサを変えた場合での応答実験.....	58
3.5.3.1	センサとソフトウェア .....	58
3.5.3.2	実験条件.....	58
3.5.3.3	実験結果.....	58
<b>3.6</b>	<b>考察.....</b>	<b>61</b>
<b>3.7</b>	<b>結言.....</b>	<b>62</b>
	参考文献.....	63
<b>第4章</b>	<b>鏡像異性体の識別.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1</b>	<b>緒言.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2</b>	<b>鏡像異性体について.....</b>	<b>65</b>
4.2.1	異性体の分類.....	65
4.2.2	鏡像異性体の命名.....	66
4.2.3	鏡像異性体の性質.....	68
4.2.4	ガスクロマトグラフィーによる鏡像異性体の識別.....	68
4.2.5	ガスセンサによる鏡像異性体の識別.....	69
<b>4.3</b>	<b>実験.....</b>	<b>70</b>
4.3.1	サンプルガス .....	70
4.3.2	測定方法.....	72
4.3.3	実験結果.....	72

4.4 考察 .....	78
4.5 結言 .....	81
参考文献 .....	82
第5章 総括 .....	84
謝辞 .....	86
研究業績 .....	87

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

我々を取り巻く環境には常に気化成分（ガス）が存在し、特定のガスの有無や濃度を検出することで環境の状態を認識できる。しかし、ガスの種類は混合気も合わせると、ほとんど無数に存在する。その中で、特定のガスを何らかの機器で識別しようとする場合、濃度と選択性の観点からデータの精度を担保することが非常に難しい。従って、ガスの種類が膨大であり、互いに性質が似ているガスも存在することがガスを機器で検出・識別する上で大きな課題となる。

従来、高精度なガス分析のため、ガスクロマトグラフィーが使用されてきたが、ガスクロマトグラフィーは装置体積が大きく高価である。また、シリンジで採取したガスを装置に注入して分析するため、ガスクロマトグラフィーを用いた大気中のガスのリアルタイム計測は困難である。一方、小型で安価かつ継続的に計測できるデバイスとして、ガスセンサの社会実装を進める研究・開発が盛んに行われている。第1章では、ガスセンサ及びガスセンシング技術の概要および、これまで世の中で行われてきた検出精度の向上への取り組みについて述べる。

## 1.2 ガスセンサの位置づけ

世の中に普及しているセンサは、主にヒトの五感（視覚、聴覚、触覚、味覚、嗅覚）を代替するものとして使用される（Time of Flight センサやジャイロセンサのように直接的に五感に基づいたものでないセンサも存在する）。例えば、視覚は可視光、聴覚は音波、触覚は圧力といった物理量を計測するものであり、それぞれに定量的な評価ができるような尺度が存在する。そのため、これらの感覚に対応する物理センサ（イメージセンサ、收音マイク、圧力センサなど）の研究・開発は古くから行われており、現在ではヒトの性能を大きく上回るセンサが様々な製品に組み込まれている。

一方、味覚及び嗅覚の検出対象は多種類の化学物質によってもたらされる。また、どのような味・匂いがするかは持って生まれた主観的な感覚である。そのため、味覚センサと嗅覚センサ（ガスセンサ）の研究・開発を行う場合、どの成分をどの程度検出すれば良いか、という感覚とデータの紐づけが重要となる。

味を数値化する味覚センサは、検出部として使用される脂質膜と味物質の相互作用により生じる脂質膜内の電圧変化を読み取る原理のものが開発されている[1]。複数の脂質膜によりそれぞれが異なる味を検出できるよう、脂質膜の成分が調整されている。例えば、塩味に応答するセンサの検出部は荷電脂質分子の含量を多くし、表面の親水性を高め、イオンとの静電相互作用を起しやすくしている。反対に、苦味に応答するセンサの検出部は脂質含

量を少なくし、疎水性を高めている。このセンサ方式では、味覚センサと味物質の相互作用で生じる電圧変化が味覚の尺度となる。いずれにしても、味覚センサの場合、液状の味物質が検出部を覆うため、比較的高い分解能で分析できる。

対して、ガスセンサは ppm 以下の低濃度の成分を検出するものであり、味覚センサの検出条件と比べると、検出対象の密度（濃度）が極めて低い。さらに、ガスセンサの出力がガスの濃さによるものか、刺激性の成分がわずかに含まれているためか、構成成分が多いためか、など考慮する要因がいくつもあり、これらの要因が複雑に絡み合っている。そのため、ガスセンサのデータに対しては、一様の尺度を決めることが困難である。そのため、ガスセンサの実利用は他の五感センサより難しい

## 1.3 ガスセンシング技術

1.1 項で述べたように、採取したガス成分ごとの濃度を高精度で計測するために、ガスクロマトグラフィーが使われてきた。現在も研究開発や環境計測のために使用している企業・研究機関が多くある。

一方、ガスセンシングの高度化とシステムの簡素化のためには、生体工学（バイオニクス）の観点から人の嗅覚の仕組みを把握し、それを装置に反映することが近道である。

本項では、ガスを検出する装置の構成をまず紹介し、続いて現在使用されているガス検出装置はどのようにガスの信号を成分ごとに出力しているのかを紹介する。

### 1.3.1 ガスクロマトグラフィー

ガス機器分析として、多くの研究でガスクロマトグラフィー質量分析（Gas chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS）（図 1.1）が用いられてきた。GC-MS は予め標準物質や文献などによる基礎データを得た後、測定データから得られる保持時間の一致による化合物の同定を行う。GC-MS を用いて評価を行う時、シリンジで採取したサンプルを試料室へ注入する。試料室に注入されたサンプルは、窒素やヘリウムのようなキャリアガスによってカラムへ運ばれ、化合物ごとに分離されながら検出部へ到達する。サンプルがカラムへ到達してから、カラムによって保持・分離され、分離された成分ごとに検出器で検出する。カラムを経て検出器まで到達するまでの時間（保持時間）は化合物ごとに異なる。また、ピーク面積の比較により、サンプル中の特定の化合物の質量を求めることができる。これらの原理からサンプル中の化合物の分離・定量・分析が可能となる。

さらに、ガスをガスクロマトグラフィーのカラム出口から嗅ぎ口へと放出させ、嗅ぎ口から出るガスをヒトの嗅覚を使用した官能評価も行ったうえで、ガスクロマトグラフィーによる化学測定の結果と合わせて分析する手法もある（GC 匂い嗅ぎ分析, GC-Olfactometry: GC-O）（図 1.2） [2]。

2023 年には GC-MS とヒトの嗅覚を使用した空気清浄機の評価方法（ISO 16000-44）が

規定された[3]. ISO 16000-44 に沿った試験方法の検証もされており、化学測定と官能評価の結果に違いが見られるため、化学分析だけでは空気清浄機の性能に関する十分な情報が得られない。この官能評価は空気清浄機の性能を文書化する際にも重要であると報告されている[4].

しかし、GC-MS は一般的に据え置き型装置として使用されるため、携帯して現場に持ち込むことが難しく、シリンジによる抜き取り検査で分析する。よって、リアルタイムでのガスセンシングができない。GC-O の分析結果は分析者個人の感覚に委ねられる。嗅ぐガスへの感じ方は嗅ぐ個人、また嗅ぐ時間・体調によって様々であるため、分析結果に共通認識を持ちづらいケースも考えられる。ガスクロマトグラフィーを用いるガス分析は高価であることも導入を難しくさせる要因となる。

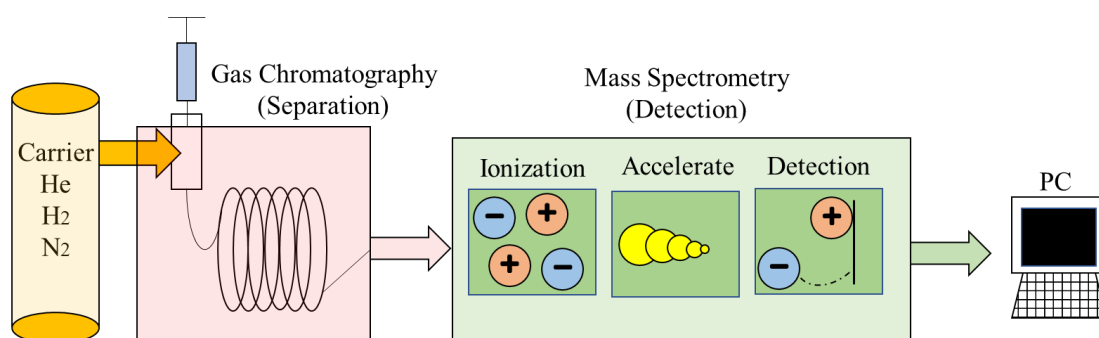


図 1.1 GC-MS の基本構造.

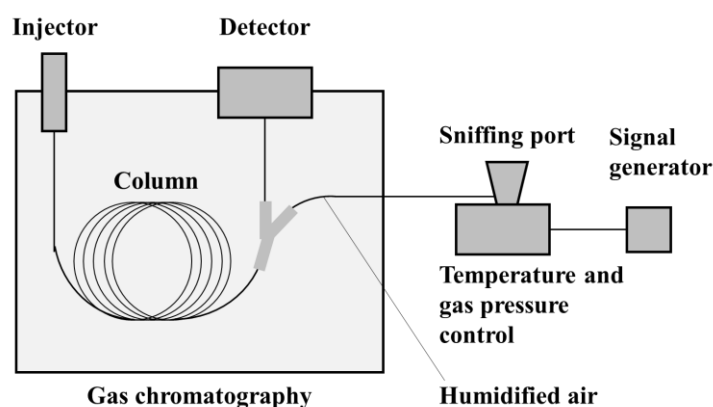


図 1.2 GC-O の基本構造.

### 1.3.2 E-nose

GC-MS と異なるガス分析機器として、電子鼻 (Electronic-nose, E-nose) が開発されてきた。E-nose は、応答特性がそれぞれ異なるガスセンサを集積化し、応答パターンから機械学習によってガスを識別する。これはヒトの嗅覚システムを模倣したガスセンシングの手法であり、嗅覚受容体の代わりとして、ガスの組成や極性などに対して応答の異なる複数のガス検出部、脳にあたることを機械学習で代替する [5]。

E-nose が開発される以前のガスセンサを使用したガス分析機器は、単一または複数のガスセンサをアレイ化したものであり、E-nose と同様大気中のガスに対するリアルタイム計測のデータを生成するためのものであった。センサアレイを構築することで、それぞれのガスセンサが、特定の化学物質に対し反応するように設計することができる。ここで、仮にガスセンサのみでガス識別を行おうとする場合、ガスを構成する成分の数と同数のセンサが必要となる。そのため、高感度で選択性が高いセンサをアレイ化する必要がある。これは技術的ハードルが高いうえ、装置構成にかかる金額も高価になる。

E-nose において機械学習は、少ないガスセンサでもガスの識別ができるようにするために用いる。ガスセンサが多様なガスを検出することで、ガスセンサ出力のデータベースが構築される。このデータベースは、機械学習の学習データに使用され、機械学習の学習量が多いほどガス成分の識別精度が向上する。学習データにより、それぞれのガス成分を一意的に分類でき、E-nose によるガスの自動識別を行うことができる。

機械学習とセンサアレイを組み合わせることで、検出可能な化学物質の数がセンサの数よりも多くなる [6]。また、E-nose においては選択性が低いガスセンサも使用できる。

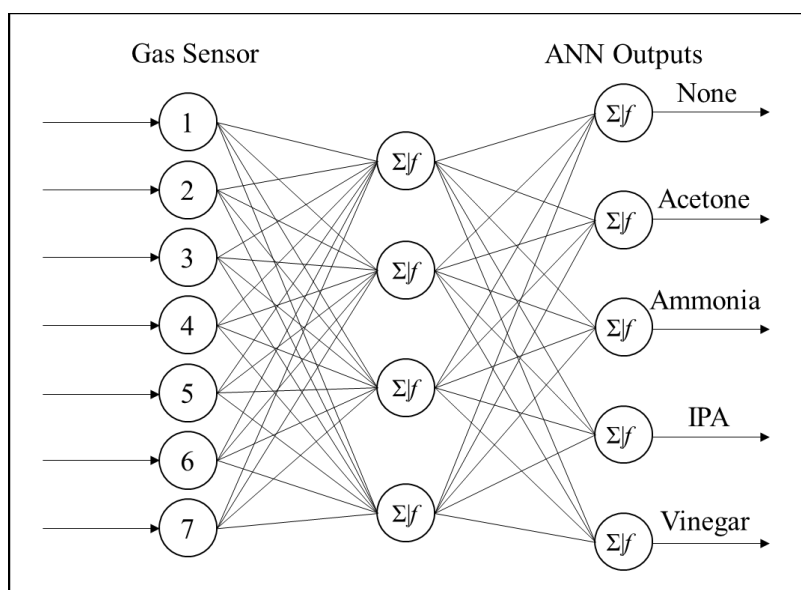


図 1.3 人工ニューラルネットワーク (Artificial Neural Network, ANN (機械学習モデルの 1 つ)) を使ったセンサデータの学習によるガス識別の模式図。 ※[6]を参考に作成

## 1.4 ガスセンサの検出方式

E-nose のような、ガスセンサと機械学習を組み合わせたガスセンシング技術が開発されたことで、GC-MS よりもガス成分の識別における装置規模や価格のハードルが大きく下がった。しかし、仮に機械学習のレベルが高度化しても、高い選択性を有するガスセンサを搭載しなければ、検出対象でないガスにも応答してしまう。そのため、E-nose に用いられるガスセンサには、ヒトの嗅覚受容体と同様、ガスの中に存在する特定のガス成分を計測できなければならない[7]。

ガスセンサのほとんどは単一で使用する場合、特定のガス成分に対する指向性を有する一方、不特定多数のガスに対してもいくらか応答してしまう。そのためガスセンサだけでガスの識別を行おうとすると、世の中に気体として存在するそれぞれのガスに対して指向性を持つような、ほとんど無数のガスセンサをアレイ化する必要がある。

これまで、数多くの E-nose が開発されており、様々な方式のガスセンサが搭載されている。様々な原理・特性を持つガスセンサを用いることで、互いに検出できない成分の情報を補完することができる。本節では、ガスセンサの検出方式について概説する。具体的には、半導体式ガスセンサ、電気化学式ガスセンサ、水晶振動子式ガスセンサ、膜型表面応力式ガスセンサ、非分散型赤外線吸収方式ガスセンサ、電位検出型ガスセンサについて説明する。

### 1.4.1 半導体式ガスセンサ

半導体式ガスセンサの検出部には金属酸化物半導体が多く使用される場合が多い。半導体式ガスセンサでガスを検出する場合、検出部表面でのガスの吸脱着に伴う電気抵抗の変化を利用している[8-9]。半導体式ガスセンサの特徴は、安価で入手しやすい点がある一方、検出対象とする成分以外の多くのガス成分に反応するため、選択性に乏しいデメリットもある。また、ガスを検出しやすくするために、検出部を 300-500 °C に昇温させ、ガスへの応答性を高める必要があるものもある。この場合、ヒトが室温で匂いを嗅ぐ場合とは気体の温度条件が大きく異なる。

図 1.4 に半導体式ガスセンサで SO<sub>2</sub> (二酸化硫黄)を検出する時のガスセンサ検出部の応答について示す。ガスセンサの検出部にも n 型(図 4(a))と p 型(図 4(b))がある。また、いずれも検出部表面に O<sub>2</sub>(酸化膜)が存在する。

n 型金属酸化物 (例: SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) においては、電子がドナー準位から伝導帯へ移る。p 型金属酸化物 (例: NiO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) では、ホールが価電子帯からアクセプタ準位へ移る。伝導帯への電子移動、価電子帯からのホールの移動はいずれも材料内のキャリア数を増加させ、半導体の導電性が向上する。よって、室温では金属酸化物は絶縁体となるが、高温では導体となる。n 型半導体は電子空乏層 (Electron Depletion Layer, EDL), p 型半導体は正孔蓄積層 (Hole Accumulation Layer, HAL) を形成する。

ガスセンサを酸化性ガス（例：Cl<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>）に曝露すると、センサ表面の O<sub>2</sub> イオンがそれらを酸化し、EDL または HAL から電子を引っ張る。その結果、EDL と HAL が増大し、n 型半導体では導電性が上昇し、p 型半導体では導電性が低下する。反応性ガスの濃度が高いほど、検出部の抵抗変化は大きくなる。還元性ガスがガスセンサ周辺から無くなると、元の抵抗値に戻る。ガスセンサを還元性ガス（例：CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, エタノール, アセトンなど）に曝露すると、酸化性ガスの場合とは正反対の反応が起こる（EDL と HAL が減少する）。つまり、n 型半導体の電気伝導率が低下し、p 型半導体は増加する [10]。

#### 1.4.2 電気化学式ガスセンサ

電気化学式ガスセンサは、電極にて対象ガスを酸化または還元し、生じる電流を測定することで対象ガスの濃度を測定する。図 1.5 に示すように構造中に電解質と接触する 2 つまたは 3 つの電極を有しており、金などの貴金属を多孔質の疎水性膜に固定して作られる [11-13]。作動電極は多孔質膜を介して電解質と周囲空気の両方と接触する。電解質には主にリン酸・硫酸などの酸が使用される。対象ガスはセンサ構造中へ拡散した後、多孔質膜の背面から作動電極に到達し、酸化または還元される。この時、外部回路を通過する電流が生じる。電圧は、2 電極構成の場合は作動電極と対電極の間、3 電極構成の場合は作動電極と参照電極の間に印加される（図 1.5）。対電極では、等しく反対の反応が起こり、例えば作動電極で酸化反応が起きると、対電極では還元反応が起きる。

電気化学式ガスセンサは、低消費電力、高感度、高選択性などの利点があるが、電解質の蒸発により寿命に限られるという問題があった。そこで、電解質に低揮発性かつ優れた熱安定性を持つ室温イオン液体を使用することで高温下でも長期間使用できる電気化学式センサも提案されている [14]。

#### 1.4.3 水晶振動子式ガスセンサ

水晶振動子 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) は重量センサとして、高い安定性と高感度を有する。簡単な構造であり、かつナノグラムの質量変化を検出することができる [15]。

QCM ガスセンサの検出原理は圧電効果に基づいており、QCM に交流電圧を印加すると、水晶が一定周波数で振動する。QCM でガス分子を検出するためには、QCM 表面に有機膜などのガス感応膜を成膜し、感応膜にガス分子を吸着させる。図 1.6 のように、分子が感応膜に吸着すると、周波数が変化する。これが、ガスセンサ応答として出力される [16-17]。また、QCM に異なる吸着特性を持つ感応膜を塗布することで、同じガスに対しても異なるガスセンサ応答を提示させることが可能である。

また、表面弾性波 (Surface Acoustic Wave, SAW) デバイス [18] や圧電薄膜共振子 (Film Bulk Acoustic Resonator, FBAR) [19] など、同じ原理のセンサもあり、QCM はそれらと比べて振動が減衰しにくいいため、細かい周波数シフトを検出できる。ただし、有機膜の成膜と塗布に手間がかかり、膜厚や表面の凹凸を細かく制御することが難しい。

#### 1.4.4 膜型表面応力式ガスセンサ

膜型表面応力式ガスセンサ(Membrane-type Surface stress Sensors, MSS) は吉川元起博士, Heinrich Rohrer 博士らが共同で開発したガスセンサである[20-22]. 計測原理はピエゾ抵抗式センサのように, たわみ, 共振周波数シフトの信号を出力し, 検出対象物の体積・質量を計測する. また, ガスが吸着する感応膜を, 信号を読み出すための4つの抵抗器で支えるホイートストンブリッジ回路を形成している.

それまでの基本構造として, 抵抗器から1本の感応膜が伸びたカンチレバー形状のガスセンサが提案されていた[23]. カンチレバー形状のセンサは, レーザーをカンチレバー表面に照射し, 反射光からたわみの度合いを測る例が多かった. しかしこの方式では, 光学系の小型化が難しく, またレーザーの位置決めなどの操作が必要であるなど課題が多くあった. これらの課題の解決策として, MSSが開発された. 4つの抵抗器すべてが対極と反対の抵抗変化をするため, データ分解能が向上し, 自己補償によって熱安定性も向上する.

#### 1.4.5 非分散型赤外線吸収方式ガスセンサ

非分散型赤外線吸収方式は英名で NDIR (Non-Dispersive infrared Absorption) と呼ばれる. 非分散型とは特定の波長を測定する方式のことを指す. この方式は, 気体へ赤外線を照射した時, 吸収された赤外線の波長と吸収量から, 特定のガスの濃度を計測することができる(図 1.7) [24]. この検出方式は, CO<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>のような低分子のガスの選択性に優れている.

#### 1.4.6 電位検出型ガスセンサ

電位検出型ガスセンサは, 澤田和明博士らが開発したものであり, イメージセンサ素子を256×256で集積したセンサアレイを用いる. このアレイ上には, 感応膜が成膜されている[25]. 感応膜にガスが吸着する時, 感応膜内の導電性や誘電性の変化などを総合してイメージセンサ素子で電位変化として捉えている. この電位変化がガス検出の指標となる.

電位検出型ガスセンサの顕微鏡写真を図 1.8 に示す. 各ガス感応膜の応答は, 1素子における出力電圧変化を時系列データとして出力できる. また, ガスに対する感応膜の応答は図 1.9 のような画像として出力することができる. 出力画像における色の変化は, 電位検出型ガスセンサの電位変化に対応している.

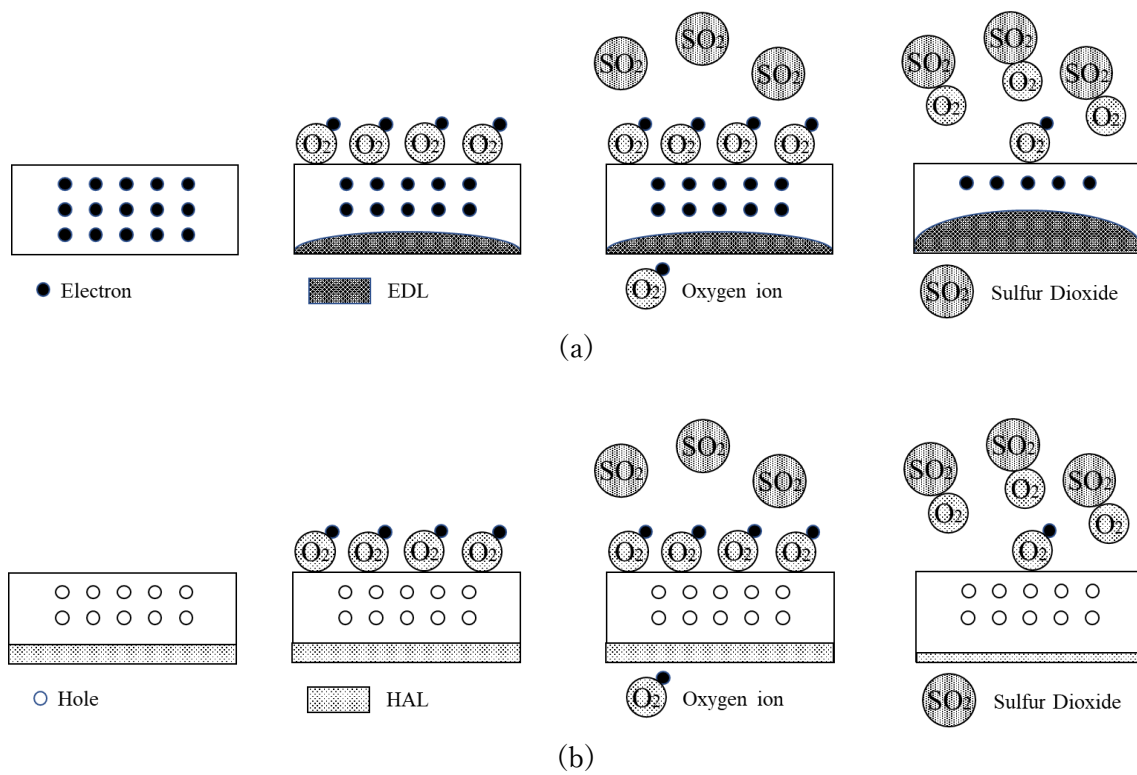


図 1.4 SO<sub>2</sub>による半導体式ガスセンサ検出部の表面と内部の変化. ※[10]を参考に作成  
 (a) n型半導体 (b) p型半導体

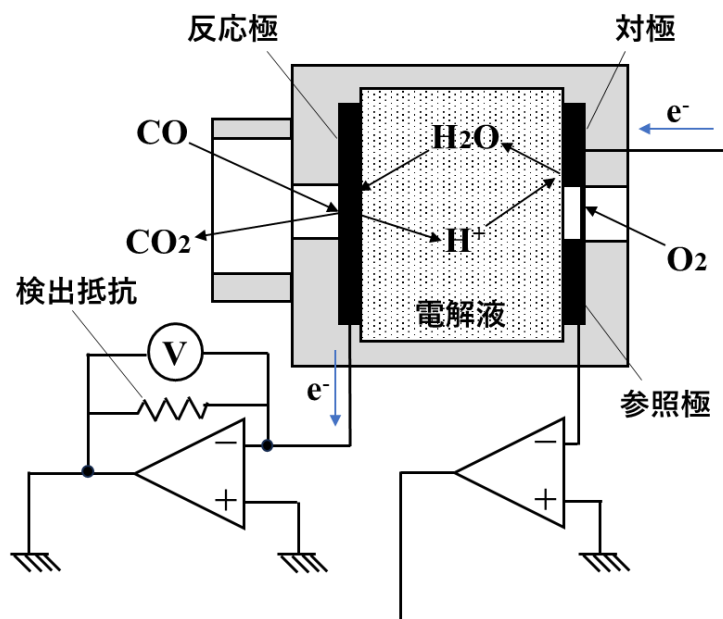


図 1.5 電気化学式ガスセンサの基本構図. ※[11]を参考に作成

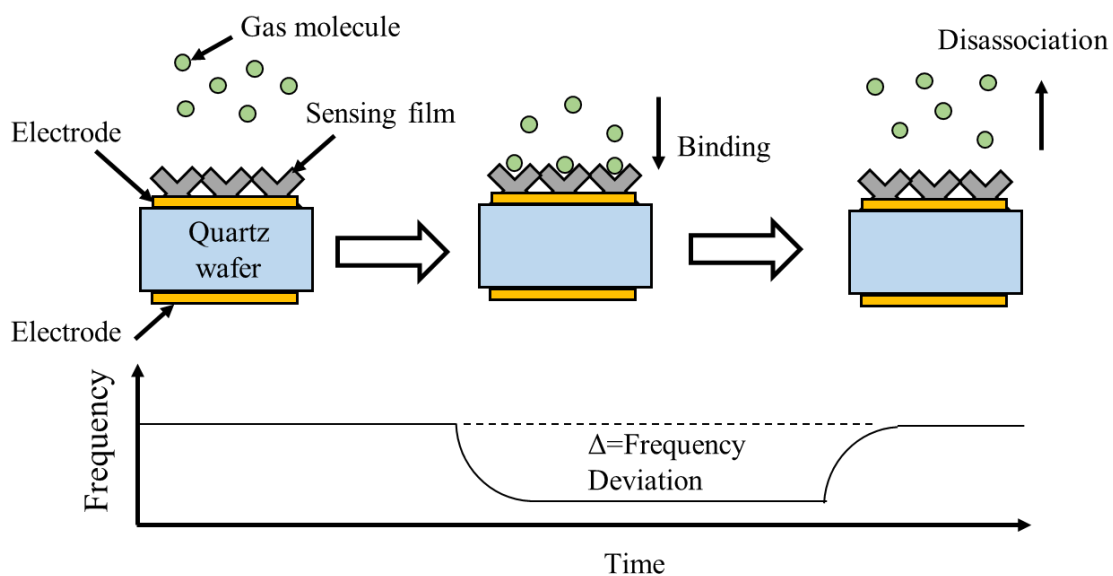


図 1.6 QCM センサの感知と出力変化の模擬図. ※[16]を参考に作成

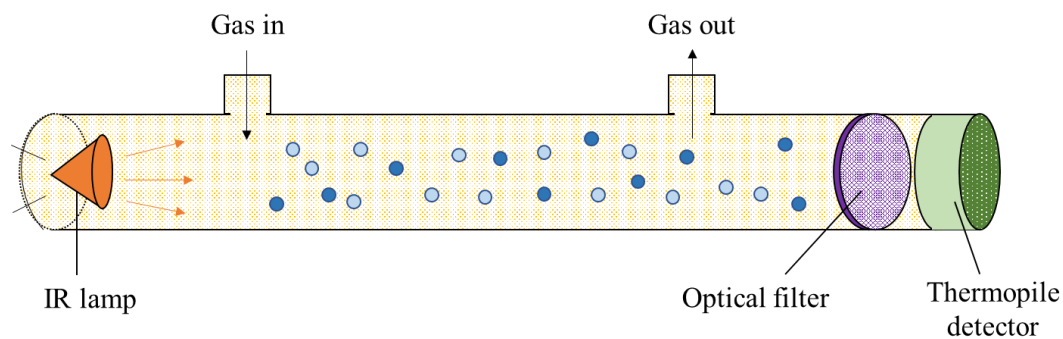


図 1.7 非分散型赤外線吸収方式(NDIR)ガスセンサの基本構造. ※[24]を参考に作成

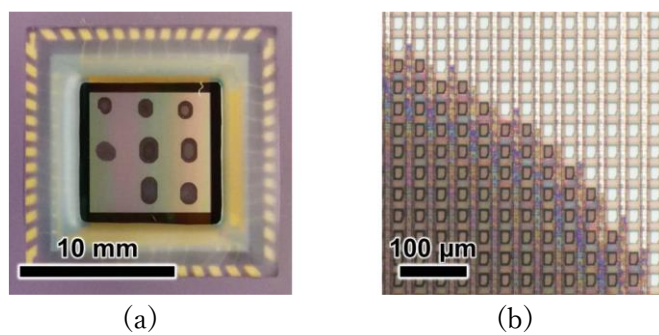


図 1.8 電位検出型ガスセンサアレイ .  
 (a) 全体写真 (b) 拡大写真 (暗部は感応膜が製膜されたイメージセンサ)

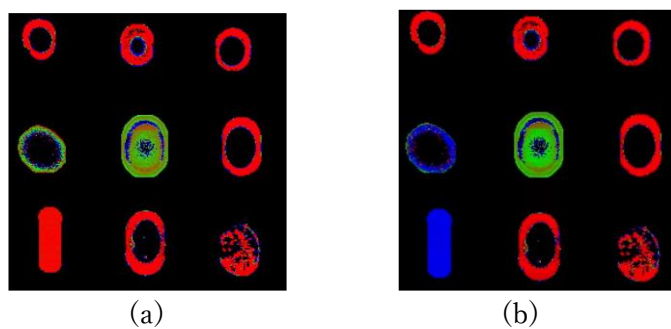


図 1.9 電位検出型ガスセンサアレイ出力画像. (a) ガス曝露前 (b) ガス曝露後

## 1.5 ガスセンサの応用分野

ガスセンサは、単一で使用する場合においても、小型で任意の箇所に複数設置でき、継続的に計測することができるため様々な場面で使用しやすい。本項では、ガスセンサの実用例を分野ごとに紹介する。

### 1.5.1 食品の品質検査

食品の品質管理のために、ガスセンサを社会実装する例として肉あるいは果物の成分分析機器として応用することが挙げられる。現在、食品は主に目視検査や主観検査によって評価されているが、ガスセンサを用いることで客観的な評価ができるようになる。さらに、非破壊で食品状態の迅速な検査を実施できるようになるため、品質検査への応用も期待できる。

肉、特に豚肉に含まれる成分は、重篤な病気や死亡の原因となる寄生虫を媒介するほか、アレルギー疾患を引き起こすことが懸念されている。また、宗教的戒律で、豚肉などに含まれる様々な食品の成分に対して厳格な制限が敷かれている。従って、食品の原産地を明確にし、肉系食品の消費に対する消費者保護を確実にするためのシステムが必要とされている[26]。肉に含まれる成分は、特定の VOC (Volatile Organic Compounds, 揮発性有機化合物) の組成に依存することが知られており、牛肉、豚肉などの食肉の種類をガスセンサで検査する研究が行われてきた。

高品質の果物評価システムの確立が期待されている[27-28]。収穫時の成熟度は、貯蔵寿命と果物の品質を決定する最も重要な要素である。したがって、成熟度は果物が購入可能であり、消費に最適であることを意味する。果物の表皮はしわを作りやすく、また損傷しやすいものが多い。特に熟した果物は、収穫後すぐに柔らかくなり、味が薄くなりやすい。一般的に、果皮の色、形、大きさ、風味、匂い、硬さ、果物の表面を軽く叩いた時に生じる反響などが、果物の熟成を評価する指標として使用されるが、従来の侵襲的な方法では、正確な値の提供に時間がかかる。この場面において、ガスセンサは、果物の香りを高速かつ非破壊的に感知するため、最適な収穫日を予測するために有利である。

### 1.5.2 環境計測

大規模な工場が悪臭の発生源である場合、特定物質の濃度を規制することで、悪臭軽減には一定の効果があつたが、中小規模の工場・事業場やサービス業など悪臭の発生源が多岐にわたる複合臭が原因の場合、特定物質の規制では対策が不十分であった。平成7年以降、ヒト（臭気判定士）の嗅覚を用いて臭気を判定する臭気指数規制が導入された[29]。臭気指数とは臭気が感じられなくなるまで無臭で清浄な気体又は水で薄めた時の希釈倍数の常用対数に10を乗じた値を指す。しかし、臭気指数の測定には測定担当者を始め、管理者・責任

者で構成された組織によって実施されるものである。従って、臭気測定に関わる専門家の育成が相当数必要となるため、ガスセンサの出力値が判定基準となれば、測定時間、人件費等大幅なコスト削減が見込まれる。

硫黄系・塩素系ガスなどの刺激性ガス、メタンなどの爆発性ガスは、職場の安全のために常時モニタリングが必要である[30]。大気汚染物質やガス状危険物質をモニタリングするためにさまざまなガスセンサが開発されてきた。リアルタイムかつ局所的なモニタリングが可能な強固でウェアラブルサイズของガスセンサは、個人にガス状危険物質発生を即時に警告できる。さらに、広範囲に配備されたウェアラブルデバイスに広く配備され、人間の健康状態のリアルタイム通知、安全警告のためのタグ付きデータを提供できる。

### 1.5.3 医療診断

21世紀に入ってから、呼気ガスのVOC分析に関する多くの研究が実施され、癌・喘息・肺炎・COVID-19などのバイオマーカーを探す有望なアプローチとして提案されてきた[31]。当初は呼気成分の詳細な分析手段として、GC-MSが使用され、この時、呼気ガス中のVOCの割合が疾病ごとに示される。VOCの区分は、アルコール・枝分かれ炭化水素・エステル・ケトン・アルデヒド・環状炭化水素・飽和炭化水素/窒素又は硫黄原子を含むVOC・芳香族炭化水素・エーテル・不飽和炭化水素・カルボン酸の12項目としている。

一方、呼気ガスをその場で前処理なく検診する方法として、E-noseを使った研究も報告されている[32-33]。

### 1.5.4 植物の健康管理

作物の生産時において、2025年現在でも病害・虫害が生育を妨げる重要な問題となっており、古くから病気予防・害虫防除目的で農薬が使用されてきた。近年では、農薬に対しても抵抗力を持つ害虫を忌避(きひ)するための薬剤の開発[34]や、病害に対する抵抗性を持たせる薬剤の開発も行われている[35]。

一方、植物自体がガスを放出し、害虫・病気の対策を行っているという報告もある。揮発性代謝物によってお互いがコミュニケーションをとり、害虫の飛来やストレスを他の植物に伝達すると考えられている[36]。また、ある植物が害虫に齧られた時、害虫を捕食する虫を呼び寄せるためのシグナルも揮発性代謝物で送っているとの報告もある[37-38]。

植物のガス(揮発性代謝物)をガスセンサで感知し、必要に応じて必要量の薬剤の散布ができれば、植物の生理現象と薬剤の効果をより引き出すことができる。また、薬剤の散布量が減り、コストも軽減される。

## 1.6 近年のガスセンサの研究

ガスセンサの検出方式など、基礎研究は従来から大学や企業などの研究機関を中心に行われてきた。また、近年ではガスセンサシステムの開発・社会実装を加速させるため、企業間の協業が盛んに行われている。また、複数の機関がアライアンス体制を敷き、それぞれが得意とする技術を提供し合い、開発を進める方策も取られている。

### 1.6.1 基礎研究

酵素や昆虫の嗅覚受容体を使ったガスセンサの基礎研究が進められている。

神崎亮平教授ら（東京大学）は、昆虫の嗅覚受容体のガス検出メカニズムを応用した、ガスセンサを開発した。昆虫は、繁殖、採餌、外敵感知など多くの生命活動にガス成分の情報を利用しており、数 km 先の特定のガス発生源を見つけ出すと言われている。昆虫の嗅覚受容体は、特定のガス物質を受容すると、細胞外から細胞内へ陽イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ) を流入する。これは、ガス分子との相互作用と、シグナルの変換が一体化したシンプルな情報変換機構になっており、ヒトの嗅覚受容体のように複雑な情報変換機構ではない[39]。ガスセンサの検出部として、昆虫の嗅覚受容体それぞれ 2 種（計 4 種、Or56a と Or13a はキイロシヨウジョウバエ、BmOR1 と BmOR3 はカイコガの嗅覚受容体）を使用し、これらを並べたセンサアレイによる、ガスに対する応答を蛍光画像として取得する(図 1.10)[40]。使用する測定データは、測定したい未知のガスと予め調製した既知のガスに対する応答パターンであり、これらを比較し、差分の情報を引き出す。差分の情報は次に調製して計測するガス成分の濃度の更新に使用し、計測・応答パターン比較・濃度の更新を繰り返し、調製したガスが未知のものと同定であるとみなすことができる。

三林浩二教授ら（東京科学大学（前 東京医科歯科大学））は酵素の分子認識機能を利用した生化学式ガスセンサ（バイオスニファ）を開発した[41-42]。酵素の分子認識機能は、気相環境では著しく活性が失われるが、バイオスニファでは、フローセルなどで気体を湿潤させた感応膜に取り込むことで活性の低下を防ぎ、気化成分を選択的に検出できるようにしている。バイオスニファの使用例として、ヒトの呼気中のアルコール成分（エタノールとアセトアルデヒド）の計測、口臭成分のメチルメルカプタンの計測、シックハウス症候群の原因物質である室内空間のホルムアルデヒドの計測などが挙げられる。

バイオスニファの方式は検出対象により構成が変わる。例えば、室内空間を計測するバイオスニファの場合、ホルムアルデヒド認識素子としてホルムアルデヒド脱水素酵素（FALDH）を用いる。反応生成物のニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NADH）の蛍光特性によりホルムアルデヒドを連続的にモニタリングできる(図 1.11) [41]。具体的には、作製した FALDH 固定化膜を、フローセルを取り付けた光ファイバプローブ先端に装着し、計測を行う。この時、ニコチンアミドジヌクレオチド（ $\text{NAD}^{+}$ ）を含むリン酸緩衝液を、フローセルを経由して感応膜に供給することで、反応生成物等の洗浄・除去ができる。

また、QCM ガスセンサに MOF (Metal-Organic Framework, 有機金属構造体 (多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer, PCP) とも呼ばれる) で構成される薄膜を搭載したガスセンサが注目されている。MOF とは金属イオンと有機物の配位結合により形成される多孔性構造物である (図 1.12) [43]。MOF の大きな特徴は、金属イオンと、金属イオン間を架橋する有機配位子の種類の組み合わせにより、細孔の形状やサイズなどを任意に設計・製造することができる点である。 (株)東芝では、MOF 粒子を作製後、溶媒に分散させてインク化したものを水晶振動子に塗布し、QCM ガスセンサと同じ使い方でカビ臭の成分 (2-メチルイソボルネオール) に対する応答実験を実施した (図 1.13) [44]。

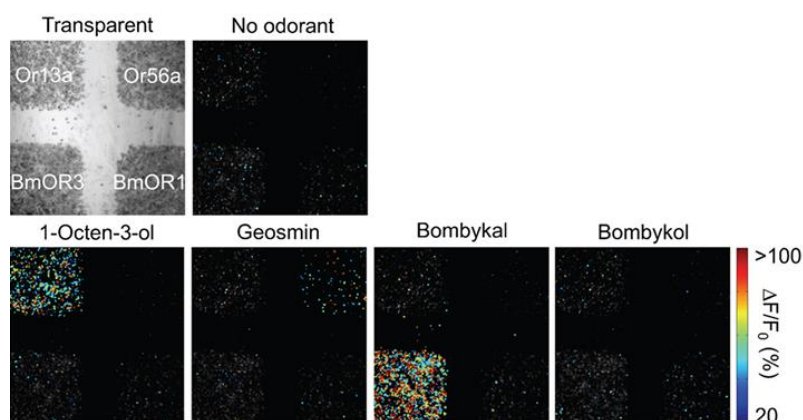


図 1.10 4種の嗅覚受容体を基に作製したセンサアレイによるガスの識別. [40]

上段：センサアレイの配置 (左) とガスが無いときの蛍光パターン (右)

下段：各ガス成分を曝露した時のセンサアレイの蛍光パターン

(日本神経回路学会より使用許諾を得て掲載)

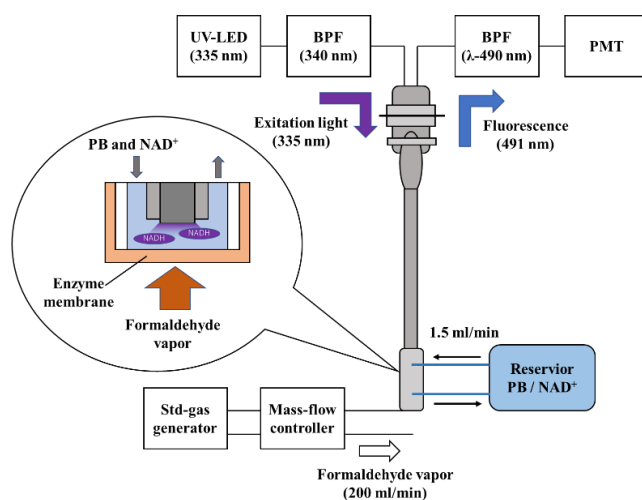


図 1.11 ホルムアルデヒドを検出する光学式バイオスニファの検出原理.

※[41]を参考に作成

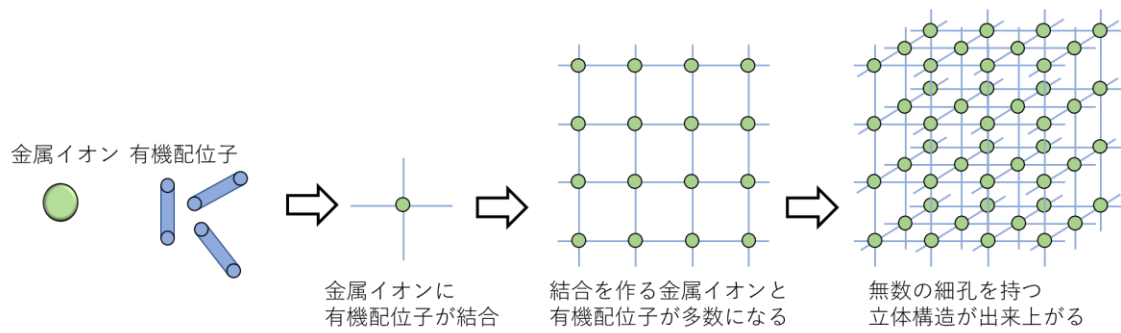


図 1.12 金属イオンと有機配位子から作られる MOF (Metal-Organic Framework) .  
 ※[43]を参考に作成

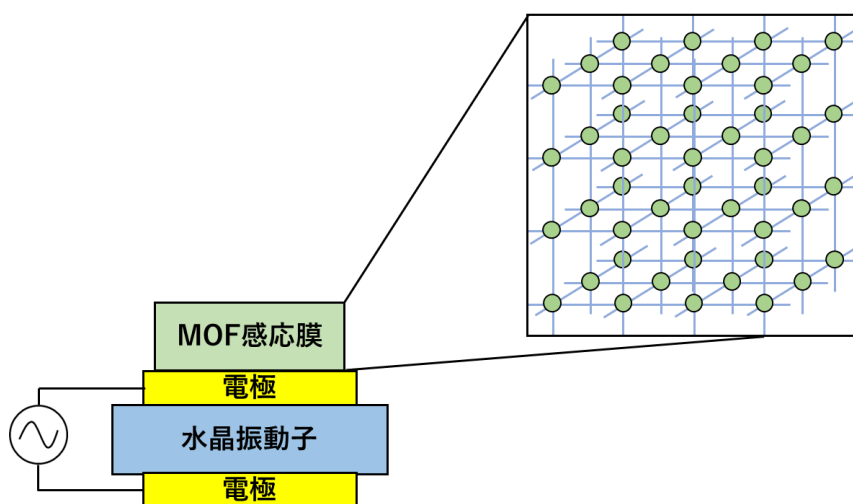


図 1.13 MOF ナノ粒子を塗布形成した水晶振動子の構成模式図. ※[44]を参考に作成

## 1.6.2 応用研究・商品

1.3.4項で紹介したMSSは産学官の7機関により、基礎研究や実証実験が実施された[45]。物質・材料研究機構はMSSチップを販売するベンチャー企業（株Qception）を設立した。また、農研機構と共同で、ガスセンサで乳牛の乳から放出されるガスから健康状態を特定するシステムの開発を進めている(2024年9月)[46]。パナソニック インダストリー(株)は東京大学・九州大学・名古屋大学と共同で16種類の高分子材料と導電性カーボンナノ粒子で構成される検出部を搭載したガスセンサ機器により、ヒトの呼気センシングを行い、個人認証を行う技術を開発した [47-48]。 (株)NTT ドコモは東京大学と共同で、脂肪代謝の指標となるアセトン皮膚から検出する、酸化タンゲステンナノ粒子を検出部に使用したガスセンサを開発した [49]。 また、(株)NTT ドコモは後に、エタノール（飲酒の指標）・水蒸気（脱水の指標）を検出項目に追加し、体重計に乗るような形でガスの計測を行う「足裏皮膚ガス計測装置」を開発した[50]。

民間企業だけでガスセンサの開発した例は、1.4.3項で述べた太陽誘電(株)のFBARを使った水晶振動子式ガスセンサのほかにもある。 シャープ(株)の子会社シャープディスプレイテクノロジー(株)はガスセンサ（商品名：AI Olfactory Sensor）を開発し、2023年に発表した[51]。これは、FAIMS (Field Asymmetric-wave Ion Mobility Spectrometer)と呼ばれる方式であり、シャープ(株)が手掛けてきたプラズマクラスターや液晶パネルの技術を応用したものである。この機器は、ガス分子をイオン化するイオン化部と、イオン化したガス分子を検出する検出部から構成される。ガス分子のイオン化にはプラズマクラスターを応用したプラズマ放電技術を用いており、イオン化した分子の検出部には電極を施した2枚のガラスを用いている。この時、互いのガラスには薄いすき間を空けた状態で取り付けている。電極間に矩形の交流電圧とオフセット電圧を印加すると、イオンは上下の電極にゆすぶられるように動く。イオンの分子量や荷電量によって軌道が分かれ、短距離でフィルター電極に捕まるものと、遠くまで届くものに分かれながらそれぞれ検出電極に到達する。この原理でガス成分ごとに信号を分けている。

また、ガスの計測技術ではなく、ヒトの嗅覚を測定するための装置も開発されている。ソニー(株)は、独自のガス放出制御技術「Tensor Valve (テンソルバルブ)」テクノロジーを開発し、「におい提示装置」を販売している[52-53]。Tensor Valveを搭載したにおい提示装置は、装置内のカートリッジに搭載されている多種のガスをタブレットで選択し、任意に特定の成分を吐き出すことができる。また、脱臭機構により先に吐出したガスを残さず、次に選択したガスを新鮮な状態で提示できることが特徴である。

## 1.7 ガスセンシングの課題

これまで、検出対象を特定の成分に限定したガスセンサの開発は進められており、社会実装に至っているものもある。しかし、ヒトの嗅覚と同じように多様な成分を1つの機器で検出できる、ガスセンシングシステムの実現には至っていない。これは、ヒトの嗅覚受容体と比べて、応答特性の異なるガスセンサの種類が少ないこと、また同じセンサを同じガスを嗅がせてもその時々で異なる応答が出てしまうことが大きな要因である。

ヒトの嗅覚と同様のガスの識別をガスセンサの種類を増やすことで実現しようとしても、検出精度はヒトの嗅覚に及ばない上、システムの高規模化、複雑化や高い消費電力など問題点が生じる。また、ガス分子同士には分子組成や分子量など非常に小さな違いがあり、センサによるガス識別のためには、この違いをある程度明確にする必要がある。

例えば、水分子との親和性を表すパラメータの極性の違いごとにセンサ応答を分けたいとする。従来のようにアレイ化するセンサを決める時、親水性の度合いが異なるものを並べてE-noseを作れば極性の違いごとにガスを識別できそうだが、検出部の極性の数値を逐一調べる必要がある。その上、ガスの他のパラメータがセンサ信号に影響を及ぼす可能性も十分考えられる。そのため、極性ごとに成分を識別するのは難しい。

ガス成分には鏡像異性体と呼ばれる、分子の3次元構造が互いに鏡に映したような関係にあるものも存在する。ガス化した鏡像異性体成分を識別・濃度計測する時、ガスクロマトグラフィーにキラルカラムと呼ばれる、カラム表面に(R/S)アミノ酸を付着させたカラムにガスを通すことで実現できる(ヒトの嗅覚受容体に近い原理である)。一方、ガスセンサの小規模な機器で鏡像異性体を識別しようとしている実験例は少ない。実験例が少ない理由は、分子量が同じ異性体を測る難易度が高いことがまず一つの要因と言える。また、もう一つの要因としてセンサでガスを測る研究をする時、どの関係性の成分を検証すればいいかが明確にされていないため、ガスセンサの研究チームでそもそも鏡像異性体を識別するという着眼点に到達していないことも理由として挙げられる。

## 1.8 本研究の目的

これまでは、E-nose のようなガスセンサを使ったガス識別機器の高精度化のため、多くのガスセンサを搭載し、各センサデータの機械学習を経て、最終的な検出結果を提示する手法が取られてきた。しかし、多くのガスセンサの使用による膨大な電力消費、いずれかのセンサの不具合によるデータの劣化やメンテナンスの必要性、装置体積の膨大化が問題となっている。

この問題に対し、同じガスを同じガスセンサに応答させる条件を複数作ることができれば、疑似的にガスセンサを増やしたことと同義となる。そのため、実際に搭載するガスセンサの数を必要以上に増やさずに済む。条件を複数作ることを実現するため、ガスがガスセンサに到達する前段に据え付け、ガスの特性を変化させるデバイス（グリッド）を考案した。グリッドのパラメータを変えることによりガスの物理的あるいは化学的特性を変え、ガスセンサ出力を変調させることができる。

過去の研究では、グリッドの開口幅の差、グリッドが生じる電界、触媒効果を持たせた金属を使ったグリッドを作製し、グリッドの効果を測るためガスセンサ出力の変化の有無・大きさを検証した。その結果、グリッド周辺に電界を形成させることで、簡易的にガスセンサ出力を変えられることが分かった。この時、グリッドがガスにもたらす効果は、電界の形成により、グリッドがガス分子へ電荷を与えたり、ガス分子中の官能基を電離させたりすることであると仮説を立てた。また、この効果によって、従来のガスセンサでは識別ができなかった、鏡像異性体の識別ができると思った。

本研究では、周辺に生じる電界の大きさを制御できるグリッドにより、ガスセンサ検出特性の変調をさせることで、鏡像異性体の識別ができる、新たなガスセンシングシステムの提案を行うことを目的とした。

## 1.9 論文の構成

本論文は以下の通り全5章で構成される。

第2章では、これまでに開発・設計・製作を行った3方式のグリッドを紹介する。この内、簡易にガスの特性を変質させる機能を持つ方式を選定するため、グリッドとガスセンサを組み合わせ、センサ出力に基づき、グリッドのガスに対する効果を評価した。この結果から、電圧を印加し、ガスの流路に電界を生じるグリッド（電界制御型グリッド）を、重点的に検証を行うデバイスとして選定した。

第3章では、水分子と、極性が異なる気体に対するセンサ出力とグリッドの電界強度の関係について検証したことについて述べる。ガスセンシングにおける最も大きな課題のひとつとして、空気中の水分子によるノイズを無くすことが挙げられている。本研究では、ガス分子と水との親和性（極性）を指標として識別する手法を考案した。検証の結果、電界制御型グリッドが低極性のガス分子に対するセンサ応答を大きく変え、ガスセンサ出力によって極性の大きさごとに識別できる可能性が得られた。

第4章では、同じ分子量かつ同じ化学組成の鏡像異性体の識別に取り組んだ成果を示す。鏡像異性体の関係にある3組の成分を用い、グリッドのパラメータごとにガスセンサ出力を測定した。その結果、それぞれの鏡像異性体の片方に対し、センサ出力がより大きく変化した。この結果から、ガスセンサによる鏡像異性体を識別ができる可能性が得られた。

第5章では、総括として、グリッドが形成する電界に応じてセンサが同じ成分に対して異なる出力を提示したことを述べ、グリッドの社会実装へ向けた展望について述べる。

## 参考文献

- [1] 都甲潔, 味覚センサのアイデア想起から開発まで, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), 第 135 巻, 第 2 号, 2014 年.
- [2] 時友裕紀子, 果実の香気分析 GC においかぎ分析と官能評価, 化学と生物, 第.55 巻, 第 11 号, 2017 年.
- [3] ISO, Indoor Air -Part 44: Test Method for Measuring Perceived Indoor Air Quality for Use in Testing the Performance of Gas Phase Air Cleaners, 16000-44, 2023.
- [4] Kanta Amada, Lei Fang, Simon Vesth, Shin-ichi Tanabe, Bjarne W. Olesen, and Pawel Wargocki, "A method for testing the gas-phase air cleaners using sensory assessments of air quality", *Building and Environment*, Vol. 259, No. 111630, 2024.  
DOI:10.1016/j.buildenv.2024.111630
- [5] Magda Brattoli, Ezia Cisternino, Paolo Rosario Dambrosio, Gianluigi de Gennaro, Pasquale Giungato, Antonio Mazzone, Jolanda Palmisani, and Maria Tutino, "Gas Chromatography Analysis with Olfactometric Detection (GC-O) as a Useful Methodology for Chemical Characterization of Odorous Compounds", *Sensors*, Vol. 13, pp.16759-16800, 2013. DOI:10.3390/s131216759
- [6] Paul E. Keller, Lars J. Kangas, Lars H. Liden, Sherif Hashem, and Richard T. Kouzes, "Electronic Noses And Their Applications", *The IEEE Northcon/Technical Applications Conference (TAC'95)*, 1995. DOI:10.1109/NORTHCON.1995.485024
- [7] Sumit Srivastava, Shiv Nath Chaudhri, Navin Singh, and Ashutosh Mishra, "A novel data-driven technique to produce multi- sensor virtual responses for gas sensor array-based electronic noses," *J. Electr. Eng.*, Vol. 74, No. 2, pp.102–108, 2023.  
DOI: 10.2478/jee-2023-0013
- [8] Daniel Rüffer, Felix Hoehne and Johannes Buehle, "New Digital Metal-Oxide (MOx) Sensor Platform", *Sensors*, Vol. 18, No. 4, 1052, 2018. DOI:10.3390/s18041052
- [9] Maria Vesna Nikolic, Vladimir Milovanovic, Zorka Z Vasiljevic, and Zoran Stamenkovic, "Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application", *Sensors*, Vol. 20, No. 22, 6694, 2020. DOI: 10.3390/s20226694
- [10] Tauseef Hussain, Sana Ullah, Raúl Fernández-García, and Ignacio Gil, "Wearable respiratory sensors for health monitoring", *NPG Asia Materials*, Vol. 16, No. 8, 2024.  
DOI: 10.3390/s23177518
- [11] 上田剛, 各種ガスセンサの原理と構造と特長, 化学工学, 第 81 巻, 第 8 号, pp.410-413, 2017 年
- [12] Umesh Yadav, Ravindra Sarje, A. D. Shaligram, and S. A. Gangal, "Design, simulation, fabrication and testing of Electrochemical NO<sub>2</sub> gas sensor", *the 2015 2nd International Symposium on Physics and Technology of Sensors*, pp.268-272.

DOI:10.1109/ISPTS.2015.7220127

- [13] Hao Wan, Heyu Yin, Lu Lin, Xiangqun Zeng, and Andrew J Mason, “Miniaturized planar room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor for rapid multiple gas pollutants monitoring”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 255, pp.638–646, 2018. DOI:10.1016/j.snb.2017.08.109
- [14] Di Wei, and Ari Ivaska, “Applications of ionic liquids in electrochemical sensors”, *analytica chimica acta*, Vol. 607, pp.126–135,2008. DOI:10.1016/j.aca.2007.12.011
- [15] Ute Herrmann, Thorsten Jonischkeit, Joachim Bargon, Uwe Hahn, Qian-Yi Li, Christoph A Schalley, Erik Vogel, and Fritz Vögtle, “Monitoring apple flavor by use of quartz microbalances”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 372, pp.611–614, 2002. DOI:10.1007/s00216-001-1230-6
- [16] Sk Babar Ali, Barnali Ghatak, Sudipto Dutta Gupta, Nilava Debabhuti, Parthojit Chakraborty, Prolay Sharma, Arunangshu Ghosh, Bipan Tudu, Souvik Mitra, Mousumi Poddar Sarkar, Nabarun Bhattacharyya, and Rajib Bandyopadhyay, “Detection of 3-Carene in mango using a quartz crystal microbalance sensor”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 230, pp.791–800, 2016. DOI:10.1016/j.snb.2016.03.005
- [17] Sawit Na Songkhla, and Takamichi Nakamoto, “Overview of Quartz Crystal Microbalance Behavior Analysis and Measurement”, *Chemosensors*, Vol. 9, No. 350, 2021. DOI:10.3390/chemosensors9120350
- [18] 村川佳誕 長澤純人 桑野博喜, 表面弾性波素子を用いたガスセンサシステムの研究, 日本機械学会 2010 年度年次大会講演論文集, 第 8 巻, T0302-2-1.
- [19] 恩田陽介 佐藤和紀 高野貴之 坂下武 齋藤彰 宮崎正彦 服部将志 西原時弘 伊藤浩之, FBAR を用いた高感度小型においセンサモジュールの開発, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-S202-2, 2021 年. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.005.
- [20] 吉川元起, 次世代呼吸診断/血液検査に向けたナノメカニカル膜型表面応力センサ (MSS) の開発, 表面科学, 第 35 巻, 第 10 号, pp.571-576, 2014 年.
- [21] Frédéric Loizeau, Terunobu Akiyama, Sebastian Gautsch, Peter Vettiger, Genki Yoshikawa, and Nico de Rooij, “Membrane-Type Surface Stress Sensor with Piezoresistive Readout”, *Procedia Engineering*, Vol. 47, pp.1085-1088, 2012. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.339
- [22] Genki Yoshikawa, Terunobu Akiyama, Frederic Loizeau, Kota Shiba, Sebastian Gautsch, Tomonobu Nakayama, Peter Vettiger, Nico F de Rooij, and Masakazu Aono, “Two Dimensional Array of Piezoresistive Nanomechanical Membrane-Type Surface Stress Sensor (MSS) with Improved Sensitivity”, *Sensors*, Vol. 12, pp.15873-15887, 2012. DOI:10.3390/s121115873
- [23] 吉川元起, 膜型表面応力センサ「MSS」, におい・かおり環境学会誌, 第 49 巻, 第 5 号, 2018 年.

- [24] Luciano B. Mendes, Nico W. M. Ogink, Nadège Edouard, Hendrik Jan C. Van Dooren, Ilda De Fátima F. Tinôco, and Julio Mosquera, “NDIR Gas Sensor for Spatial Monitoring of Carbon Dioxide Concentrations in Naturally Ventilated Livestock Buildings”, *Sensors* 2015, Vol. 15, pp.11239-11257. DOI:10.3390/s150511239
- [25] K. Sawada, S. Mimura, K. Tomita, T. Nakanishi, H. Tanabe, and M. Ishida, “Novel CCD-based pH imaging sensor”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 46, No. 9, pp.1846–1849, 1999. DOI: 10.1109/16.784183
- [26] Linda Ardita Putri, Iman Rahman, Mayumi Puspita, Shidiq Nur Hidayat, Agus Budi Dharmawan, Aditya Rianjanu, Sunu Wibirama, Roto Roto, Kuwat Triyana, and Hutomo Suryo Wasisto, “Rapid analysis of meat floss origin using a supervised machine learning-based electronic nose towards food authentication”, *npj Science of Food*, Vol. 7, No. 31, 2023. DOI: 10.1038/s41538-023-00205-2
- [27] Antihus Hernández Gómez, Guixian Hu, Jun Wang and Annia García Pereira, “Evaluation of tomato maturity by electronic nose”, *Computers and Electronics in Agriculture*, Vol. 54, pp.44–52, 2006. DOI: 10.1016/j.compag.2006.07.002
- [28] Liuzheng Ma, Ling Wang, Ruipeng Chen, Keke Chang, Shun Wang, Xinran Hu, Xiaohui Sun, Zhaohui Lu, Haifeng Sun, Qingqian Guo, Min Jiang and Jiandong Hu, “A Low Cost Compact Measurement System Constructed Using a Smart Electrochemical Sensor for the Real-Time Discrimination of Fruit Ripening”, *Sensors*, Vol. 16, No. 501, 2016. DOI: 10.3390/s16040501
- [29] 公益社団法人 におい・かおり環境協会, 嗅覚測定法マニュアル 環境省 水・大気環境局 大気環境課 大気生活環境室 監修, 第6版, 第2刷, 2013年.
- [30] Hao Wana, Heyu Yina, Lu Linb, Xiangqun Zeng and Andrew J. Masona, “Miniaturized planar room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor for rapid multiple gas pollutants monitoring”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 255, pp.638–646, 2018. DOI: 10.1016/j.snb.2017.08.109
- [31] María Bajo-Fernández, Érica A. Souza-Silva, Coral Barbas, Ma Fernanda Rey-Stolle and Antonia García, “GC-MS-based metabolomics of volatile organic compounds in exhaled breath: applications in health and disease. A review”, *Frontiers in Molecular Biosciences*, Vol. 10, No. 1295955, 2024. DOI 10.3389/fmolb.2023.1295955
- [32] Qiaofen Chen, Xufeng Guo, Yuyue Jiang, Xuemei Liu, Shiyuan Xu, Xuqing Huang, Yueling Chen, Xiaogang Ye, Aiwu Pan, Yalin Dong, Zhengfu He and Jianmin Wu, “A Mobile E-Nose Prototype for Online Breath Analysis”, *Advanced Sensor Research*, Vol. 3, No. 2300018, 2024. DOI:10.1002/adsr.202300018
- [33] R.M. Schnabel, M.L.L. Boumans, A. Smolinska, E.E. Stobberingh, R. Kaufmann, P.M.H.J. Roekaerts, D.C.J.J. Bergmans, “Electronic nose analysis of exhaled breath to diagnose ventilator associated pneumonia”, *Respiratory Medicine*, Vol. 109, pp.1454-

- 1459, 2015. DOI: 10.1016/j.rmed.2015.09.014
- [34] 安部洋 櫻井民人 大矢武志 松浦昌平 富高保弘 梅村賢司 腰山雅巳 津田新哉 三冨正明, 植物防御を標的としたアザミウマ忌避剤の開発, 日本農薬学会誌, 第 44 巻, 第 2 号, pp.181-185, 2019 年. DOI:10.1584/jpestics.W19-65
- [35] 梅村賢司, 農薬編-21 抵抗性誘導剤 (プラントアクチベーター), 植物防疫, 第 73 巻, 第 10 号, 2019 年.
- [36] John A. Pickett and Zeyaur R. Khan, “Plant volatile-mediated signalling and its application in agriculture: successes and challenges”, *New Phytologist*, Vol. 212, pp.856–870, 2016. DOI: 10.1111/nph.14274
- [37] Masayoshi Uefune, Junichiro Abe, Kaori Shiojiri, Satoru Urano, Koukichi Nagasaka, and Junji Takabayashi, “Targeting diamondback moths in greenhouses by attracting specific native parasitoids with herbivory induced plant volatiles”, *Royal Society Open Science*, Vol. 7, No. 201592, 2020. DOI: 10.1098/rsos.201592
- [38] Kaori Shiojiri, Rika Ozawa, Soichi Kugimiya, Masayoshi Uefune, Michiel van Wijk, Maurice W Sabelis, and Junji Takabayashi, “Herbivore-Specific, Density-Dependent Induction of Plant Volatiles: Honest or “Cry Wolf” Signals?”, *PLOS one*, Vol. 5, No. 8, e21261, 2010. DOI:10.1371/journal.pone.0012161
- [39] 神崎亮平 光野秀文, 昆虫に学ぶ匂いセンサの開発, 応用物理, 第 83 巻, 第 1 号, 2014 年.
- [40] 光野秀文 祐川侑司 櫻井健志 神崎亮平, 昆虫の嗅覚やその機能からセンサを再現する, 日本神経回路学会誌, 第 28 巻, 第 4 号, pp. 162-171, 2021 年. DOI:10.3902/jnns.28.162
- [41] 工藤寛之 荒川貴博 三林浩二, 医療と健康科学に向けた生化学式ガスセンサに関するレビュー, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), 第 133 巻, 第 6 号, pp.219-222, 2013 年. DOI:10.1541/ieejsmas.133.219
- [42] 王昕 月精智子 荒川貴博 工藤寛之 三林浩二, 住環境におけるホルムアルデヒドガスのモニタリングを目的とした生化学式ガスセンサ, 東京都立産業技術研究センター研究成果発表会要旨集, p.20, 2011 年 6 月 28 日発刊.
- [43] 堀毛悟史 坂本裕俊 杉本雅行 福島知宏 岸田圭輔 梅山大樹 北川進, 多孔性配位高分子 (PCP) /金属有機構造体 (MOF) の基礎, *Sigma-Aldrich Materials Science 材料科学の基礎*, 第 7 号, 2012 年.
- [44] 真常泰, ナノ空間を制御した感応膜の形成により特定のニオイを検知する高感度ニオイ検知技術, 東芝レビュー, 第 79 巻, 第 6 号, 2024 年.
- [45] 八重樫章 吉川元起 横田豊実 青木芳夫, 嗅覚 IoT センサ・システムの業界標準化に向けた産学官連携活動, *J. Japan Association on Odor Environment*, 第 49 巻, 第 5 号, 2018 年.
- [46] 伏井正樹, 臭いセンサーで乳牛の体調管理 物材機構と農研機構, 日本経済新聞

2024年9月2日発刊.

- [47] 科学技術振興機構(JST)プレスリリース, 人工嗅覚センサを介した呼気センシングによる個人認証ー化学情報による偽造できない生体認証技術実現へ期待ー, 2022年5月20日発行.
- [48] Chaiyanut Jirayupat, Kazuki Nagashima, Takuro Hosomi, Tsunaki Takahashi, Benjarong Samransuksamer, Yosuke Hanai, Atsuo Nakao, Masaya Nakatani, Jiangyang Liu, Guozhu Zhang, Wataru Tanaka, Masaki Kanai, Takao Yasui, Yoshinobu Baba, and Takeshi Yanagida, “Breath odor-based individual authentication by an artificial olfactory sensor system and machine learning”, The Royal Society of Chemistry, Vol. 58, No. 44, pp. 6377-6380, 2022. DOI:10.1039/D1CC06384G
- [49] 山田祐樹 檜山聡 豊岡継泰, 皮膚アセトン測定に向けた WO<sub>3</sub> ナノ粒子半導体式ガスセンサの研究, Technical Committee on Silicon Device and Materials, 第117巻, SDM-101, pp.9-13.
- [50] 山田祐樹 檜山聡, セルフ健康管理への生体ガス計測の応用展開, NTT DOCOMO テクニカル・ジャーナル, 第24巻, 第4号, 2017年.
- [51] 野澤哲夫, シャープが斬新においセンサー, プラズマクラスター×ブラウン管技術, 日経クロステック, 2023年8月9日発刊.
- [52] 青谷悠平, ソニーが嗅覚測定をDX化, 機械化した「におい提示装置」の中身, 日経クロステック, 2022年11月18日発刊.
- [53] Forbes JAPAN 編集部, ソニー独自の「におい制御技術 Tensor Valve」を発表, 学術研究用に装置を発売, Forbes JAPAN, 2022年10月5日発刊.

## 第2章 電界制御型グリッド

### 2.1 緒言

本章では、これまで開発してきた、ガスセンサがガスを検出する時の環境条件を任意に変化させるデバイスの設計と作製方法について述べる。その後、作製した3種類のデバイスを、ガスセンサと組み合わせ、アンモニア・エタノール・酢酸を検出した時のデータから、第3章・第4章で使用するデバイスを選定したので、選定理由を述べる。

デバイスの呼称については、これまで行ってきた対外発表において、聴講者・論文読者にデバイスの機能を明確に伝えるため、「ガス透過特性可変素子」と命名し発表を行ってきた。本論文では、デバイス名を短く端的に表現するため、「グリッド」と統一して表記する。

### 2.2 グリッドの基本構造

グリッドは、ガスがガスセンサへ到達する直前のところに配置するものである。グリッドには金属細線が Line & Space 5-30  $\mu\text{m}$  で設けてあり、ガスは細線の間を透過した直後にガスセンサへ到達する。金属細線の寸法・周辺電界・温度のような条件を様々に変えることで、同じガスに対するガスセンサ出力を変えることができる。

グリッドの基本構造は、シリコン基板に形成した、貫通孔の上にアルミ細線による櫛歯を配置したものである。グリッド1素子のサイズは、10 mm $\times$ 10 mm であり、36個の貫通孔(300  $\mu\text{m}$  $\times$ 300  $\mu\text{m}$ )を、1辺に配置される貫通孔が6個ずつの正方形となるように、幅300  $\mu\text{m}$  ずつ等間隔で配列した。これは、1つの大きな貫通孔にアルミ細線を配置すると、アルミ細線がたわみ、破断する恐れがあるためである。

作製したグリッドは、単体では操作性が良くないため、3 cm $\times$ 3 cm のプリント基板に固定して使用している。プリント基板にはガスの抜け穴を作るため、中心部に $\phi$ 6の穴をボール盤で空け、36個全ての貫通孔がプリント基板の穴の上に来るように固定する。プリント基板に固定したグリッドの写真を図2.1に示す。

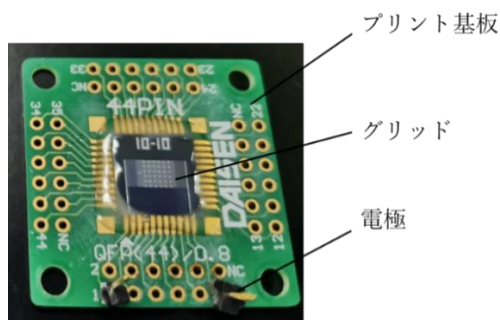


図 2.1 プリント基板に固定したグリッドの写真。

## 2.3 グリッドの作製プロセス

本学の LSI 工場にて、2 インチウェハを使用し、両面加工プロセス全 20 工程によりグリッドを作製した。図 2.2 に各工程における、グリッドの断面図（模式図）を示す。

以下の①～⑥にて工程順に概要を述べる。

- ① 始めに、入荷時の包装から取り出したウェハの洗浄を行う。まず、過酸化水素水（関東化学）120 mL と硫酸（関東化学）360 mL で調製し、180 °C に加熱した SPM(Sulfuric acid-hydrogen Peroxide Mixture) にウェハを 10 分間浸漬させ、ウェハ表面の有機不純物を除去した。続いて、塩酸（関東化学）60 mL、過酸化水素水 60 mL そして超純水 360 mL で調製し、180 °C に加熱した HPM(Hydrochloric acid-hydrogen Peroxide Mixture) にウェハを 10 分間浸漬させ、無機不純物を除去した。そして、ガラス製容器にオーバーフローさせた超純水(De-Ionized Water, DIW)に 10 分間浸漬させ、水洗した。ウェハ洗浄後、40 分間ウェット酸化を行い、400 nm の酸化膜を成膜した。ここで製膜した酸化膜は、アルミ櫛歯構造とシリコン基板間の絶縁膜の役割を持つ。
- ② 表面の貫通孔部分の酸化膜をエッチングする前に、裏面に OMR100 40cp(東京応化工業)の保護膜をスピコートにより成膜した。コンタクトマスクアライナー(2 インチ自動ローディング, キヤノン PLA-501)で本工程の 1 回目のフォトリソグラフィを行った後、BHF63U (バッファードフッ酸, ダイキン工業) で、表面の貫通孔部分の酸化膜をウェットエッチングした。
- ③ SPM で②で塗布した OMR100 40cp を除去した後、アルミスパッタ装置 (アネルバ 420S-FHL) を使用し、ウェハ表面へのアルミ薄膜の成膜を行った。この時、純アルミを使用し、800 nm 成膜した。再び、コンタクトマスクアライナー(2 インチ自動ローディング, キヤノン PLA-501)で 2 回目のフォトリソグラフィを行った後、反応性イオンエッチング装置 (アネルバ L-451D-L) でドライエッチングを行い、アルミのパターニングを行った。目視でエッチング状態を確認した後、オーバーエッチングとして追加で 2 分を行った。
- ④ JELK-101(関東化学)でウェハのレジストを除去した後、表面に OFPR8600 52cp(東京応化工業)の保護膜をスピコートにより成膜した。続いて、両面マスクアライナー(SUSS Micro Tec(ズースマイクロテック) MA6)で、裏面に 3 回目のフォトリソグラフィを行った。その後、BHF63U で、裏面の貫通孔部分の酸化膜をウェットエッチングした。
- ⑤ 続いて、シリコン深堀エッチング装置(住友精密工業 MUC21-RD)で裏面からウェハの深堀エッチング(Deep-RIE)を実施した。この時、2 インチウェハは装置の対象サイズに適合しないため、そのまま挿入して処理することができない。そこで、4 インチウェハに④を終えた 2 インチウェハを貼り付け、加工した。この時、2 インチウェハのアルミ細線を保護するため、表面に OFPR8600 52cp をスピコートで成膜し、4 インチウェハに貼

り付け、装置に挿入した。Deep-RIE は、2 インチウェハの厚さが 280  $\mu\text{m}$  のところ、230  $\mu\text{m}$  程度のところで止めた。これは Deep-RIE でエッチングを進めすぎると、裏面からアルミ細線までエッチングガスが到達し、破断する恐れがあるためである。

- ⑥ 裏面加工前に成膜した OFPR8600 52cp を除去した後、シリコンエッチング装置 ( $\text{XeF}_2$  ガス, Xactix E1- $\beta$ ) を用いて表面からウェハをエッチングし、貫通孔を形成した。

プロセス終了後、レーザーダイシングでグリッドを 1 素子ごとに切り取った後、エポキシ系接着剤でガスの通り穴を空けたプリント基板に貼り付けた。

## 2.4 測定系

本章で示す実験を行った時の測定系の模式図および使用した治具の写真・詳細図を図 2.3 に示す。グリッドはチャンバー状の治具を用いてガスセンサ検出部を覆うように配置した。チャンバー内に供給されたガスは、グリッドの細線の間隙からガスセンサへ到達する。

後述する異幅グリッドの評価において、治具は材質がステンレスのものを用いた。一方、グリッドに電気を通す電界制御型グリッド、触媒式グリッドの評価においては安全を考慮し、樹脂製の治具を用いた。ガス導入治具の体積は 46.5  $\text{cm}^3$ 、グリッド-ガスセンサ間の距離は 15.5 mm である。治具へのガス供給にはダイヤフラムポンプを使用し、0.5 L/min の流速で供給した。

測定データの取得時、あらかじめ純窒素で治具内を満たした後、試料ガス（本章ではアンモニア、エタノール、酢酸の単体ガスを指す）を導入した。純窒素と試料ガスの切り替えには三方弁を用いた。本章の実験結果は電位検出型ガスセンサを用いて得た。また、同じ画素での出力電圧の変化を示している。

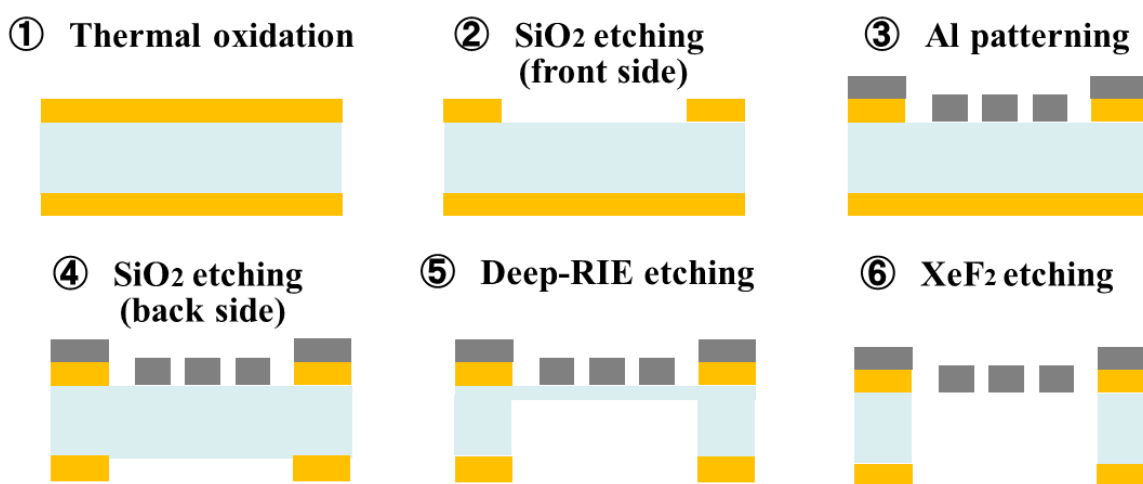


図 2.2 各プロセスにおけるウェハ断面図。

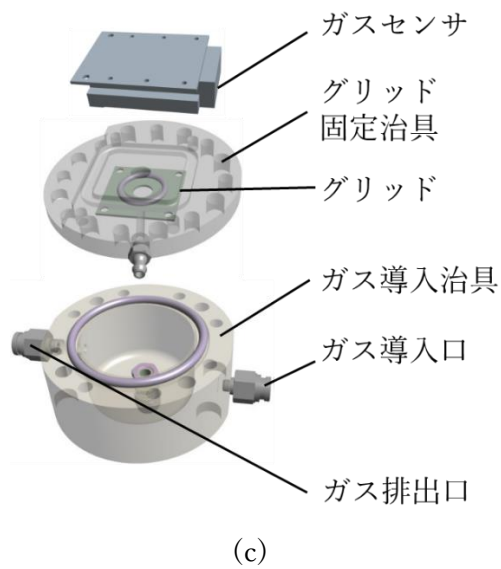
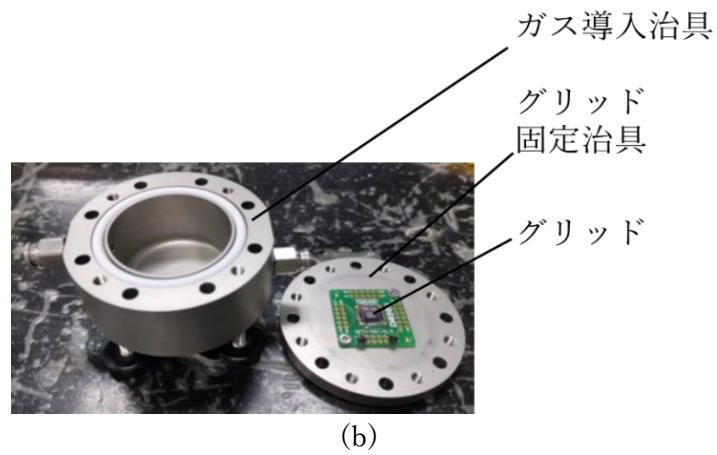
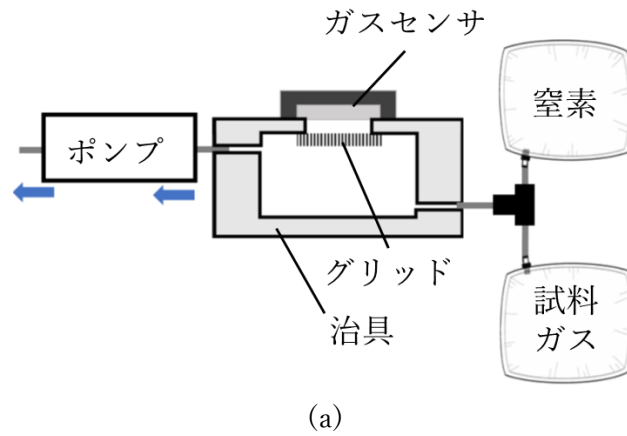


図 2.3 ガスセンサ応答によるグリッド評価の測定系. [1]

(a) 測定系全体図 (b) 治具の展開図 (ステンレス製治具) (c) 治具の詳細図

## 2.5 提案グリッドの種類

2.2 項ではグリッドの基本構造を示したが、グリッドのアルミ細線の寸法や物理的・化学的特性を変えることで、ガスセンサ直上でガスの物理的・化学的性質を変えることができる。ガスの性質が変われば、ガスセンサ応答も様々な形で変わると考えられる。これまで、グリッドによるガスの特性を変える手法を 3 方式考え、実験を行ってきた。各グリッドで実施し、考察を行い、どの方式で重点的に研究を進めるか検討した。

### 2.5.1 異幅グリッド

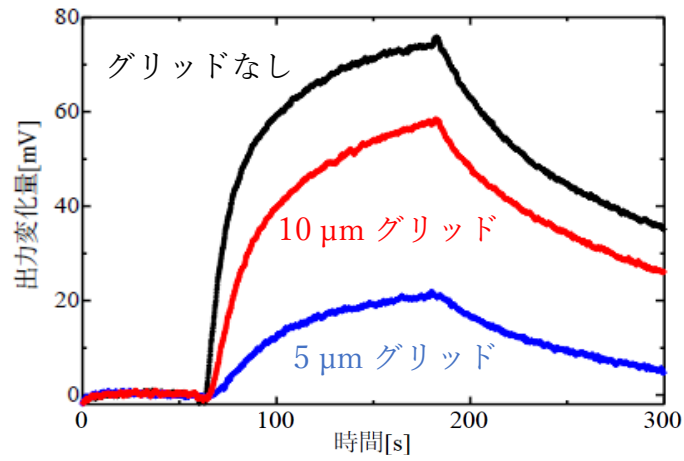
アルミ細線の寸法(Line & Space)が異なる櫛歯状のグリッド (異幅グリッド)、アルミ細線の間を透過するガスの量を制御するコンセプトで作製した。なお、Line & Space が異なるグリッドをそれぞれ個別で作製している。

#### 2.5.1.1 異幅グリッドの寸法の違いによるガスセンサ応答差

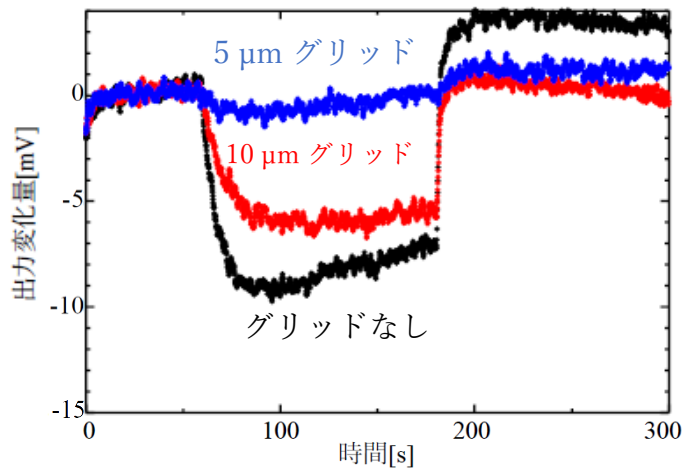
過去にグリッドの有無と寸法の違いでそれぞれガスセンサ応答に違いが出るか検証した [1-2]。各条件での同じ濃度のアンモニア、エタノール、酢酸に対するセンサ応答を、図 2.4 に示す。黒、赤、青のプロットはそれぞれ、ガスセンサにグリッドを取り付けていない時のセンサ応答、Line & Space が 10  $\mu\text{m}$  のグリッドをガスセンサ上に設置した時のセンサ応答、Line & Space が 7.5  $\mu\text{m}$  のグリッドを設置した時のガスセンサ応答を示す。

図 2.4(a)より、ガスセンサにアンモニアを応答させた場合、ガスセンサ上にグリッドを配置したことでセンサ出力が減少した。さらに、グリッドの Line & Space が 10  $\mu\text{m}$  の時よりも、7.5  $\mu\text{m}$  の時の方が、センサ出力の減少が顕著である。この結果から、グリッドによりセンサの出力電圧が減少すること、また、減少量は Line & Space によって異なることが分かる。さらに、エタノール 200ppm (図 2.4(b))、酢酸 90ppm(図 2.4(c))、に対する応答も検証した。いずれもアンモニアと同様、グリッドの設置によりセンサ応答は減少した。

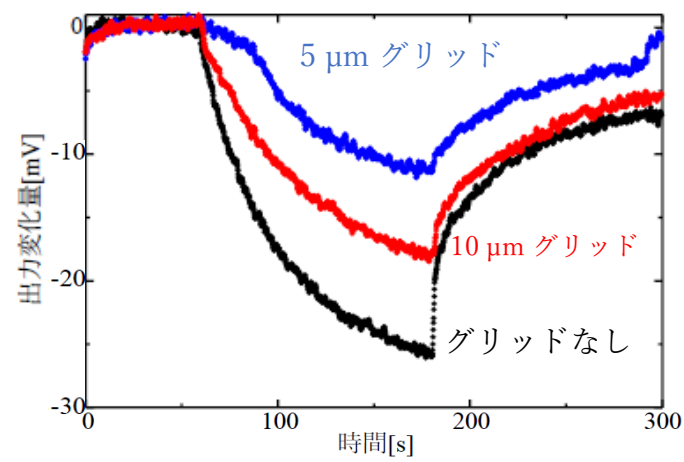
以上の結果から、グリッドはいずれの成分においてもセンサ応答に影響を与えることが分かる。しかし、分子 1 つの大きさは数十～数百ナノメートルであるのに対し、アルミ細線の間隙は 7.5  $\mu\text{m}$  以上であり、スケールが千倍以上違う。この点に対して矛盾が無いよう、詳細なメカニズムについて、グリッドがガスの流れに働くマクロな要因と、それぞれの成分に働くマイクロな要因に分けて検討した。



(a)



(b)



(c)

図 2.4 異なる寸法のグリッドを使用した時のアンモニアに対するセンサ応答. [1]

(a) アンモニア 17.5ppm. (b) エタノール 200ppm. (c) 酢酸 90ppm.

### 2.5.1.2 個々の分子に対する作用の可能性の検討

異幅グリッドはガスセンサへの流路にアルミ細線の配列が設置されているだけの状態である。アルミ細線が個々の分子にもたらし得る現象として、ガス分子のアルミ細線への物理吸着を考えた。活性炭・シリカゲル・アルミ箔の固体試料に水素・窒素などのガスを導入した時の吸着等温線を示した実験例がある[3]。活性炭・シリカゲルは低圧ガスでもガスの吸着量が多いが、一般的なアルミ箔は表面が平滑であるため、ガスの圧力を上げて他 2 つの吸着剤のように吸着量が多くなる。このことから、本研究で作製したアルミ細線も純アルミで出来ているため、ガス分子に対して吸着力が作用したとは考えにくい。

### 2.5.1.3 結果と課題

測定結果から、異幅グリッドがガスセンサ検出部を覆うことで、ガスセンサの応答を示す、出力電圧が減少した。また、減少量は Line & Space によって異なることを示した。さらに、ガス成分によってグリッドによるセンサ応答の減少傾向が異なることも確認した。

これらの結果から、ガスセンサをグリッドで覆い、到達しようとするガスの動きを変えることで、ガスセンサの応答特性を変化させることができた。しかし、本手法ではグリッドをガスセンサ上に設置した時点で応答特性が一義的に決定してしまう。そのため、グリッドを取り替えない限り、ガスセンサ応答を変えることはできないという問題を抱えたままとなった。

## 2.5.2 電界制御型グリッド

異幅グリッドの基本構造を維持しつつ、開口部の幅に代わる変更が容易なパラメータを探った。そこで、図 2.5 に示す概念図のようなガスを透過させる開口部に外部電源により電界を形成するグリッド（電界制御型グリッド）を開発し、印加電圧の上昇に伴い、ガスセンサ出力が変化するかどうか検証した。

### 2.5.2.1 電界制御型グリッドの作製

レーザーダイシングを行い、切り取ったグリッドをアルミワイヤーボンディングでプリント基板と導通させる配線を作った。その後、エポキシ系接着剤でボンディングワイヤーとグリッドを完全に固定した。

### 2.5.2.2 電界制御型グリッドの実験結果

実験では、異幅グリッドの検証時と同じ、アンモニア・エタノール・酢酸ガスを使用した。グリッドに直流電圧を印加した時の、アンモニアに対するガスセンサ応答のグラフを図 2.6 (a) に示す。グラフは、縦軸の出力電圧の上昇幅が大きいほどガスに対するセンサ応答が大きいことを示す。グリッドへの直流電圧を印加により、アンモニアに対するセンサ応答量

が増加することを確認した。また、酢酸・エタノールに対しては、グリッドへの直流電圧の効果アンモニアと異なることを確認した (図 2.6 (b))。

これらの結果について、まずアンモニアについては塩基性であり、電子をガスセンサの酸化膜へ供与する性質を持ち、グリッドの電界によってその性質がより顕著になったと考えられる。酢酸は酸性であり、ガスセンサの酸化膜を通してガスセンサ検出部の電子を吸引する性質があり、グリッドの電界によってその性質がより顕著になったと考えられる。最後に、エタノールは中性であり、アンモニア・酢酸のように電子の授受をしにくく、電界をかけてもガスセンサ出力が変化しにくいものと考えられる。

この結果から、グリッドへの印加電圧を変えることでガスセンサ出力が変わること、また印加電圧によるセンサ応答変化の傾向が成分によって異なることが示唆される。

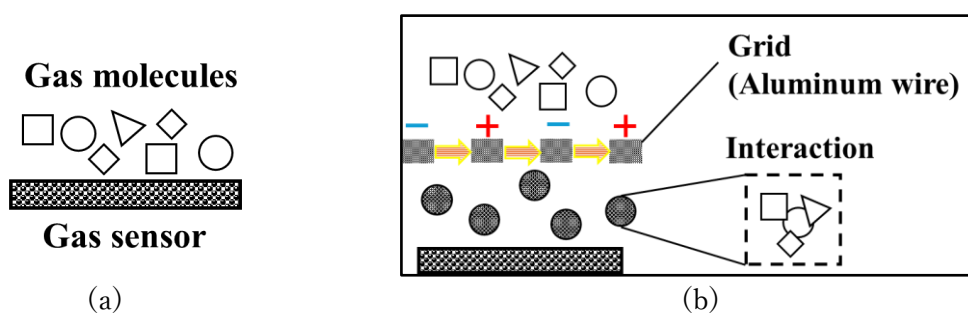
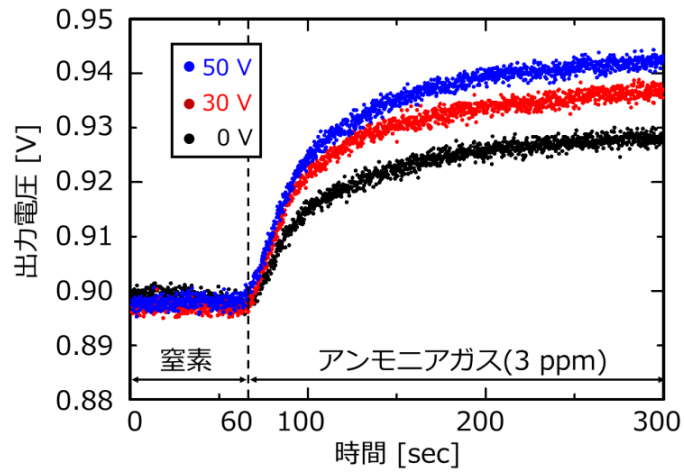
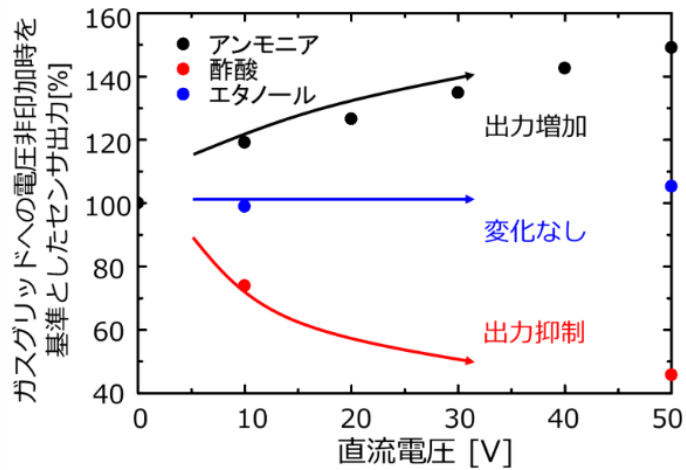


図 2.5 ガスセンサの前に電界制御型グリッドを配置した場合に期待される効果.  
(a) グリッドがない場合、異なる種類のガス分子が別々にガスセンサに到達  
(b) グリッドがある場合、ガスセンサに到達前にガス分子同士が相互作用



(a) 印加電圧を変えた時のアンモニア (3ppm) に対するセンサ応答



(b) ガスグリッドへの印加電圧に対する各ガスのセンサ出力変化量

図 2.6 グリッドへ電圧を印加した時の各ガスに対するガスセンサ応答. [4]

### 2.5.3 触媒式グリッド

触媒効果を有する金属によって作製されたグリッド（触媒式グリッド）を設置し、金属部への通電加熱によってガス透過特性の制御を目指した。触媒式グリッドへ気体分子が到達すると、触媒効果により、グリッド透過前後における化学組成が変わることを想定した。

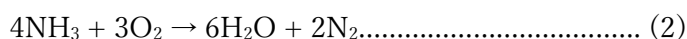
#### 2.5.3.1 グリッドへの触媒担持

触媒式グリッドの基礎実験にあたり、対象とする成分をアンモニアとした。アンモニアの分解反応を有する物質は白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムなどの金属、またこれらの化合物がある。これらの中から、耐腐食性の高さ、アンモニアへの選択的な触媒効果、温度帯による反応の変化を加味し、白金を採用した。

触媒式グリッドの作製時において、図 2.2④のスパッタリングにて、アルミニウム薄膜を成膜後、密着層としてチタン薄膜を 20 nm 成膜し、最後に白金薄膜を 200 nm 成膜した。白金に触媒効果を持たせるため、金属部の加熱をする必要があり、通電加熱を行うため、シリコン基板と金属細線の間には絶縁膜として酸化膜を堆積した。

#### 2.5.3.2 触媒式グリッドによる反応メカニズム

アンモニア分解反応の反応式を示す。



従来、アンモニアの分解には触媒を用いても反応系を 400 °C 以上の高温にする必要があると考えられてきた。しかし、電極を触媒層に触れさせることで 200 °C 以下でも反応が進行するという報告もされている [5-6]。この触媒の状態を電場触媒と呼び、触媒に電場を加えることで低温での触媒効果を促す。

#### 2.5.3.3 触媒式グリッドの実験結果

アンモニアを窒素で 10ppm に調製し、触媒式グリッドを設置した電位検出型ガスセンサに曝露した。通電加熱時の温度の飽和には数分要するため、通電を行ってから数分経過したのちに測定を行った。グリッドへは 100 mA、250 mA を通電し、比較検討を行った [7]。

図 2.7 に触媒式グリッドを使った時の、アンモニアに対するガスセンサ応答を示す。測定結果から、通電加熱により 100 mA、250 mA いずれの場合においてもアンモニアに対するセンサ出力が減少した。また、100 mA と 250 mA それぞれ通電した際の出力電圧において差が見られることから、グリッドに流す電流の大きさによりセンサ応答が制御可能であることが示唆される。

アンモニア分子が白金細線付近に到達する時、触媒効果により分解し、センサ表面に到達

する数が減少するため出力が減少したと考えられる。触媒効果で分解できる分子の最大効率、金属部の温度に依存すると考えており、電流値の大きさがセンサ出力の違いに表れると考えている。

しかし、白金細線が破断しない条件での最大温度は現状 90 °C が限界であり、触媒効果をもたらすと考えられている 400 °C には及ばない。温度を 400 °C まで到達させるには、白金細線をより太く作らなければならない。間隙の幅を同じにして白金を太くするとガスが透過する面積が小さくなるため、触媒効果の向上とガスの透過性がトレードオフになる。

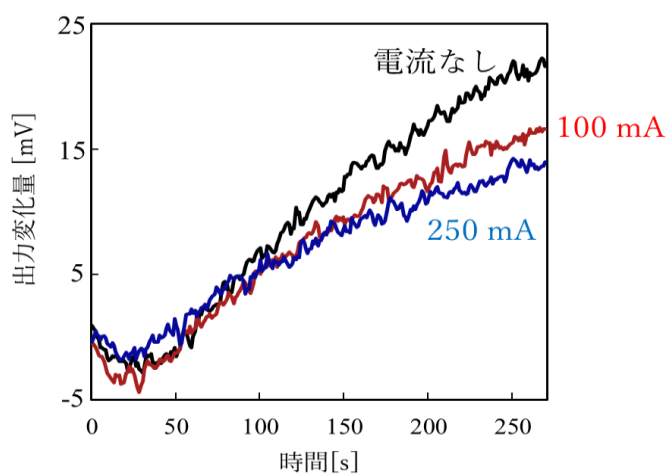


図 2.7 触媒式グリッドに電流を流した時のアンモニアに対するガスセンサ応答. [7]

## 2.6 グリッドの選定

2.5 項では、独自に開発した 3 方式のグリッドを紹介し、アンモニア・エタノール・酢酸ガスを使った検証結果を示した。

既に示した通り、いずれのグリッドもガスセンサ出力に対し一定の影響をもたらすことを確認した。ここから、様々なガスを使った実験を行い、他分野で有用性をアピールする場合、多くの実験をこなすため、作りやすさや壊れにくさ、パラメータの変えやすさが重要となってくる。作りやすさ、壊れにくさを考慮すると、触媒式グリッドは貴金属を使うため調達リスクがあり、細線に通電し 100 °C 近くまで昇温するため負荷がかかり、破断しやすい恐れがある。また、パラメータの変えやすさを考慮すると、異幅グリッドは既に述べたように現状では間隙の幅を変えるためには取替えが必要となる。電界制御型グリッドは、アルミ細線と PCB をワイヤーボンディングで接続することで作製できるため、調達リスクや工程の増大は大きくなく、外部電源の設定にてアルミ細線を流れる電流や周辺の電界を制御できる。

## 2.7 結言

本章では、これまで開発・作製したグリッドの設計と作製方法を紹介した。3 種類のデバイスを、基礎実験で使用・評価し、極性/非極性ガス分子の識別（第 3 章）、鏡像異性体の識別（第 4 章）においては、電界制御型グリッドを使用することとした。

## 参考文献

- [1] 和田凌明, “においセンシングに向けた静電型ガス透過特性可変素子の作製,” 豊橋技術科学大学 修士論文, 2022 年.
- [2] 和田凌明 和田武 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, “マルチモーダルガスセンシングに向けたガス透過特性可変素子の作製”, 令和 3 年電気学会全国大会, 3-174, 2021 年.
- [3] 竹村昌太, “表面細孔の評価装置ーガス吸着量測定装置ー”, 東京都立産業技術研究センター TIRI News, 第 39 巻, p.7, 2009 年.
- [4] R. Wada, N. Minowa, T. Wada, M. Mizutani, Y. Suzuki, Y. J. Choi, K. Takahashi, K. Sawada, and T. Noda, “Functional validation of an additional device to the gas sensor for arbitrary control sensing properties,” Proc. IEEE Sens., Vol. 2021.  
DOI: 10.1109/SENSORS47087.2021.9639252
- [5] Yukino Ofuchi, Kenta Mitarai, Sae Doi, Koki Saegusa, Mio Hayashi, Hiroshi Sampei, Takuma Higo, Jeong Gil Seo, and Yasushi Sekine, “Hydrogen production by NH<sub>3</sub> decomposition at low temperatures assisted by surface protonics”, Chemical Science, Vol. 15, pp.15125-15133, 2024.  
DOI:10.1039/d4sc04790g
- [6] 大淵ゆきの, 関根泰, “アンモニア分解による低温電場中での水素製造“, クリーンエネルギー テクニカルレポート, 第 34 巻, 第 3 号, pp.1-6, 2025 年.
- [7] 和田武 和田凌明 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, “ガス透過性制御素子と組み合わせたガスセンサの検出特性の検証”, 電気学会 E 部門総合研究発表会, CHS-21-024, 2021 年.

## 第3章 極性/非極性分子の識別

### 3.1 緒言

一般的に極性を持つ成分はガス検出部に金属酸化物を用いた半導体式ガスセンサ表面（金属酸化物の酸化膜）と電子のやり取りをする相互作用をするため、出力が高くなりやすい。対照的に、非極性分子は相互作用しにくいいため、出力が高くなりにくい。しかし、ガスセンサでガスを検出する時、大気中の水分子と混在する。水分子は極性を持ち、また極性を持つ成分同士は相互作用をする。そのため、極性を持つ成分は、ガスセンサに到達する前に水とも相互作用している。一方、対象ガスが非極性の場合、水と相互作用しない。そのため、センサ出力が小さくなりにくい。機械学習用データの提供においては、ガスセンサ出力値への水分子の影響が明確にわかるようなデータセットが望ましい。

一方、非極性・低極性分子は電界中では分子内の電子の軌道がわずかに変化し、極性を持つようになることが知られている。本章では、極性の大きさが異なる成分を同じ湿度条件下で、電界に透過させ、水分子とガス分子の相互作用の変化がガスセンサ出力から明確にできるか検証した[1]。

### 3.2 極性

分子は電荷と呼ばれる物理的性質を持ち、電界から受ける影響の大きさを単位：C（クーロン）で示す。この状態では、分子は  $\delta^+$ （デルタプラス）と  $\delta^-$ （デルタマイナス）に帯電した原子に分かれる。 $\delta^+$ と  $\delta^-$ の両方に帯電した原子を持つ分子は極性分子と呼ばれる。極性の強さは、分子双極子モーメントと呼ばれる指標で定量化できる。分子双極子モーメントは、 $\delta^+$ から  $\delta^-$ までの距離を指すベクトル量である[1]。双極子モーメントの大きさは  $D$  (Debye, デバイ;  $1 D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ) で表される。第1章で述べたように金属酸化物ガスセンサは、ガス分子が検出部の酸素原子に結合すると抵抗値が変わり、出力が表れる。この出力の変化は、ガス分子とガスセンサ表面の酸化膜の間に結合が形成されることで生じる。

本章の実験では、極性の異なる3種類のガス（アセトン、イソプロパノール (IPA)、プロパン）を使用し、ガスセンサの出力を測定した。これらのガスの構造式を図3.1に示す。これらのガスは酸化と還元の関係であり、分子構造が似ている。ガスセンサ出力測定中、測定系には水が存在する。

選択されたガスの双極子モーメントは、アセトン蒸気の場合は約  $2.93 D$  [3]、IPA 蒸気の場合は  $1.66 D$  [4]、プロパンの場合は  $0.08 D$  である[5]。また、水の双極子モーメントは  $1.85 D$  である[6-7]。空気中の窒素、酸素、二酸化炭素の双極子モーメントは  $0 D$  である。

### 3.3 電界制御型グリッド透過前後のガス分子

水分子は極性を持ち、極性分子と主に水素結合の形成し相互作用するため、極性分子とクラスターを形成する場合がある。また、ガスセンサが水分子で覆われると、VOC中の炭素原子とガスセンサとの結合が妨げられ、ガスセンサ出力が増加しにくくなる[8]。また、無極性分子は、電場中で電子分布と原子核の位置が変わり、この現象から一時的な電荷の不均衡が生じる[9]。

以上より、検出対象ガスがガスセンサへ到達する前に、電界制御型グリッド(第3章以降、グリッドと表記)による電界の影響を受けるほか、水分子などとの相互作用も考慮する必要がある。本章では、グリッドに印加する電圧値とガスセンサ出力の時系列データ及び電圧値ごとのガスセンサ出力の高さを考慮した。

#### 3.3.1 強電界によるナノ粒子の帯電

本章と類似した実験条件の例として、電気集塵機が挙げられる。安本らはナノ粒子に対する集塵に関する研究報告をした[10]。この文献には電極板に円形開口部(パンチング部)を設け、局所的に高電界を形成した集塵電極について記載されている。図3.2(a)の電極断面の電界シミュレーションが図3.2(b)にある。このシミュレーション結果から、開口部断面付近に強電界が形成されていることが分かる。また、図3.2(c)に示す、ナノ粒子の捕集効果は、パンチング部を設けた方が効果的であることを示している。この結果から、強電界を設けた場合、ナノ粒子を強電界により帯電させ、ナノ粒子の浮遊経路を制御しやすくなることが分かる。

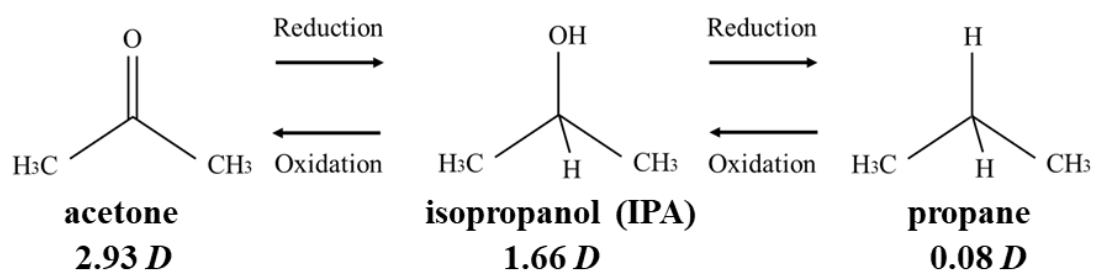
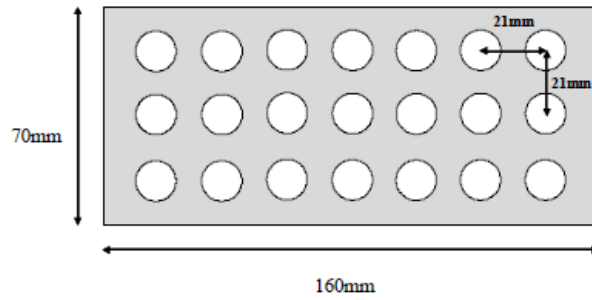
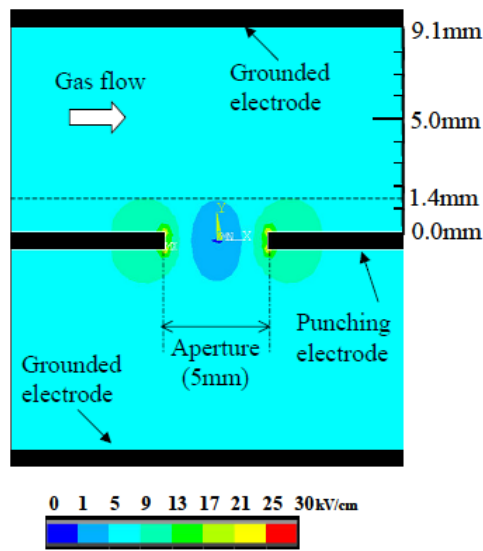


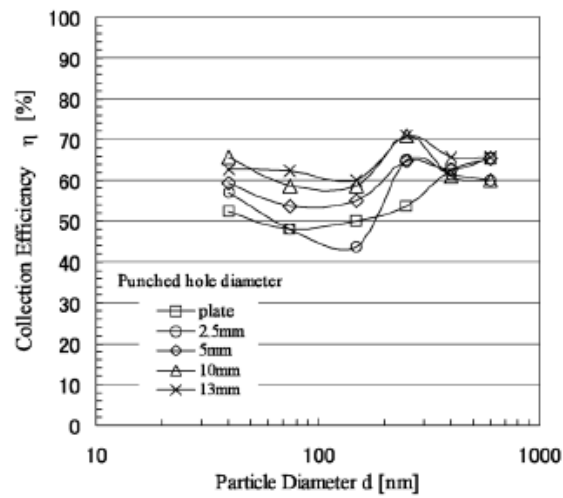
図 3.1 アセトン、IPA、プロパンと水の分子構造と双極子モーメントの大きさ。 [1]



(a) パンチング部を設けた電極の俯瞰図



(b) パンチング部付近の断面の電界分布



(c) パンチング部無し (plate) とパンチング部の大きさごとの集塵効果

図 3.2 パンチング部を設けた電気集塵機の電極によるナノ粒子への作用. [10]  
(電気学会より使用許諾を得て掲載)

### 3.3.2 ガスセンサ出力変化のメカニズム

図 3.3 に半導体式ガスセンサでガス成分を検出する時の検出部内の電子の状態を示す。半導体式ガスセンサは検出部の抵抗変化により、ガス成分の濃度を計測する。

ガス成分が検出部に吸着していない場合、検出部内では図 3.3(a)のように検出部表面の酸化膜に検出部内の電子が捕捉されている状態にある。この時、高抵抗状態にあり、すなわち検出部が高抵抗であればガス成分は無いまたは非常に希薄であると判断できる。

図 3.3(b)のように、ガス成分が検出部の酸化膜に吸着する時、酸化膜が電子の補足に使う結合エネルギーの一部をガス成分との結合に使う必要がある。そのため、捕捉されていた電子が酸化膜から離れ、検出部の金属部分を動きまわることができ、抵抗値が下がる。この抵抗値の低下から、ガス成分が存在すると判断できる。

また、図 3.3(c)のように、ガス成分がガスセンサ検出部へ吸着する直前にグリッドを設置すると、グリッドによる何らかの影響を受けた一部あるいは全部のガス成分が酸化膜に吸着する。

ガス分子がグリッドから受ける可能性がある作用について図 3.4 に示す。無極性分子は電界を透過すると電荷の不均衡が生じ、すなわち極性を持つようになる。この時、図 3.4(a)に示すように水分子と結合するため、ガスセンサ出力が下がる可能性が考えられる。また、図 3.4(b)に示すように、グリッドが生じる電界によりガス分子が帯電し、グリッドへ吸着することでガスセンサへのガス分子の到達量が少なくなることでガスセンサ出力が下がる可能性も考えられる。一方、図 3.4(c)のように極性が大きい分子は外部電場により分極しやすい。そのため、酸化膜へ吸着した時、ガス分子と酸化膜が強く結合し、酸化膜により捕捉されていた電子がガスセンサ検出部の金属内へ解放され、抵抗値が下がりやすくなる。

### 3.3.3 実験内容

ガスセンサは、高湿度下での使用も想定される。高湿度下では、グリッドが生じる電界により、対象ガスと水分子との相互作用が強くなると思われる。これにより、ガスセンサ出力が低下する可能性がある。また、グリッドへの印加電圧が大きくなるほど、この作用が顕著になる可能性がある。本章では、対象ガスがセンサに到達する前の流路に電界を設けた。電界により本来のガス分子間の相互作用に影響を与え、ガスセンサ出力を変化させることを試みた。

本実験では試料ガスとして、分子構造は類似している一方、極性が異なるものを使用した。また実験前に、グリッドのアルミ線間の電界強度分布のシミュレーションを実施し、グリッドが生じさせる電界を予め把握した。実験中、ガスセンサ出力の時系列データを収集し、印加電圧と出力の大きさの関係を確立した。

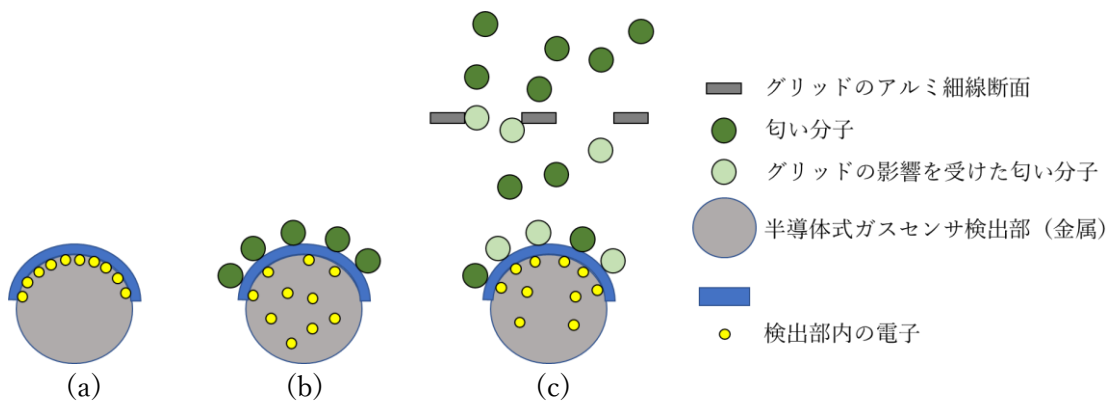
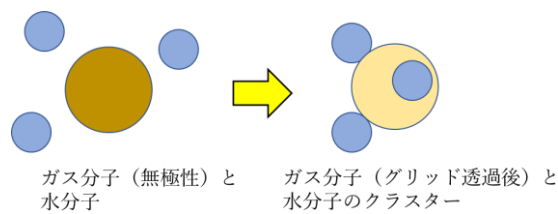


図 3.3 各条件でのガスセンサ内の電子の状態とグリッドとガスセンサの関係の概略図.

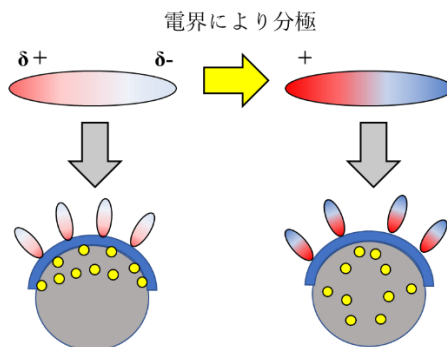
- (a) ガス分子が吸着していない時
- (b) ガス分子が吸着した時
- (c) グリッドの影響を受けたガス分子も吸着した時



(a) 無極性のガス分子と水分子がグリッドを透過する前後の状態



(b) グリッド（アルミ細線）へのガス分子の吸着



(c) 分極前後の極性分子がガスセンサへ吸着する時の電子の挙動

図 3.4 ガス分子が受け得るグリッドからの影響.

## 3.4 測定系の構築

本章での実験の実施に先立ち、測定系を2.4項から改良した[1].

まず、グリッドへ電圧を印加することで生じる電界強度とガスセンサ出力の関係を議論できるようにするため、シミュレーションを実施し、印加電圧と電界強度の関係を調べた.

次に、新しい治具の設計・作製を行った. 2.4項の治具は金属製であり、グリッドへ電圧を印加する時にショートする恐れがあるため、治具の材質をポリカーボネート製に変更した. また、センサにガスを応答させる空間を狭くし、ガスの密度を高め、ガスセンサ出力が変化しやすい環境を作った.

最後に、チェンジバルブで治具へ導入するガスの切り替えが容易にできるようにした測定系全体を構築し、実験を実施した.

### 3.4.1 シミュレーション

印加電圧ごとの電界シミュレーションを行い、グリッドによって生成される電界の強度を確認した. COMSOL Multiphysics Ver.6.0の電磁界インターフェースで、グリッド周辺の電界強度を出力した. ガスの流れとアルミ細線の間隔を図3.5に示す. この時、正極と負極を交互にアルミ細線に接続するように設定した. 図3.6に示すシミュレーション結果は、アルミ細線の断面を表す短辺1  $\mu\text{m}$ 、長辺15  $\mu\text{m}$ の長方形9個を示す. アルミ線の断面は、15  $\mu\text{m}$ 間隔で並んでおり、8つの間隙を形成している. カラースケールは電界強度を示しており、赤は強度が高く、青は強度が低いことを示す.

図3.6において、短辺と空気の界面付近が最も高い電界であることを示す. 電界強度は間隙の中間に行くほど減少し、中間点付近で最小値に達する. 両端のアルミ線は、いずれか片方の端が隣接するアルミ線と間隙を形成していない. 間隙を形成していない短辺は、ギャップを形成した辺よりも低い電界であることを示す. 印加電圧[V]とアルミ線との界面付近の空気に生じる最大電界強度[MV/m]の関係は表3.1の通りである.

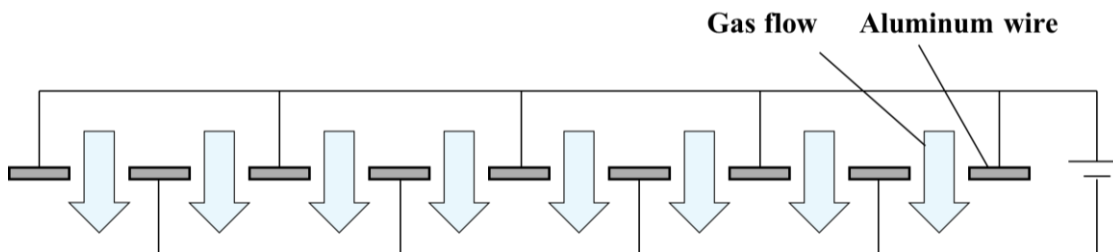


図 3.5 ガスの流れとアルミ細線断面の概略図. [1]

表 3.1 シミュレーションでのアルミ細線への印加電圧値と最大電界強度.

印加電圧(設定値) [V]	最大電界強度 [MV/m]
10	1.5
20	3.0
30	4.5
40	6.0
50	7.5
60	9.0
70	11.0
80	13.0

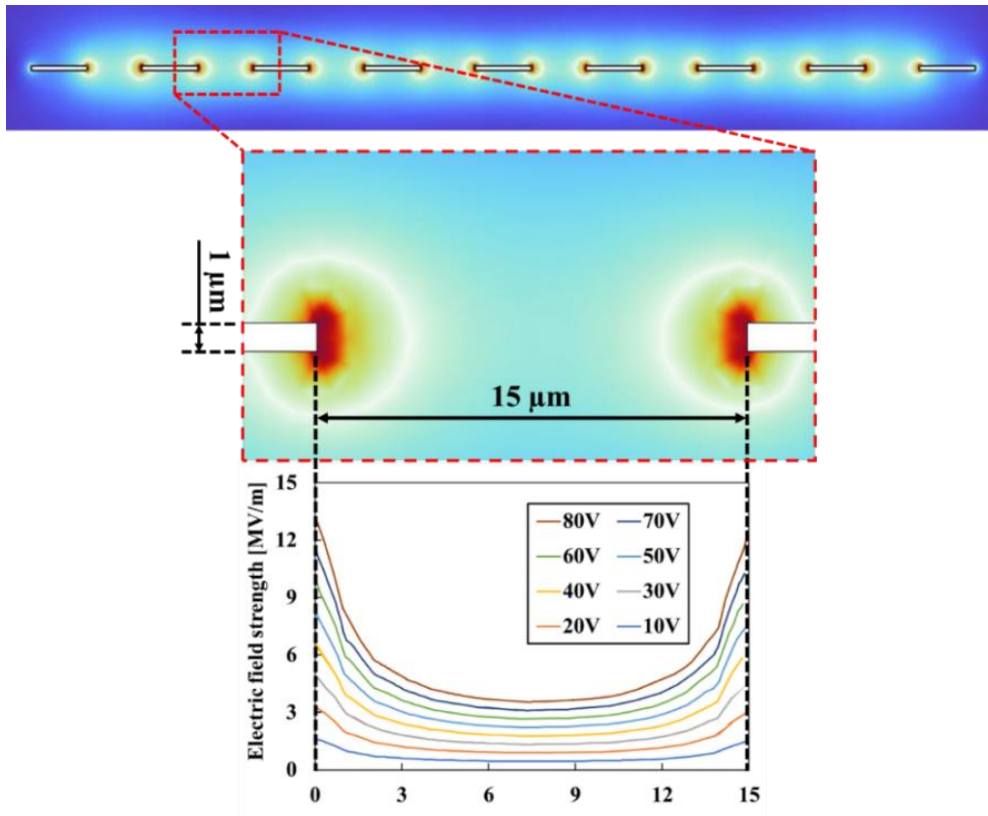


図 3.6 アルミ線間の電界強度のシミュレーション結果. [1]

### 3.4.2 治具の開発

図 3.7 に示す、円筒形の治具はガスの流路上にグリッドとガスセンサがある状態ではなく、検出部に対して容積が大きいいため、ガスセンサが本来のガスの濃度を検出できていない可能性や、グリッドの効果を十分に引き出せていない可能性が考えられた。そのため、グリッドとガスセンサへ到達するまでのデッドスペースを減らし、グリッドの効果を発揮できる治具の開発に着手した。

まず、図 3.8 のように治具のパーツを、ガス導入用・グリッド設置用・センサ設置用の 3 つに分け、グリッド設置用パーツを挟み、ガス導入用パーツからセンサ設置用パーツを嵌め合わせる試作品を 3D プリンタで試作した。しかし、ガスセンサの応答による出力波形は得られなかった。これは、流路が長いことに加え、密閉性が弱いため、樹脂とグリッド及びガスセンサとの間にできてしまった隙間からガスが漏れ、ガスセンサへ到達しなかったことによるものである。

この結果を受け、ガスがグリッドとガスセンサに到達するまでに、漏れないように治具の改良に着手した。まず、治具内の気密性を高めるため小型化し、ボルト締めできる構造にした。図 3.9 に示すように、グリッドの上面をガスが流れる構造にした。この構造で治具をボルト締めできるようにし、ガスの流路を短くした。その後ガスに効率よく電界を作用させるため、図 3.10 のようにガス全体の流路上にグリッドを配置する構造に変更した。また、治具とボルト・ナットは全てポリカーボネート製に変更し、治具の重さを 45 g に軽量化した。治具の寸法は、図 9 に示すように高さ 32 mm、幅 63 mm とした(図 3.11 の治具は光透過を防ぐための白塗りにしたもの)。

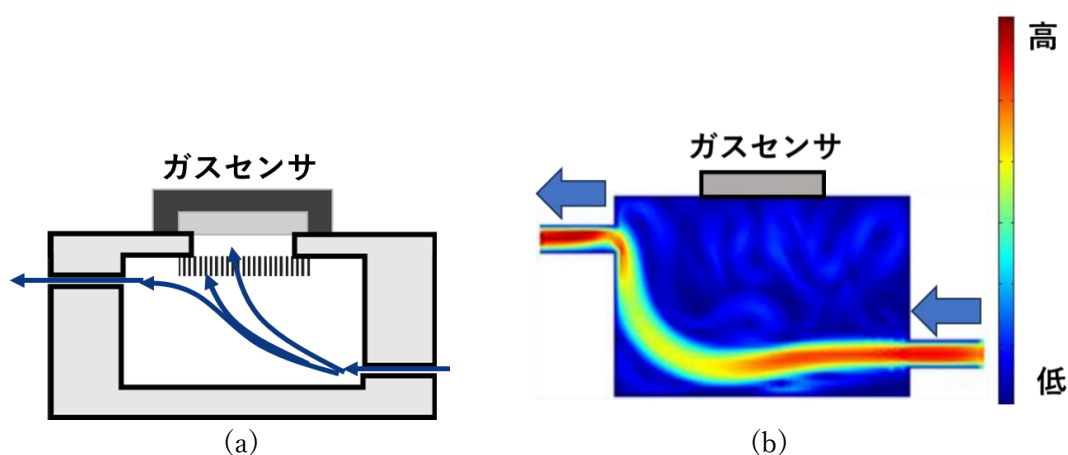
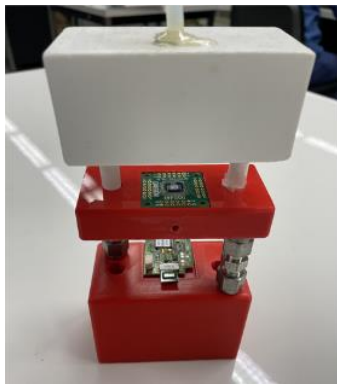


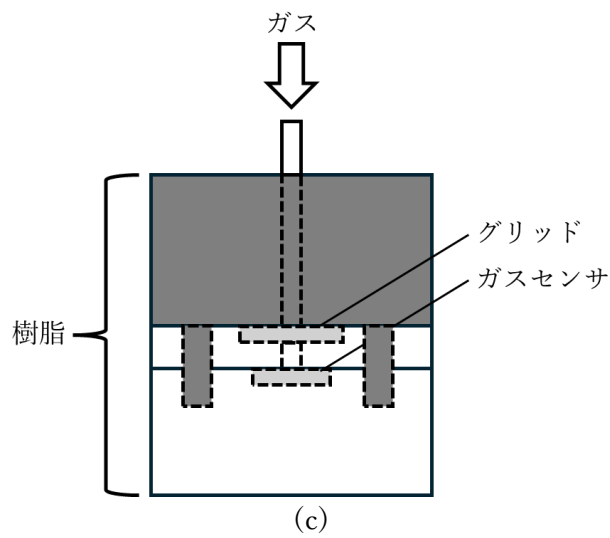
図 3.7 (a) 想定していた治具内の流れの向き, (b) 治具内に引き込んだガスの流速分布。



(a)



(b)

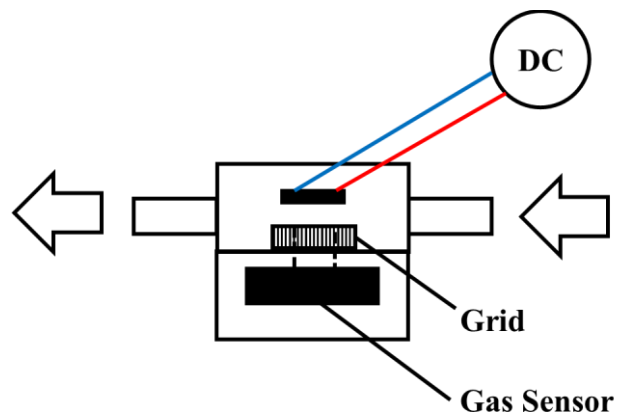


(c)

図 3.8 円筒形の治具から改良した試作品. ((a) 組付け前, (b) 組付け後, (c) 構造図)



(a)



(b)

図 3.9 小型化した治具. (a)組付け後, (b)構造図

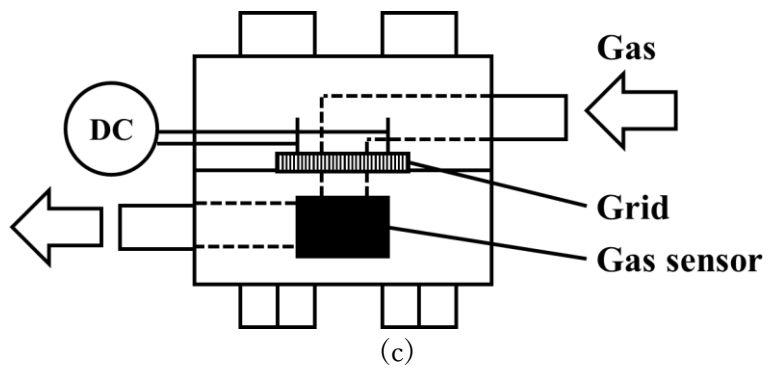
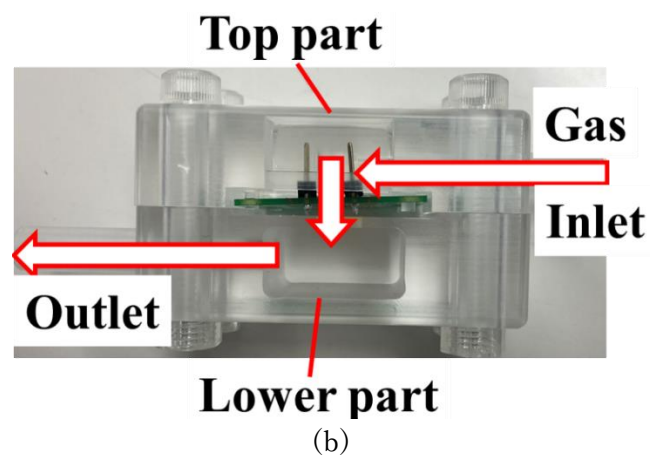
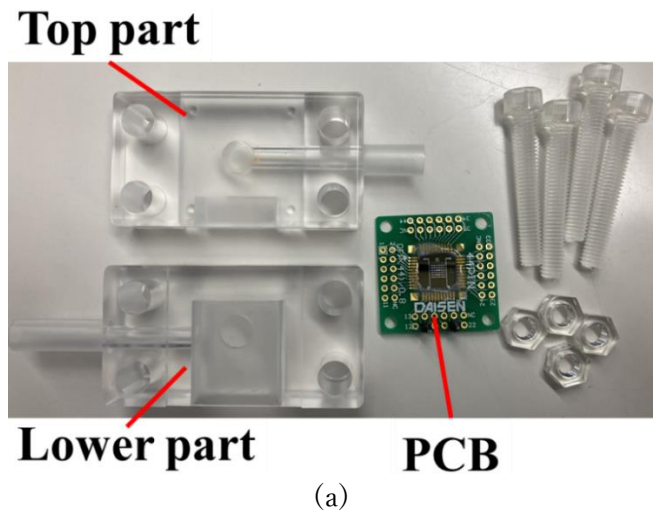


図 3.10 計測に使用した治具. ((a) 組付け前, (b) 組付け後, (c) 構造図) [1]

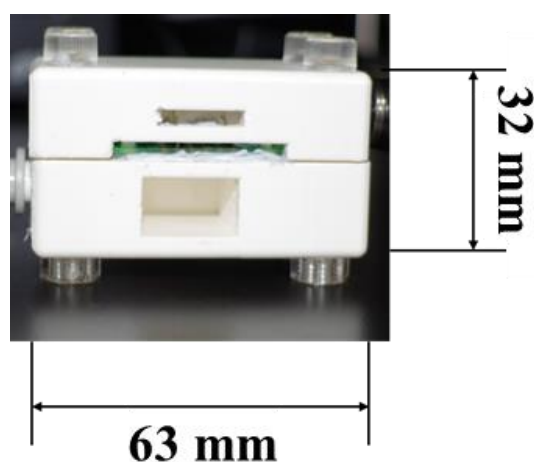


図 3.11 治具の縦横の寸法. (図 10 と同型, 同寸法の白塗りの治具) [1]

### 3.4.3 サンプルガス

試薬は, 特級アセトン (和光純薬工業(株), 製品コード: 016-00346) と特級 2-プロパノール (IPA) (和光純薬工業, 製品コード: 166-04836) を使用した. ガスの調製は, パーミエーター (PD-1B-2 (2025 年現在販売終了), (株)ガステック) [11] を使用した. ガラス製のディフュージョンチューブ (D-20) に 2 mL の液体アセトンまたは液体 IPA を入れ, パーミエーターのチャンネル 1 または 2 に設置した. アセトンまたは IPA を気化させるためのパーミエーター内の設定温度は 40°C に設定し, パーミエーターから放出させるガスの流量を 0.3 mL/min に設定し, ガスを調製した. 作製したガスは Flek-Sampuler タイプ F-20 L (近江オドエアサービス(株)) に 20 L 充填した. また, 測定用プロパンガスの作製には, プッシュチューブ型プロパン標準ガス (ジーエルサイエンス, カタログ番号 1020-11005) を使用した. これを 5  $\mu$ m 採取し, サンプリングバッグに入れた後, 窒素ガスで希釈した. 一連の測定において, 一度入れた 20 L のガスを入れ替え・つぎ足しをせず連続して測定した.

### 3.4.4 測定系

次項の各測定は、図 3.12 に示す測定系で実施した。グリッドは、幅  $18\ \mu\text{m}$  のアルミ線とその幅  $22\ \mu\text{m}$  の開口部を持つものを使用し、グリッドの周囲に電界を発生させた。電界を生じさせるため、グリッドを搭載した基板のピンと安定化電源 (PMX250-0.25A, 菊水電子工業(株)) をケーブルで接続し、電圧を印加した。印加電圧  $0\ \text{V}$  から  $10\ \text{V}$  ずつ増加させ、最大  $80\ \text{V}$  印加した。

ガスセンサの測定開始から  $0\text{-}100\ \text{s}$  で乾燥窒素を治具に導入し、サンプルガス導入前のベースラインを形成した。  $100\text{-}200\ \text{s}$  の間、サンプルガス (各測定におけるアセトン, IPA, プロパン) を導入した。また、  $200\text{-}300\ \text{s}$  の間、サンプルガス曝露時のガスセンサ出力からベースライン付近に戻すため、再び乾燥窒素を導入した。これは、ガスセンサ出力をサンプルガス導入時から、できるだけ元の数値に戻すために実施した。

3.5.1 項 (単一ガスセンサと電界制御型グリッドを組合せたガスセンサ応答実験)・3.5.2 項 (ガスの湿度条件を同様にした場合のガスセンサ応答実験) では  $5\ \text{s}$  ごとに、3.5.3 項 (ガスセンサを変えた場合での応答実験) では  $2\ \text{s}$  ごとにガスセンサ出力を測定した。

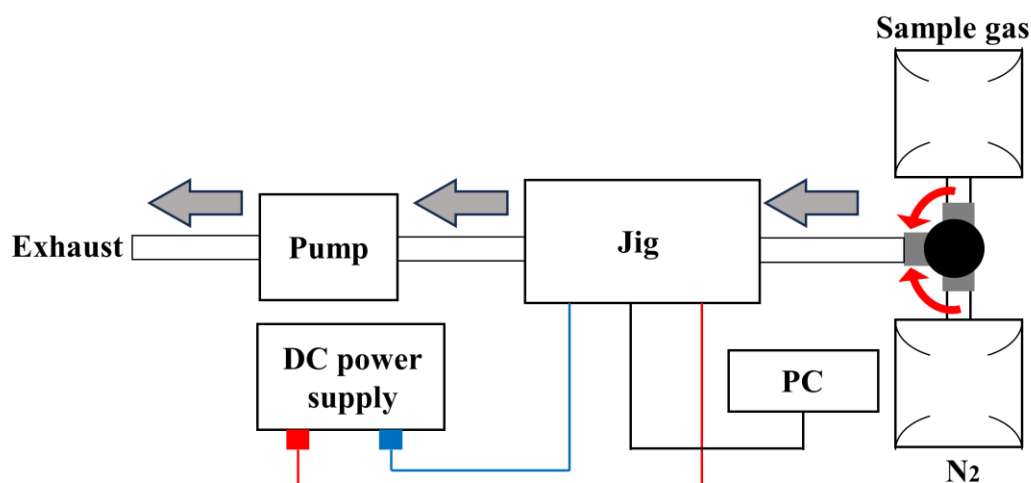


図 3.12 ガスセンサ出力測定の実験系のブロック図.

## 3.5 実験結果

### 3.5.1 単一ガスセンサと電界制御型グリッドを組合せたガスセンサ応答実験

#### 3.5.1.1 実験条件

ガスセンサは CCS-811 (ams-OSRAM AG) を使用した[12]. これも, SGP30 と同じく検出部が金属酸化物で作られており, 導電率の変化によってガスを検出する. CCS-811 が搭載された基板には, A-D コンバータと I<sup>2</sup>C インターフェースを備えたマイクロコントローラユニット (MCU) を取り付けられている. このセンサのガスに対する応答出力は, eTVOC (equivalent Total Volatile Organic Compound) として表される. eTVOC は, CCS-811 の検出部の抵抗値の変化を, MCU を用いて算出した値であり, 室内環境下における総揮発性有機化合物濃度を表している. 値の範囲は 0-32768 で表される[13].

本実験では, eTVOC を計測し, csv データとして保存するための独自のプログラムを使った. また, センサチップは固いプリント基板 (Q048, ㈱ダイセン電子工業) 上に実装された状態で使用し, 治具は外部からの光がガス流路・グリッド・ガスセンサへ透過しない白塗りのものを使用した.

グラフに反映させる測定回数は 3 回分とし, この 3 回分のデータの平均を示す. 印加電圧を 0 V から始め, 必要データ取得後, 10 V をグリッドへ印加する. また必要データを取得後, 印加電圧を 10 V ずつ上げていき, 最大 80 V まで測定した. 印加電圧 0 V の時は測定 6 回目から 8 回目の測定結果の平均を使用した. これはガスセンサのエイジングのため測定回数を多く実施した. この時, 安定化電源の電圧を 0 V にした状態で治具と接続した. 10-80 V においては, それぞれ 4 回連続で測定し, 2 回目から 4 回目の測定結果の平均を使用した. 電圧を切り替えた直後の 1 回目の測定は各条件の慣らし運転として実施し, 掲載データには反映させていない.

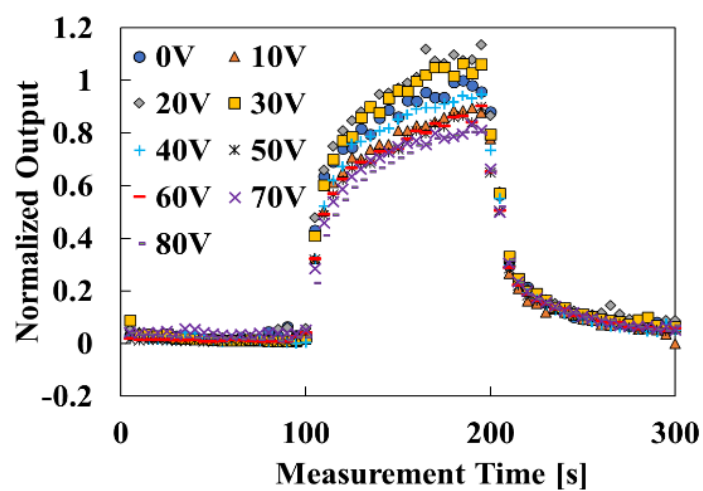
### 3.5.1.2 実験結果

図 3.13 に各ガスの実験結果を示す。図 3.13(a), 3.13(b), 3.13(c) はそれぞれアセトン, IPA, プロパンを応答させたときのガスセンサ出力の時系列データを示す。図 3.14 は, 図 3.13(a), 3.13(b), 3.13(c)において, 0 V 時の出力を 1 とした, 各印加電圧条件での 190 秒の出力を正規化した値を示す。図 3.14 は印加電圧ごとの出力を各サンプルガス間で比較するために示している。

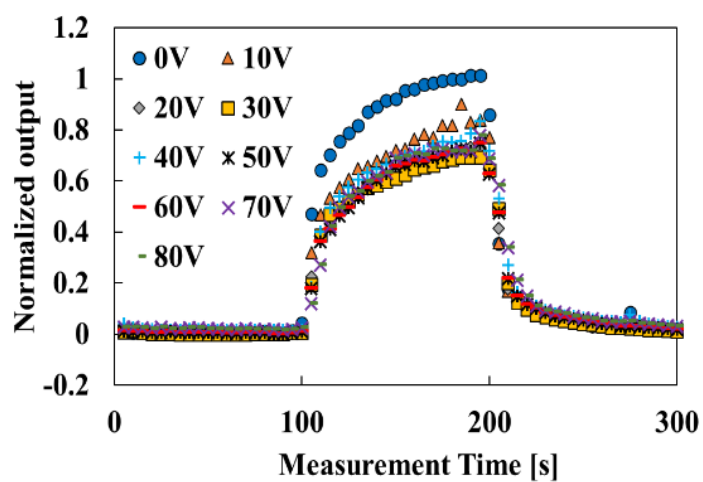
図に示すように, 図 3.13(a)と図 3.14 に示すように, グリッドに 10 V を印加した場合, アセトンの出力は 0 V 時より低下した。しかし, グリッドに 20 V, 30 V を印加した後は, 出力は 0 V 時に比べて増加し, 30 V で最大値に達した。その後, グリッドに 40 V 以上の電圧を印加すると, 再度 0 V での出力より低くなった。最終的にグリッドに 80 V を印加すると, 0.82 となった。

図 3.13(b)の IPA の場合, グリッドに電圧を印加すると, 出力は 0V 時より大幅に低下した。しかし, 図 3.14 に示すように, 30V 以上の場合, IPA の出力は 60 V 時を除いて 0.67 から 0.75 の範囲であった。

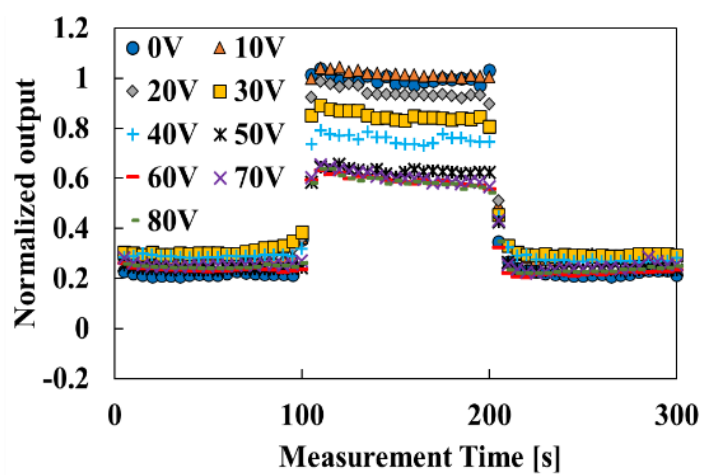
図 3.13(c)のプロパンは, アセトン・IPA と生データの波形が異なる。ガスを導入した 100 秒後に出力が急激に増加し, その後徐々に減少し, 200 秒で窒素ガスに切り替えた時, 出力が急激に減少した。また, プロパンから窒素ガスに切り替えた後も出力は 0 に戻らず, 0.2 から 0.3 の間を推移した。図 3.14 を見ると, 10 V から 60 V までの間, 1 から 0.57 まで直線的に減少した。



(a) アセトン



(b) イソプロパノール (IPA)



(c) プロパン

図 3.13 ガスセンサ出力 (eTVOC) を規格化した印加電圧値ごとの時系列データ. [1]

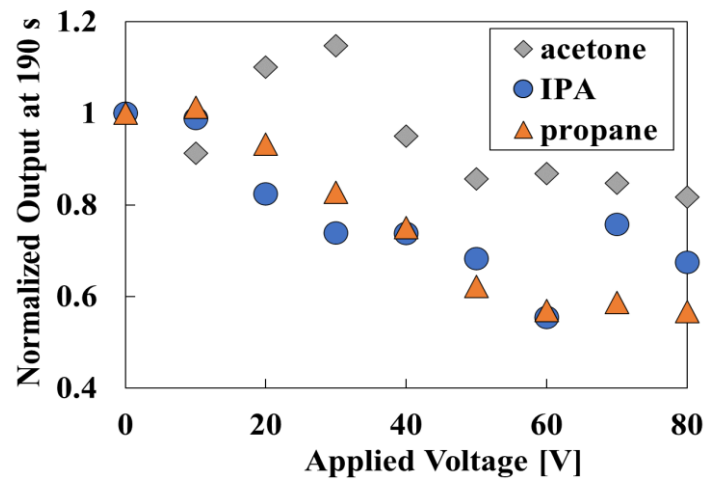


図 3.14 190 s でのガスセンサ出力 (eTVOC) を規格化したプロット. [1]  
 (印加電圧 0 V 時のガスセンサ出力を 1 として規格化)

### 3.5.2 ガスの湿度条件を同様にした場合のガスセンサ応答実験

ガスセンサによるガスの検出において、水分子（水蒸気）により本来計測したい成分とは異なる原因で出力変化が起こった可能性がある。ここでは、ガスセンサと温湿度センサのデータから、ガスセンサ出力と温湿度を同時に計測し、ガスセンサ出力が湿度、特に空間中の水蒸気の量の指標となる絶対湿度の変化に影響するか調べた。

#### 3.5.2.1 絶対湿度

絶対湿度は容積絶対湿度 (Volumetric Absolute humidity [g/m<sup>3</sup>]) と重量絶対湿度 (Weight Absolute humidity [g/kg]) の 2 種があり、容積絶対湿度は空気 1 m<sup>3</sup> 中の水蒸気量、重量絶対湿度は空気 1 kg 中の乾燥空気と水蒸気の重量比を示す。本実験では、空気中の水蒸気量を相対湿度より正確に把握することを目的とするため、容積絶対湿度を求めた。容積絶対湿度の求め方は下記の通りである。

$$e = 6.1078 \times 10^{(7.5 \times t / (t + 237.3))} \dots\dots\dots (1)$$

$$a = 217 \times e / (t + 273.15) \dots\dots\dots (2)$$

$$VH = a \times RH / 100 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $e$  は飽和水蒸気圧[hPa]、 $t$  は温度[°C]、 $a$  は飽和水蒸気量[g/m<sup>3</sup>]、 $VH$  は容積絶対湿度[g/m<sup>3</sup>]、 $RH$  は相対湿度[%]を示す。

#### 3.5.2.2 実験条件

ガスセンサ(CCS-811)と同一基板上に配置した温湿度センサ (SHT30, Sensirion AG) [13]を使用し、ガスセンサ出力と同じ時間軸で SHT30 のデータを計測し、治具内の容積絶対湿度(VH)を算出した。

ガスの調製において、容積 5 L のアルミ製サンプリングバッグ (ALUMINIUM BAG AAK-5, ジーエルサイエンス株式会社) を使用し、調製したガスを 2.4 L 導入した。ガスセンサ出力のベースラインを 0 付近に取るため、別途窒素ガスをアルミ製サンプリングバッグ (ALUMINIUM BAG AAK-5, ジーエルサイエンス株式会社) に入れ、サンプルガス (調製したアセトン, IPA そしてプロパンガス) を導入する前後で、治具内へ窒素を導入した。また、周辺空気のサンプリングバッグ内へ透過による湿度変化を抑えるため、各印加電圧での測定完了後、サンプリングバッグ内のガスをドラフターへ排気し、サンプリングへ新たにパーミエーター (PD-1B-2, (株)ガステック) からガスを 2.4 L 入れ、印加電圧を上げて測定した。これを 4 回繰り返し、2-4 回目のデータをグラフに反映させた (例えば、印加電圧 0 V の条件での計測が連続で 4 回完了したら、サンプルガスを入れ直し、グリッドに 10 V 印加して連続で 4 回計測を行う)

本実験では、CCS-811 でのガスセンサ出力測定の時間を見直し、乾燥窒素の導入時間を少なくした。0-30 s に乾燥窒素を、30-130 s にサンプルガスを、そして 130-180 s まで再び

乾燥窒素を導入した。

また、サンプリングバッグ内の実際の水蒸気量を測るため、水蒸気用気体検知管（株ガステック、No.6）を使用した。サンプルガス（アセトン、IPA）と窒素ガスをそれぞれ 2.4 L 入れたアルミ製サンプリングバッグから 100 mL 吸引し、計測した。これを 4 回続けた。その後、アルミ製サンプリングのガスを排気し、新たに 2.4 L 同じガスをいれ、検知管で計測した。印加電圧条件 0 V から 60 V までの計測では、サンプルガスの交換が 8 回必要であるため、同じ交換回数分の水蒸気を検知管で計測した。

### 3.5.2.3 実験結果

図 3.15(a)(b)にアセトン、IPA に対するガスセンサ応答と絶対湿度の時系列データを、図 3.16(a)(b)に 90 s でのガスセンサ出力のプロット、及び各測定での絶対湿度の最低値のプロットを示す。ここでの絶対湿度の最低値は、ガスセンサがアセトンに対して応答する時の湿度条件を示すものであり、ガスセンサの応答変化が印加電圧と関係なく、湿度に起因するものではないことを議論するために示す。

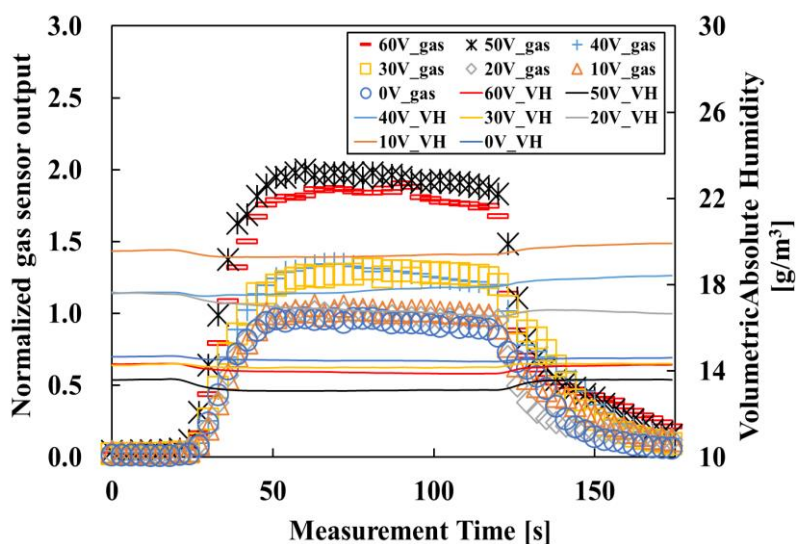
図 3.15(a)は、いずれの印加電圧においても 30 s に乾燥窒素からアセトンに切り替えたところでガスセンサ出力は急峻に立ち上がることを示している。0-20 V は比較的緩やかな立ち上がりだが、30-40 V でのガスセンサ出力が急峻となり、50-60 V でさらに急峻になっている。時系列データの 50 s 以降を見ると、ほとんどの印加電圧条件で徐々に減少している（30 V のみ横ばい）。また、絶対湿度は窒素ガスからアセトンガスに切り替えたところで下がっていき、40 s あたりで最低値を取る。その後、横ばいか、あるいはアセトンガスに切り替える前の湿度に復帰していく。図 3.16(a)で示すガスセンサ出力の最大値は 0-20 V で 1-1.1、30-40 V で 1.4、50-60 V で 2.0-2.1 であり、20-30 V、40-50 V で段階的な出力上昇が見られる。絶対湿度は測定間のばらつきが見られる。全測定において最大で  $19 \text{ g/m}^3$  (10 V) が最も高く、 $13 \text{ g/m}^3$  (50 V) が最も低い。

また、検知管によるアセトンガス中の測定結果は、印加電圧 0 V で測定する場合のガスの交換回数（2 回ガスを入れ直し）の場合、 $4 \text{ g/m}^3$ であった。その後ごく少量ずつ減少し、印加電圧 10-40 V で測定する場合の交換回数（3-6 回ガスを入れ直し）で  $2 \text{ g/m}^3$ 、印加電圧 50-60 V で測定する場合のガスの交換回数（7-8 回ガスを入れ直し）で  $1 \text{ g/m}^3$ となり、温湿度センサで計測した絶対湿度と比べ、大きく差が生じた。

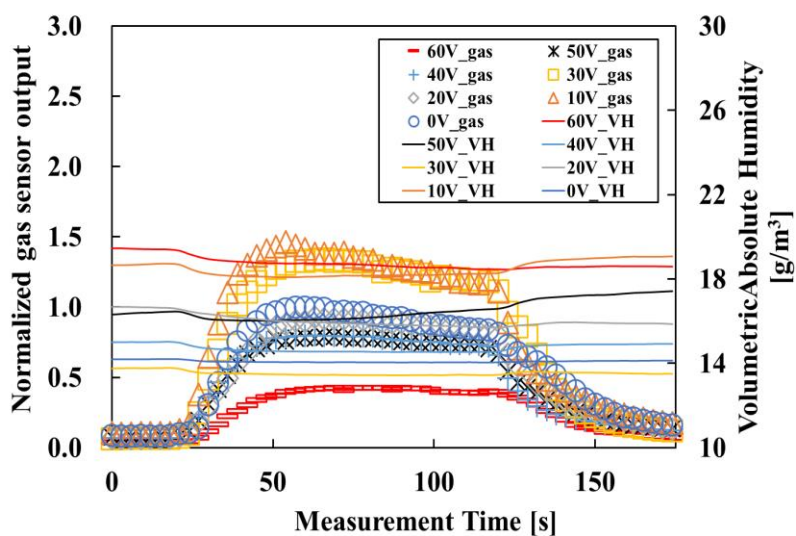
図 3.15(b)は、30 s で IPA ガスに切り替えた時、アセトンと同様ガスセンサ出力値が急峻に立ち上がる。また、その後徐々に出力が下がるのも同じ傾向である（60 V のみ横ばい）。絶対湿度の傾向もアセトンガスと同様であり、窒素ガスから IPA ガスに切り替えたところで下がっていき、40 s あたりで最低値を取る。その後、横ばいか、あるいはアセトンガスに切り替える前の湿度に復帰していく。図 3.16(b)は、0、20 V で 1.0 付近、10、30 V で 1.4 付近の値を取る形で上下した後、40 V 以降 0.8 以下で印加電圧の上昇に伴いガスセンサ出力

の減少傾向を示す。また、絶対湿度の変化傾向は 30 V まではアセトンの時と同様である (50-60 V では大きく異なる)。

また、検知管による IPA ガス中の測定結果は、アセトンの時と同様、印加電圧 0 V で測定する場合のガスの交換回数 (2 回ガスを入れ直し) の場合、 $4 \text{ g/m}^3$ であった。その後ごく少量ずつ減少し、印加電圧 10-40 V で測定する場合の交換回数 (3-6 回ガスを入れ直し) で  $2 \text{ g/m}^3$ 、印加電圧 50-60 V で測定する場合のガスの交換回数 (7-8 回ガスを入れ直し) で  $1 \text{ g/m}^3$  となり、温湿度センサで計測した絶対湿度と比べ、大きく差が生じた。

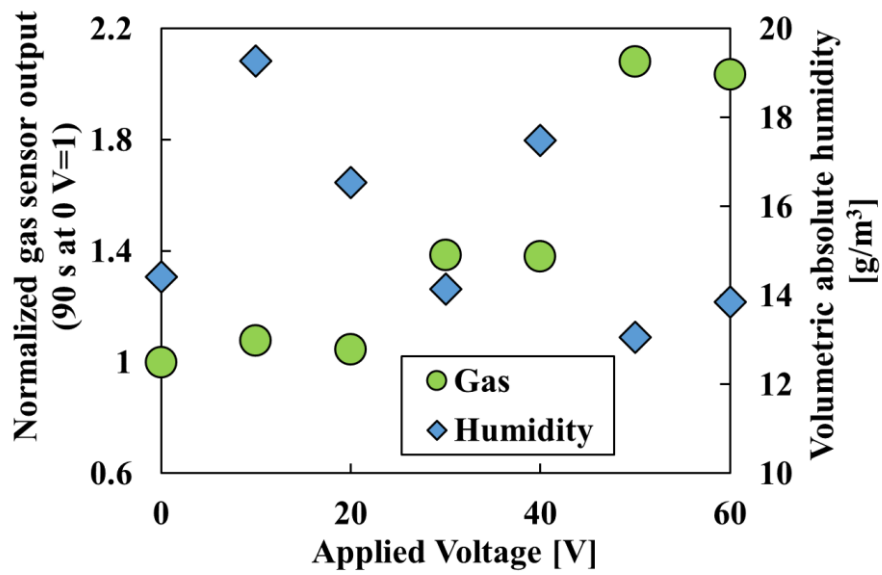


(a) アセトン応答時

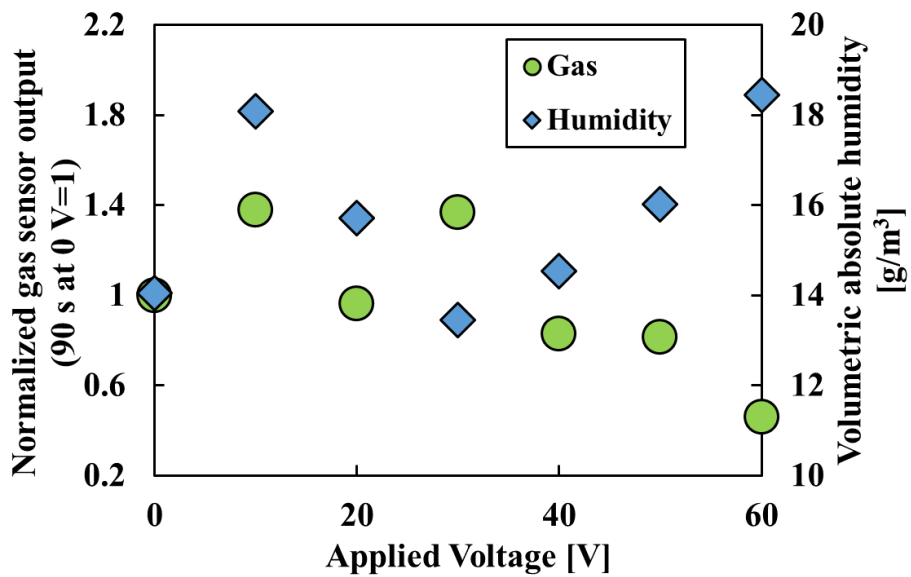


(b) IPA 応答時

図 3.15 ガスセンサ出力 (eTVOC) を規格化した印加電圧値ごとの時系列データと容積絶対湿度の時系列データ。



(a) アセトン応答時



(b) IPA 応答時

図 3.16 90 s におけるガスセンサ出力 (eTVOC) の規格値と  
 時系列データ中の絶対湿度の最低値のプロット。  
 (印加電圧 0 V 時のガスセンサ出力を 1 として規格化)

### 3.5.3 ガスセンサを変えた場合での応答実験

また、CCS-811 以外の他の半導体式ガスセンサを使用した場合においても、グリッドの電界による変化と認められる出力が得られるか検証を行った。

#### 3.5.3.1 センサとソフトウェア

本実験では CCS-811 と同じ半導体式のガスセンサ SGP30 (Sensirion AG) を使用した。SGP30 は独自の計算式を用いて算出した TVOC を計測して、VOC 濃度を測るものであり [14]、TVOC 値のデータ収集のため、Sensirion 社が提供するフリーソフト (Control Center ver.1.35.1) を使用し、csv データを取得した。ソフト上では、TVOC は単位を ppb として表記される。検出部は、パラジウムを添加した SnO<sub>2</sub> であり [15]、SnO<sub>2</sub> の導電率の変化によってガスの有無を識別する。実験に使用した SGP30 はあらかじめフレキシブルプリント回路 (Flexible Printed Circuit, FPC) に実装された状態のものを購入し、使用した。なお 2025 年現在、SGP30 は廃版となっており、後継機として SGP40 が販売されている。

#### 3.5.3.2 実験条件

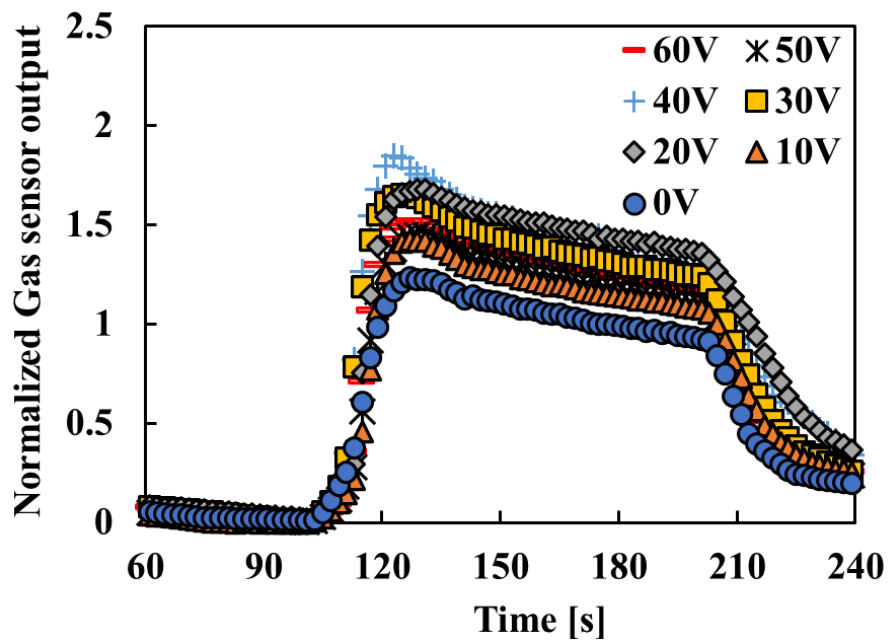
測定では、3.5.1 項・3.5.2 項の実験と同様 0-100 s の時、治具に乾燥窒素を、100-200 s の時、アセトンまたは IPA ガスを導入し、200-300 s の時再び乾燥窒素を導入した。各条件での測定回数は 4 回ずつとし、データに使用した測定は各条件の初めの 2 回目から 4 回目とし、それらの平均値を規格化した。0 V における TVOC の最大値を 1 として規格化した。

#### 3.5.3.3 実験結果

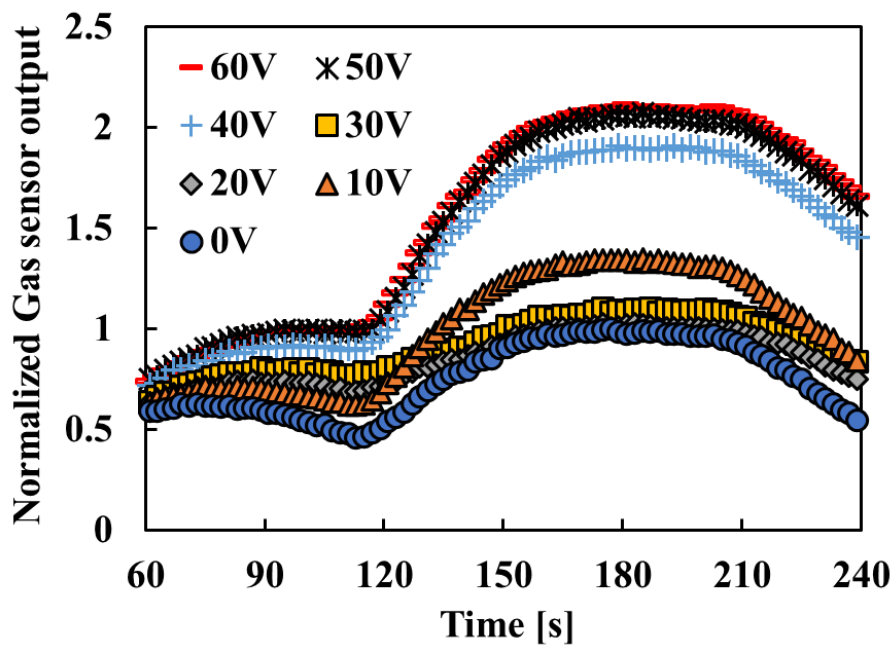
図 3.17(a)がアセトン、図 3.17(b)が IPA に対するガスセンサ SGP30 の出力の時系列データである。縦軸の Normalized Gas sensor output は印加電圧 0 V での TVOC の最大値を 1 として規格化した値を示す。また、図 3.18 に各条件での最大値のプロットを示す。

図 3.17(a)のアセトンへの応答出力の時系列データでは、100 s でのアセトン導入と共に出力が急峻に立ち上がっている。特にグリッドに電圧を印加した時に顕著である。最大出力が示されるのは、いずれの印加電圧においても、アセトンを導入した直後の 100-110 s 付近であり、そこから 200 s にて治具への導入ガスを窒素に切り替えるまで、なだらかに出力が減少した。

図 3.17(b)の IPA への応答出力の時系列データを見ると、IPA ガスを導入した 100 s 時点ですぐに出力が上昇せず、115 s 付近から遅れて出力上昇が始まる。アセトンの場合ほど、導入時の出力上昇が急峻ではない。最大値に到達するのは 170 s 付近であり、IPA ガスをガスセンサに曝露している間、ガスセンサ出力は減少していない。



(a) アセトン



(b) イソプロパノール (IPA)

図 3.17 ガスセンサ出力 (TVOC) を規格化した印加電圧値ごとの時系列データ.  
((a)アセトン, (b) IPA)

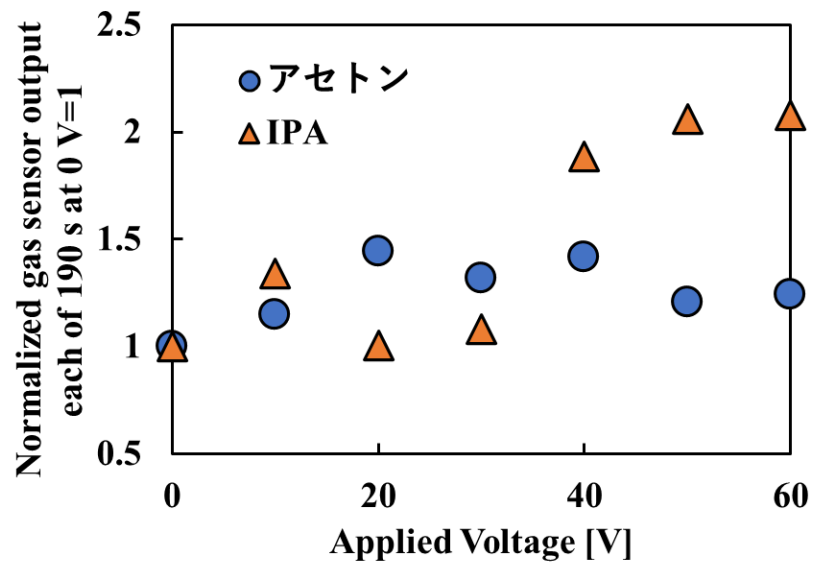


図 3.18 各印加電圧での 190 秒の出力値の正規化プロット  
(印加電圧 0 V 時のガスセンサ出力を 1 として規格化)

## 3.6 考察

グリッドによるガスセンサ出力の変化は、ガス分子と水分子とのクラスターの形成、グリッドへの吸着、分極など複合的な要因が重なったためと考えられる。

3.5.1 項の実験(単一ガスセンサと電界制御型グリッドを組合せたガスセンサ応答実験)のガスセンサの時系列データから、アセトン・IPA よりプロパンの方が、ガスセンサの応答が早い。これは、アセトン・IPA は極性分子であり、ガスセンサへ到達する前に水分子と相互作用(水分子へ電子を供与)する。この時、ガス分子がガスセンサ検出部の酸化膜へ電子が供与しにくいいため、ガスセンサ応答が遅くなると推測される。プロパンは無極性分子であり、水分子と相互作用しないため、ガスセンサ応答が早くなると推測される。

各印加電圧での 190 秒の出力値の正規化プロットを見ると、IPA・プロパンは印加電圧値を上げるにつれ、ガスセンサ出力が下がるが、アセトンは 30 V まではガスセンサ出力が上昇している。プロパンは無極性分子であり、図 3.4(a)に示すように、電界により分子内の電荷に大きな不均衡が生じ、分子が帯電しやすい。分子が帯電し、グリッドのアルミ細線へ吸着しやすくなったことで、ガスセンサへ到達しにくくなったと考えられる。また、IPA も低極性分子であるため、無極性分子と同様に分子が帯電し、アルミ細線へ吸着すると考えられる。

3.5.3 項の実験(ガスセンサを変えた場合での応答実験)は、3.5.1 項・3.5.2 項(ガスの湿度条件を同様にした場合のガスセンサ応答実験)と異なるガスセンサを使用し、実験を実施した。0 V の場合で既に、ガスセンサ出力の時系列データの波形は大きく異なる。アセトンはガス導入後急峻に立ち上がる一方、IPA に対するガスセンサ出力の時系列データは立ち上がりが遅く、IPA ガスから窒素ガスに切り替えた時間も含めると、弧を描く波形になる。

過去に実施された、パラジウムを添加した酸化スズをガスセンサ検出部に用いた実験において、アセトンとエタノールに対する応答を調べた結果があり、これもアセトンに対してより敏感に応答し、IPA と同じく水酸基(-OH)を持つエタノールに対するガスセンサ応答の時系列データはガスの切り替え時の波形が丸みを帯びている[16]。パラジウムは二重結合を持つ分子を水素添加反応などの化学反応を促進させるため、3.5.3 項の実験で用いたガスセンサそのものがケトン基(-C=O)を持つアセトンに対し、優位に応答したと推測される。

また、電界によって放電が生じる可能性も検討した。放電が発生した場合、分子が消失するため、ガスセンサ出力が低下すると想定した。3.4.1 項のシミュレーション結果を元に、アルミ線間の放電の可能性を調べた。アルミ線間の放電は、電界の静的効果とは異なり、瞬間的にガス分子に大きなエネルギーを与える。放電が発生すると、ガス分子は変形するか、消滅する。大気中で放電が発生する時の電界強度は一般的に、3 MV/m とされている[17]。しかし、狭い空間では放電に必要な電界強度は変化する。電極間が 15  $\mu\text{m}$  の場合、放電に必要な電界強度は約 50 MV/m であり、これは 600 V 以上の電圧に相当する[18-20]。本実験での、最大印加電圧は 80 V であり、シミュレーションで得た最大電界は 13 MV/m であった。そのため、グリッドに電圧を印加しても放電は発生しなかった可能性が極めて高い。

## 3.7 結言

本章の結果から、類似する分子構造を持つ 3 種のガスから異なるガスセンサ出力が得られた。まず、極性分子（アセトンと IPA）と非極性分子（プロパン）の時系列データが曲線を描くか、矩形かどうかで識別することができる。次に、IPA とプロパンはどちらも電界強度に応じて出力が低下することがわかる。よって実験結果から、電界制御型グリッドを使用することで、分子構造が同様の分子であってもガス分子の極性の高さに基づいて識別できる可能性が得られた。

グリッドの作用に依らず、湿度変化のみによる作用という可能性を払拭するため、3.5.2 項（ガスの湿度条件を同様にした場合のガスセンサ応答実験）を、3.5.1 項の実験（単一ガスセンサと電界制御型グリッドを組合せたガスセンサ応答実験）と同条件で実施した。40 V 印加時まで、絶対湿度条件の変化傾向は同様であり、印加電圧無し（0 V）のアセトン・IPA に対するガスセンサ出力の時系列データは同様の波形という点で印加電圧値ごとの差を明確に見られるようにした。この結果からも、湿度変化に依らず、グリッドへの印加電圧値でガスセンサ出力が変わることが分かる。

## 参考文献

- [1] Manase Mizutani, Naho Minowa, Kaito Yotsugi, Yong-Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Yoshihisa Suzuki, Kazuaki Sawada and Toshihiko Noda, “Effect of an Electric-field-generating Grid on Sensor Output for Gases with Different Polarities”, *Sensors and Materials*, Vol. 37, No. 8, pp. 3377-3387. 2025. DOI:10.18494/SAM5602
- [2] Akira Kuwano, Koichi Nittoh, Tadashi Ikehara, Tadashi Yoshida, Itaru Yoguchi, Takasi Watanabe and Kazuhiro Suzuki, “Measurement of Electric-Dipole Moment by Polarization Laser Spectroscopy”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 34 pp.360–366, 1997. DOI:10.1080/18811248.1997.9733675
- [3] Orest Dorosh and Z. Kisiel, “Electric Dipole Moments of Acetone and of Acetic Acid Measured in Supersonic Expansion”, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 112, 2007. DOI:10.12693/APhysPolA.112.S-95
- [4] Miguel Jorge, José R.B. Gomes and Maria Cecilia Barrera, “The dipole moment of alcohols in the liquid phase and in solution”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 356, No. 119033, 2022. DOI:10.1016/j.molliq.2022.119033
- [5] Márcio H. F. Bettega, Romarly F. da Costa and Marco A. P. Lima, “Polarization effects on low-energy electron collisions with propane”, *Physical review A, Atomic, molecular, and optical physics*, Vol. 77, 052706. 2008. DOI:10.1103/PhysRevA.77.052706
- [6] Daniel D Kemp and Mark S Gordon, “An Interpretation of the Enhancement of the Water Dipole Moment Due to the Presence of Other Water Molecules”, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 112, pp.4885–94, 2008. DOI: 10.1021/jp801921f
- [7] Yaoquan Tu and Aatto Laaksonen, “The electronic properties of water molecules in water clusters and liquid water”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 329, pp.283–88, 2000. DOI:10.1016/S0009-2614(00)01026-5
- [8] Evelyn J.L. Toledo, Rogério Custodio, Teodorico C. Ramalho, Maria Eugênia Garcia Porto and Zuy M. Magriotis, “Electrical field effects on dipole moment, structure and energetic of  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $2 \leq n \leq 15$ ) cluster”, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, Vol. 915, pp.170–177, 2009. DOI:10.1016/j.theochem.2009.08.035
- [9] Peter Atkins, Julio de Paula and James Keeler: *Atkins' Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 2006) p. 1, 18, pp.620–623. DOI:181. 10.3390/chemosensors9070181
- [10] 安本浩二 瑞慶覧章朝 高木康裕 江原由泰 高橋 武男, 電気集じん装置におけるナノ粒子の集じん率向上, 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌), 第128巻, 第6号, pp. 434-440, 2008年.
- [11] 株式会社ガステック ホームページ, パーミエーターPD-1B-2/PD-1B <https://www.gastec.co.jp/product/detail/id=2161>

- [12]ams-OSRAM AG Datasheet CCS811:  
[https://cdn.sparkfun.com/assets/2/c/c/6/5/CN04-2019\\_attachment\\_CCS811\\_Datasheet\\_v1-06.pdf](https://cdn.sparkfun.com/assets/2/c/c/6/5/CN04-2019_attachment_CCS811_Datasheet_v1-06.pdf) (accessed Apr. 2025).
- [13]Sensirion AG Datasheet SHT3x-DIS. Available online:  
[https://sensirion.com/media/documents/213E6A3B/63A5A569/Datasheet\\_SHT3x\\_D  
IS.pdf](https://sensirion.com/media/documents/213E6A3B/63A5A569/Datasheet_SHT3x_DIS.pdf)
- [14]Sensirion AG Datasheet SGP30. Available online:  
[https://sensirion.com/media/documents/984E0DD5/61644B8B/Sensirion\\_Gas\\_Senso  
rs\\_Datasheet\\_SGP30.pdf](https://sensirion.com/media/documents/984E0DD5/61644B8B/Sensirion_Gas_Sensors_Datasheet_SGP30.pdf) (accessed May 2025).
- [15]Daniel Ruffer, Felix Hoehne and Johannes Buehler, “New Digital Metal-Oxide (MOx) Sensor Platform,” *Sensors* 18, No. 4, 2018. DOI: 10.3390/s18041052
- [16]A. Shaposhnik, A. Zviagin, E. Sizask, S. Ryabtsev, A. Vasiliev, and D. Shaposhnik, “Acetone and ethanol selective detection by a single MOX-sensor”, *Procedia Engineering*, Vol. 87, pp. 1051-1054, 2014. DOI:10.1016/j.proeng.2014.11.343
- [17]Andrzej Krupa, “Electric field and charge distribution in back discharge in point-plane geometry”, *Journal of Physics Conference Series*, Vol. 301, No. 12022, 2011. DOI:10.1088/1742-6596/301/1/012022
- [18]Guodong Meng, Xinyu Gao, Amanda M. Loveless, Chengye Dong, Dujiao Zhang, Kejing Wang, Bowen Zhu, Yonghong Cheng and Allen L. Garner, “Demonstration of field emission driven microscale gas breakdown for pulsed voltages using in-situ optical imaging”, *Physics of Plasmas*, Vol. 25, 082116, 2018. DOI:10.1063/1.5046335
- [19]Amanda M Loveless, Guodong Meng, Qi Ying, Feihong Wu, Kejing Wang, Yonghong Cheng and Allen L Garner, “The Transition to Paschen's Law for Microscale Gas Breakdown at Subatmospheric Pressure”, *Scientific Reports*, Vol. 9, 5669, 2019. DOI:10.1038/s41598-019-42111-2
- [20]G. Meng and Y. Cheng, “Electrostatic Discharge: From Electrical breakdown in Microgaps to Nano-generators”, *IntechOpen*, London, p. 29, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.86915

## 第 4 章 鏡像異性体の識別

### 4.1 緒言

ガス成分には、異性体の関係にあるものも存在する。中でも、鏡像異性体と呼ばれる互いに鏡に映った形になるが、反転しても重ね合わせることのできない関係の 2 つで 1 組の異性体がある。鏡像異性体の中には、沸点・融点や分子量など同じ化学的・物理的特性でありながら、ヒトの鼻には異なる「匂い」として識別される組み合わせも存在する。

ヒトの嗅細胞に何らかの刺激をもたらすものを「匂い」と呼ぶ。「匂い」は分子の集合体を 1 つの「匂い」として捉えられる。ヒトなどの生物は「匂い」を鼻の嗅細胞で感じ取り、脳で認識する。一方、本論文では第 3 章までで示したように、ヒトの嗅細胞への影響の有無にかかわらず、周辺空気に存在あるいは放出された気体を「ガス」と表記した。

第 4 章では、ヒトが匂いを識別するように、ガスセンサでも匂いを識別することを目指し、鏡像異性体の関係にある成分を使った実験を行った。鏡像異性体の中でも、匂いや生体への作用が異なる 3 組を選定し、「匂いセンサ」として、電界制御型グリッドとガスセンサが出来ることを検証し、その後メカニズムの考察を実施した。

### 4.2 鏡像異性体について

#### 4.2.1 異性体の分類

同じ数の原子組成からなる分子同士であっても、原子の結合の仕方が違うとそれらは異なる分子とされる。同じ原子組成でありながら、構造が異なる分子を異性体 (Isomers) と呼ぶ。その内、直鎖状に原子が繋がるもの、枝分かれするもの、環状になったものなど、原子の繋がり方が異なる異性体を構造異性体 (Constitutional Isomers) と呼ぶ。一方、原子が同じ繋がり方をしていても、繋がり方に空間的な違いがある異性体を立体異性体 (Stereo Isomers) と呼ぶ。

立体異性体には 3 つの種類がある。炭素間の二重結合が起点で生じる立体異性体を幾何異性体 (Geometric Isomers) と呼ぶ。二重結合を形成する炭素原子に結合する原子や官能基の位置関係が異なる。具体的には同じ官能基が、二重結合を挟んで同じ方向に結合している分子を「シス型」、反対側にある分子を「トランス型」と呼ぶ。

炭素原子は 4 つの結合を作ることができ、それぞれ 4 つの異なる原子または官能基が結合する場合、結合の向きによって 2 つの異なる分子になる。これらは、右手と左手の関係と言われるように、互いに鏡に映った形になるが、反転しても重ね合わせることのできない。このような鏡に映した関係にある異性体を、鏡像異性体 (Enantiomers) と呼ぶ。また、鏡

鏡像異性体が存在する分子のことを、キラル(Chiral)な分子とも呼ばれる。鏡像異性体を作る主要因となる炭素原子を「不斉炭素原子 (Asymmetric Carbon Atom)」または「キラル中心 (Chiral Center)」と呼ぶ。

一方、不斉炭素をもたない分子、または不斉炭素原子をもっている分子全体として鏡に映した分子がもとの分子と重なるような、鏡像にならない分子の関係はジアステレオ異性体 (Diastereomers) と呼ぶ。また、鏡像異性体が存在しない分子をアキラル (Achiral) な分子と呼ぶ[1]。以上の異性体の分類は図 4.1 にまとめられる。

#### 4.2.2 鏡像異性体の命名

鏡像異性体がいずれかであることを示す記号として、(+)-, (-)- (または *d*-, *l*-) と (*R*-), (*S*-)がある。鏡像異性体は図 4.2 に示すように、照射した偏光を互いに反対向きに回転させる性質 (旋光性) を持ち、(+ )と(-)の場合、偏光の回転の向きを示す ( (+) : 右旋性 (dextro-rotatory), (-) : 左旋性 (levo-rotatory))。また、小文字の *d* と *l* で表記する場合もあるが、これも (+) と (-) と同じく偏光の回転の向きに基づく命名であり、それぞれ *d* = dextro-rotatory, *l* = levo-rotatory と頭文字から取っている [1-2]。

(*R*-), (*S*-)の場合、不斉炭素原子に結合している 4 つの原子の原子番号に基づいて優先順位を決める。原子番号が大きいと優先順位が高く、原子番号が小さいと優先順位が低い。図 4.3 の乳酸を例に説明する。不斉炭素原子に結合するそれぞれの原子または官能基は (-OH), (-COOH), (-CH<sub>3</sub>), (-H) であり、酸素原子が直接結合する (-OH) が優先順位 1 位で、水素原子 (-H) が優先順位 4 位になる。(-COOH) と (-CH<sub>3</sub>) は、直接結合している原子が炭素原子なので不斉炭素原子に直接結合する原子同士では比較できない。その先に結合している原子を比較すると、(-COOH) は酸素が結合し、(-CH<sub>3</sub>) は水素が結合しており、(-COOH) が優先して 2 位になり、(-CH<sub>3</sub>) が 3 位になる。優先順位が決まったら、不斉炭素原子の向こうに 4 番目の原子が自分から最も遠くになるようにして分子を眺め、1 位→2 位→3 位の順にたどる。(-) -乳酸は、この順番が右回りになるので、これを(*R*)とし、(+)-乳酸は左回りになるので、これを(*S*)とする [2]。

なお、鏡像異性体を光学異性体と同じものとして述べられる場合があり、実際ほとんどの場合、同じものとして当てはまる。しかしながら、鏡像異性体は分子構造が鏡像の関係 ((*R*-), (*S*-)) を示すものであり、光学異性体は旋光性が反対のもの ((+)-, (-)- (または *d*-, *l*-)) を示すという点で定義が異なる。

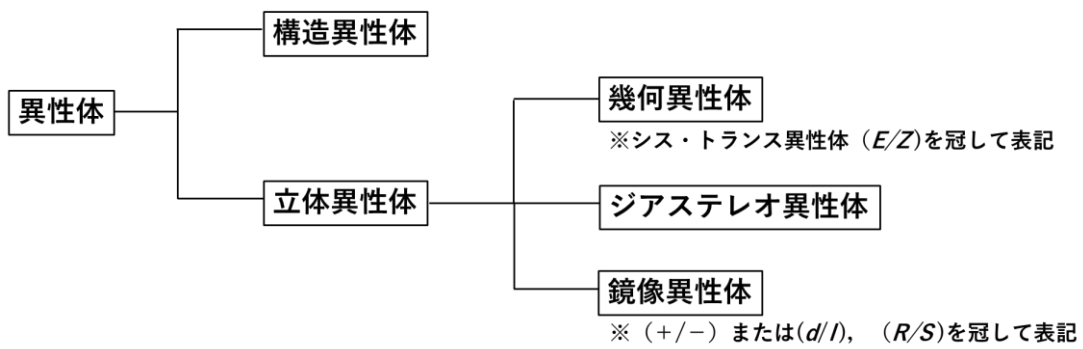


図 4.1 異性体の分類.

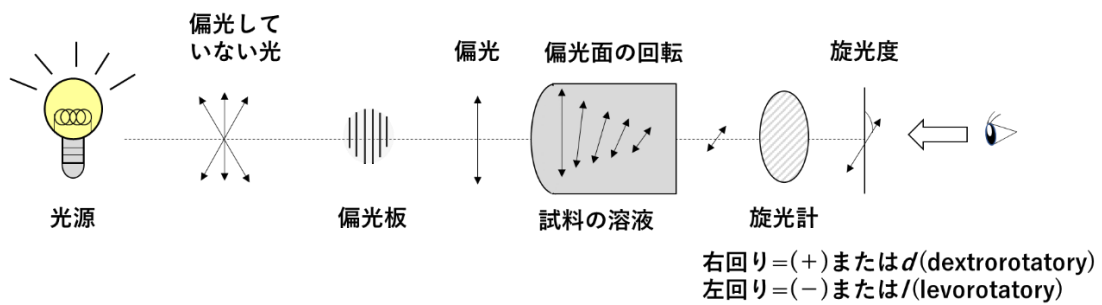


図 4.2 鏡像異性体 (液相) へ照射した偏光の旋光性の違い. ※[2]を参考に作成

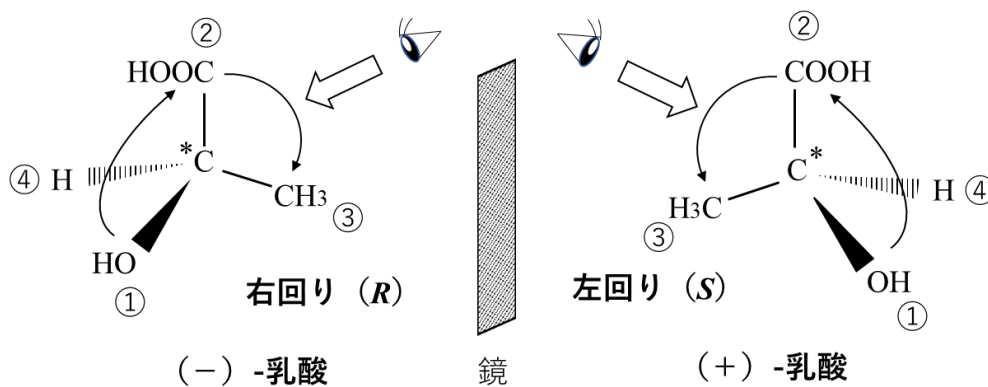


図 4.3 (R/S)表記の決定の仕方 (例: 乳酸). ※[2]を参考に作成

### 4.2.3 鏡像異性体の性質

鏡像異性体は化学的・物理的性質は同じであるが、異なる生物学的反応を起こすことがある。鏡像異性体の例として、医薬品・アミノ酸などの生体分子・香料が挙げられる（液体・固体の場合も含む）。医薬品はサリドマイドのように、一方の鏡像異性体が薬理作用を示す一方、もう一方は全く異なる作用を示すことがある。

気体の鏡像異性体を識別する場合、最初はガスクロマトグラフィーによって実施されてきた。しかし近年では、ガスセンサで鏡像異性体を識別する方法についても研究されている。これらのガスを異なる成分として識別することで、生体や空間の詳細な化学情報を得ることができる。本研究では、鏡像異性体の異なる幾何学的構造によって生じる電荷の偏りに着目し、電界制御型グリッドでの識別可否の検討を実施した。電氣的な力がガス分子の持つ電荷に作用し、ガスセンサの出力波形が急峻になり、出力値が増加すると考えられる。グリッドを用いて鏡像異性体関係にある分子を識別できることを確認した。この研究により、ガスセンサは化学成分をより細かく分類して検出できるようになることが期待される。鏡像異性体は一般に化学的、物理的性質は同じだが、生理活性が異なる場合が存在する。人間にとって、(+)-リモネンはレモンに似た匂いがし、(-)-リモネンはオレンジに似た匂いがする[3]。(+)-カルボンはキャラウェイシードに似た匂いがするが、(-)-カルボンはスペアミントに似た匂いがする[4]。気体の鏡像異性体の識別は、食品[5]、植物生理学[6-7]、神経薬の製造[8]など、さまざまな化学的、生物学的プロセスで重要な役割を果たす[9]。

### 4.2.4 ガスクロマトグラフィーによる鏡像異性体の識別

1966年に Gil-Av らがキャピラリーカラム表面にキラル相（鏡像異性体を分離する相）として *N*-トリフルオロアセチル-L-イソロイシンをコーティングし、L-アミノ酸エステル類などを分析し、キラルガスクロマトグラフィーが確立された[10]。以降、多糖誘導体と呼ばれる、デンプンやセルロースなどに化学修飾を施したものを、キャピラリーカラム表面にコーティングしたカラムが商品化され、現在では(株)ダイセルなどがキラルカラムという名称で製造・販売している。キラルガスクロマトグラフィーでは、光学純度 (*ee*) を測定する。さらに、GC の下流に同位体比質量分析計を設置することで、磁力を使用してイオン化されたガス分子を分離し、鏡像異性体の分離および定量を行う[10-12]。

図 4.4 に(+)-及び(-)-リモネンの混合気をキラルガスクロマトグラフィーで分析した場合の結果を例示する。横軸は保持時間を示し、(-)-リモネンのようにガスとキラルカラムの親和性が低いと短い保持時間（図 4.4 では 18 分）でピークが表れるが、(+)-リモネンのようにキラルカラムとの親和性が高いと長い保持時間（図 4.4 では 19 分）でピークが表れる。このように、キラルガスクロマトグラフィーでは、(+)-及び(-)-リモネンをピークが現れる保持時間の差で識別することができる。

#### 4.2.5 ガスセンサによる鏡像異性体の識別

ガスセンサで鏡像異性体を識別しようとする場合、例えば半導体式ガスセンサの場合、ガス検出部の酸化膜とガスとの相互作用から検出するため、化学的作用が同じ鏡像異性体に対し、ガスセンサは同じものとして認識する。また、鏡像異性体は重さ（分子量）が同じであるため、水晶振動子式ガスセンサのような重量が測定要素となる場合においても同じものとして認識される。その中で近年、ガスセンサを使用して鏡像異性体を識別する方法もいくつか報告されている。

Maity らは、分子内の電子が電場または磁場によって特定の方向に整列するキラル誘起スピン選択効果を使用して鏡像異性体を検出できると述べている[13]。彼らは分子スピン感受性アンテナ（MSSA）受容体を使用したデバイスを設計し、電気信号の差に基づいて (+)- および (-)- ブタノールを識別した。彼らが提案したデバイスでは、導電性グラファイト上に MSSA がコーティングされ、有機配位子がグラファイト表面に対して垂直に MSSA に接続されている。有機配位子に吸着した分子が分極した場合にのみグラファイトの抵抗が変化し、抵抗の増減によって鏡像異性体が識別される。

Okur らは、異なる種類の MOF をコーティングしたフィルムを水晶振動子の表面に貼り、気化成分の鏡像異性体に対する応答を測定した[14]。MOF は金属イオンと有機配位子から構成される。有機配位子として MOF の作製に使われる成分の中には鏡像異性体関係にある。鏡像異性体を持たないアキラルな MOF (achirMOF) は選択性がない一方、鏡像異性体を持つキラルな MOF(chirMOF)は選択性を持つものもあることを示した。

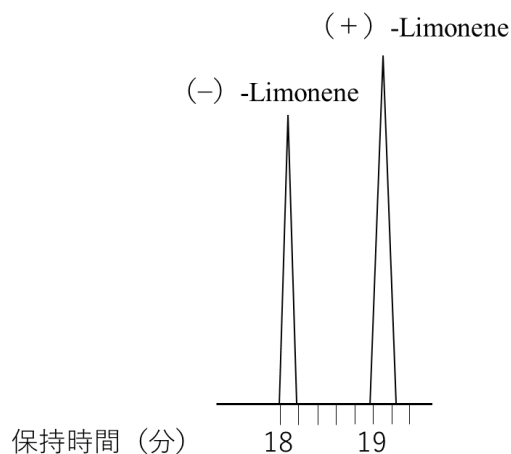


図 4.4 キラルガスクロマトグラフィーでの(+)-及び(-)-リモネンの分析結果例.

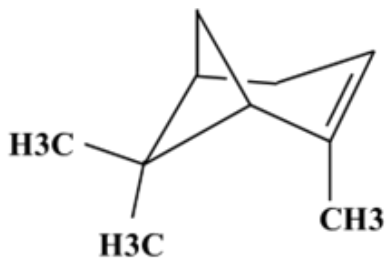
## 4.3 実験

### 4.3.1 サンプルガス

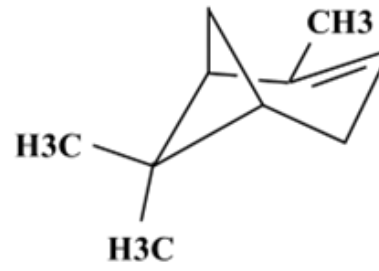
植物の健康指標として研究されている  $\alpha$ -ピネン[6], リモネン, カルボンの 3 組の鏡像異性体のサンプルガスを作製した. ガスの作製の前に液体試料を入手した. 入手した液体試料は (1*R*)-(+)- $\alpha$ -Pinene (東京化成工業株, 品番:P1099), (1*S*)-(-)- $\alpha$ -Pinene (東京化成工業株, 品番:P0440), (+)-Limonene (東京化成工業株, 品番:L0047), (-)-Limonene (東京化成工業株, 品番:L0132), (*S*)-(+)-Carvone (東京化成工業株, 品番:C0704), (*R*)-(-)-Carvone (東京化成工業株, 品番:C0703) の名称のものをそれぞれ 30 mL ずつ購入した. これらの液体試料を第 3 章の実験と同じ要領で, パーミエーターで気化させ, ガスを作製した. 以降, 本文中において, 本実験で使用した 6 個 (3 組) の試料の名称を (+)- $\alpha$ -ピネン, (-)- $\alpha$ -ピネン, (+)-リモネン, (-)-リモネン, (+)-カルボン, (-)-カルボンと表記する (グラフ上では英語表記).

図 4.5 に各成分の分子構造を示す.  $\alpha$ -ピネン, リモネン, カルボンはすべて, 1 つの二重結合を持つ 6 員環を持つ.  $\alpha$ -ピネンとリモネンは親油性テルペン類に属する.  $\alpha$ -ピネンは 6 員環に加え, 3 つのメチル基(-CH<sub>3</sub>)と 4 員環を持ち, リモネンは 1 つのメチル基と 1 つの(-C=CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)を持つ.

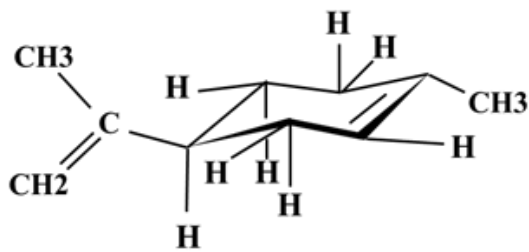
結合する官能基がメチル基のみの  $\alpha$ -ピネンと比較すると, リモネンは 6 員環の外側に二重結合を持つ大きな官能基を持つため, 周囲のガス分子やグリッドのアルミ細線と衝突しやすいと考え, 成分間でガスセンサ出力が変わるか検証するため,  $\alpha$ -ピネン, リモネンを実験で使用した. また, カルボンはリモネン構造に追加のカルボニル基 (-C=O) を持ち, 類似する構造同士でガスセンサ出力がどのように変わるか検証するため, 実験で使用した.



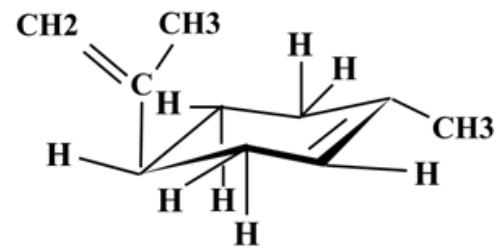
(a) (+)- $\alpha$ -ピネン



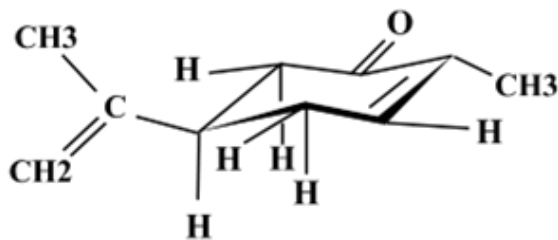
(b) (-)- $\alpha$ -ピネン



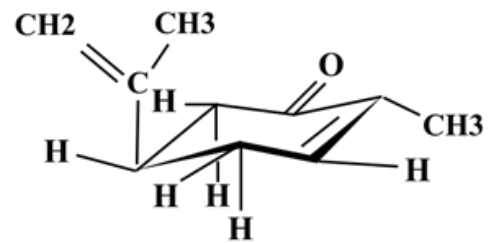
(c) (+)-リモネン



(d) (-)-リモネン



(e) (+)-カルボン



(f) (-)-カルボン

図 4.5 (+)-, (-)- $\alpha$ -ピネン, (+)-, (-)-リモネン, (+)-, (-)-カルボンの立体構造. [15]

### 4.3.2 測定方法

本章における鏡像異性体に対するガスセンサ出力測定は3.5.1・3.5.2項と同様の、単一ガスセンサ (CCS-811) と電界制御型グリッドを組合せた測定系で実施した。また、本実験ではグリッドへの印加電圧を最大 80 V としてガスセンサ出力を測定した[15]。

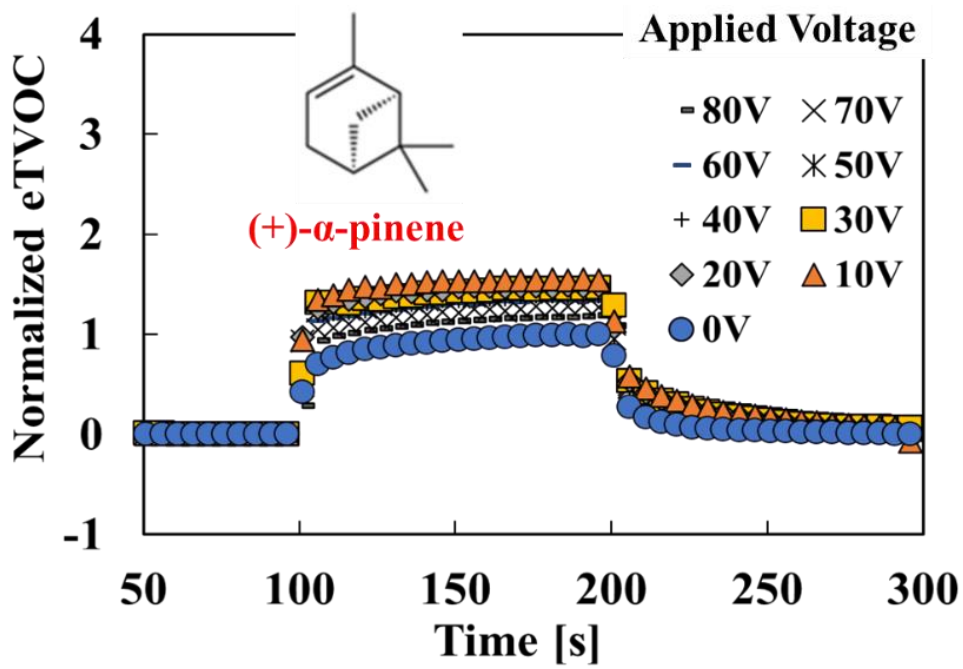
### 4.3.3 実験結果

グリッドに電圧を印加したときの鏡像異性体のガスセンサ出力の時系列データを示す ( $\alpha$ -ピネン (図 4.6), リモネン (図 4.7), カルボン (図 4.8))。グラフ上に示す各成分の構造式は, (+)-または(-)-を明確に表す, 六員環を俯瞰してみた場合のものを示す。

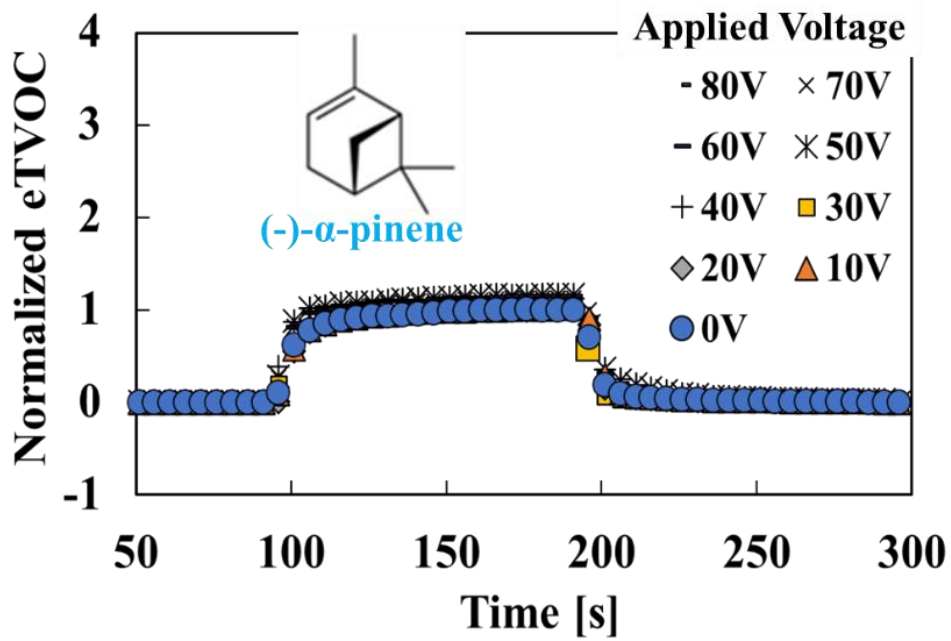
図 4.6(a)と(b), いずれのグラフも 100 s で導入ガスをサンプルガスに切り替えた時に出力が急峻に上昇し, 120 s 以降, 200 s に窒素ガスに切り替えるまで, 同様の出力値を保っている。また, 図 4.6(a)と(b)を比較すると, (+)- $\alpha$ -ピネンは 10 V 電圧をグリッドに印加した時, 最大値が 1.5 程度まで上昇する。それ以降, 印加電圧を上げて測定を実施したが, 印加電圧 10 V 時から徐々に出力が下がる傾向になった。(-)- $\alpha$ -ピネンは, (+)- $\alpha$ -ピネンほど出力が上がらず, 印加電圧 50 V 以上で, ガスセンサ出力が 1.1 V 程度となった。

図 4.7(a)と(b)の印加電圧 0 V の時を比較すると, (+)-リモネンは $\alpha$ -ピネンの場合と同様, 100 s で導入ガスをサンプルガスに切り替えた時にガスセンサ出力が急峻に上昇した。一方, (-)-リモネンは 100-110 s にかけてやや緩やかに上昇し, その後は窒素ガスへ切り替える 200 s まで, 同じ出力を保った。電圧を印加した場合, 特に(-)-リモネンの場合, 印加電圧 10-20 V において, 段階的にガスセンサ出力が上昇した。この時, 印加電圧 0 V において出力の上昇が無くなり始めた 120 s 以降もガスセンサ出力が上昇し続けている。印加電圧 30 V 以降は 20 V の時から徐々に出力が 0 V に近づく傾向を示した。

図 4.8(a)と(b)より, (+)-カルボン・(-)-カルボンいずれも,  $\alpha$ -ピネン・リモネンと出力上昇が異なり, 100 s で導入ガスをサンプルガスに切り替えた時以降, 200 s で窒素ガスに切り替えるまで, ガスセンサ出力が上昇し続けた。電圧を印加した場合の(+)-カルボンと(-)-カルボンに対する出力上昇の傾向を見ると, 10-30 V までは同様である (10 V で最大値 1.1, 20 V で 1.3, 30 V で 1.4 程度)。しかしながら, (-)-カルボンのみ 40 V 以降も出力は上昇し (最大値 1.6 程度), (+)-カルボンは上昇しない。

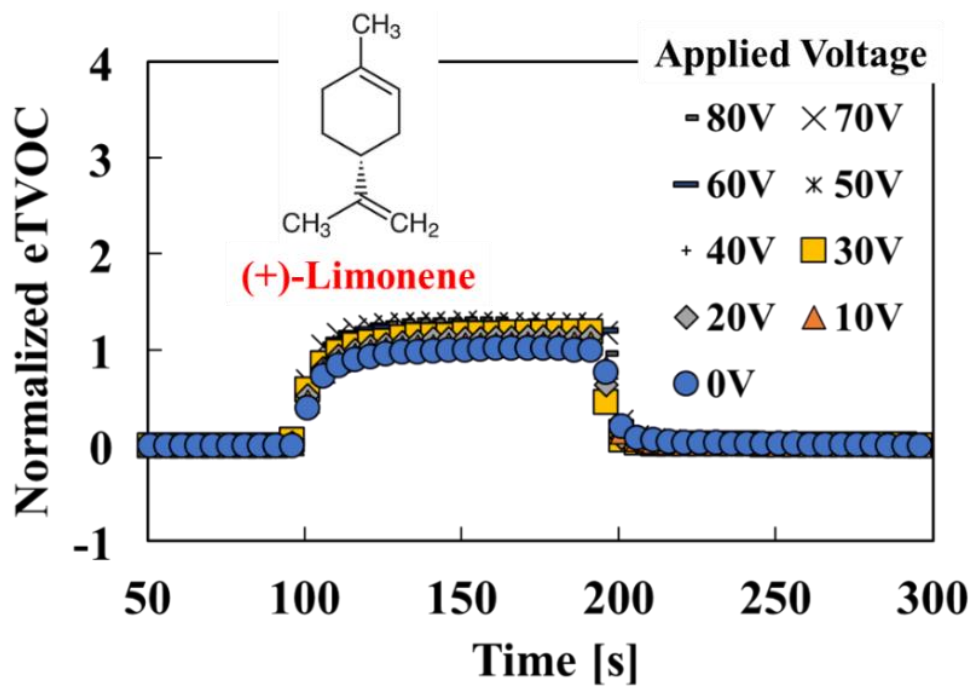


(a) (+)- $\alpha$ -ピネン

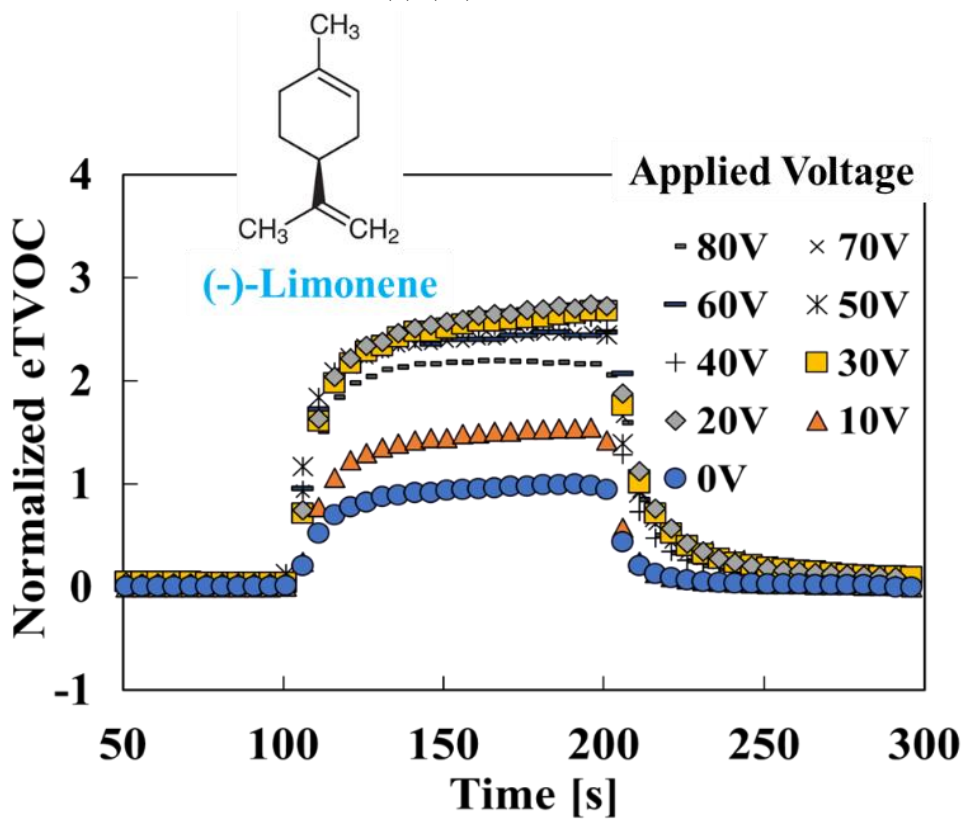


(b) (-)- $\alpha$ -ピネン

図 4.6 (+)-, (-)- $\alpha$ -ピネンに対するガスセンサ出力 (eTVOC) の時系列データ. [15]

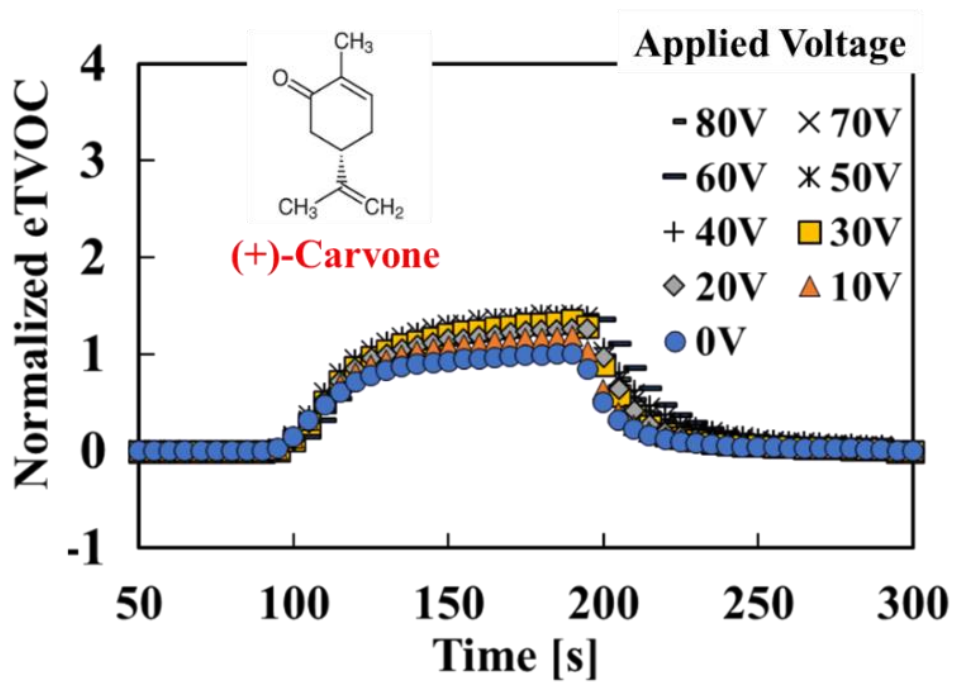


(a) (+)-リモネン

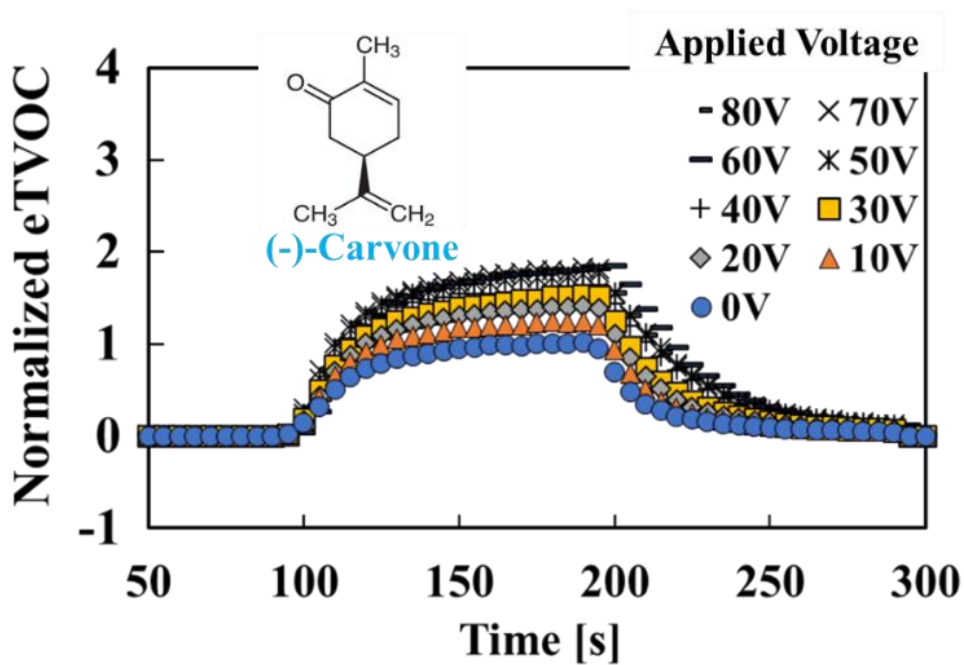


(b) (-)-リモネン

図 4.7 (+)-, (-)-リモネンに対するガスセンサ出力 (eTVOC) の時系列データ. [15]



(a) (+)-カルボン



(b) (-)-カルボン

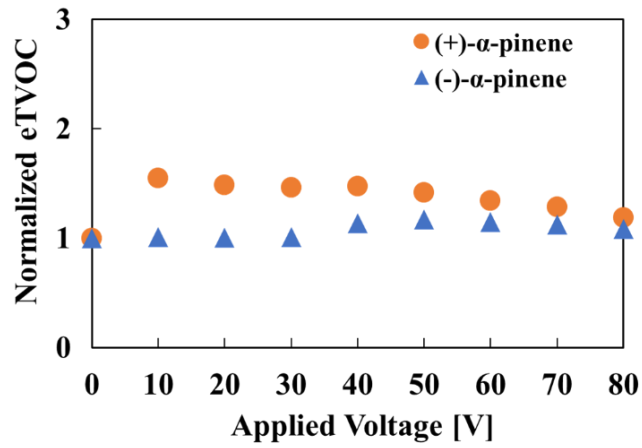
図 4.8 (+)-, (-)-カルボンに対するガスセンサ出力 (eTVOC) の時系列データ. [15]

図 4.9 は、正規化した eTVOC の飽和値の印加電圧依存性を示す。

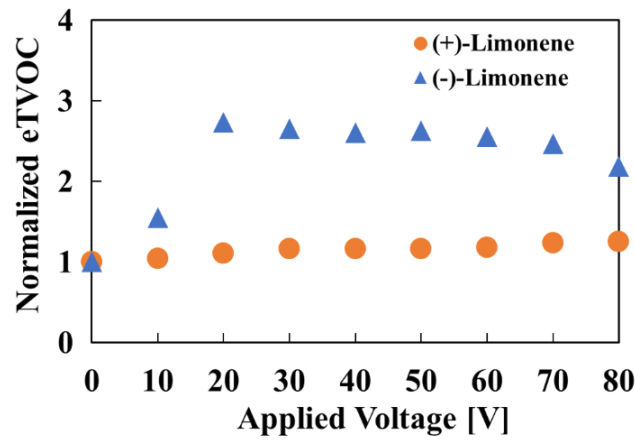
(+)- $\alpha$ -ピネンの飽和値は 10 V で大きく変化し、約 1.5 倍に増加し、印加電圧が 20 V から 80 V に増加するにつれて徐々に減少した。対照的に、(-)- $\alpha$ -ピネンは電圧を印加しても出力が大きく変化しなかった。そのため、 $\alpha$ -ピネンに 10-30 V の範囲の電圧を印加すると、鏡像異性体間のガスセンサ出力の差が大きくなり、識別が可能になった。

(-)-リモネンについては、印加電圧 20 V で飽和値が大きく変化し、約 2.7 倍に増加し、印加電圧 30-80 V の範囲で飽和値が徐々に減少した。対照的に、(+)-リモネンは電圧を印加しても出力が大きく変化しなかった。そのため、リモネンに 20 V 以上の電圧を印加すると、鏡像異性体間のガスセンサ出力の差が大きくなり、鏡像異性体の識別が可能となった。

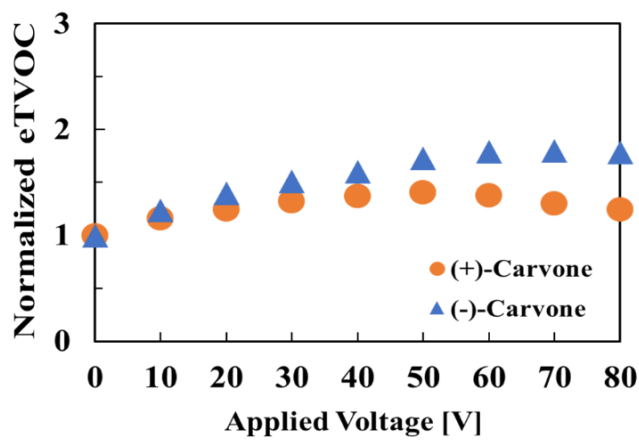
(-)-カルบอนは印加電圧値が増加するにつれて飽和値が徐々に増加した。(+)カルบอนは、印加電圧 50 V までは飽和値が徐々に増加したが、印加電圧 60-80 V の範囲では飽和値が徐々に減少した。電圧印加による(+)-および(-)-カルบอนの応答に顕著な差は見られなかったが、ガスセンサ出力の増加幅は(-)-カルบอนの方が(+)-カルบอนよりも大きかった。この観点から、カルบอนの鏡像異性体を判別することができる。



(a) (+)-, (-)- $\alpha$ -ピネン



(b) (+)-, (-)-リモネン



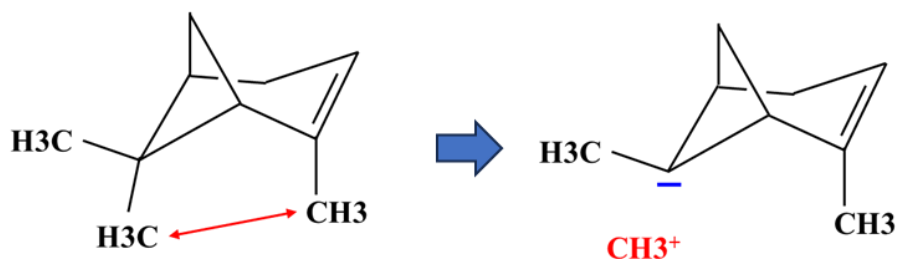
(c) (+)-, (-)-カルボン

図 4.9. 正規化した eTVOC の飽和値の印加電圧依存性. ※[15]を参考に作成  
 (a) (+)-, (-)- $\alpha$ -ピネン (b) (+)-, (-)-リモネン (c) (+)-, (-)-カルボン

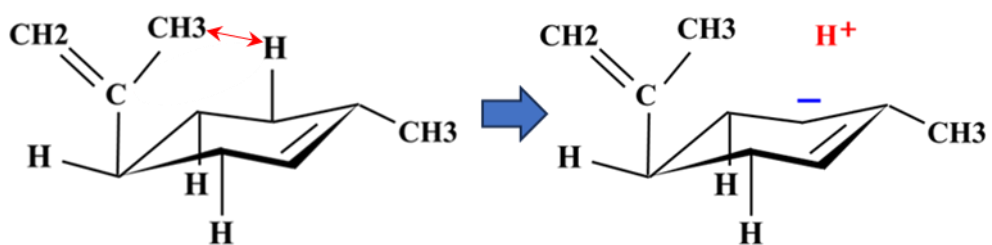
## 4.4 考察

実験結果から、(+)- $\alpha$ -ピネン、(-)-リモネン、(-)-カルボンは、グリッドが形成する電界が大きいほど、もう片方の鏡像異性体よりガスセンサ出力が大きくなる。これは電界の影響をより強く受けたことが示唆される。電界の影響を強く受けた要因は、六員環に垂直に結合する原子あるいは原子団同士の反発がより強くなったか、グリッドのアルミ細線と接触したことで、電離した可能性が考えられる (図 4.8)。一方、そうでない方は、官能基が安定な構造となるよう結合しており、電離しにくく、そのためグリッドを透過しても他の原子と強く反発しなかったことが考えられる (図 4.9)。半導体ガスセンサでは、分子が検知部に到達すると酸化還元反応が起こり、酸化膜から電子が放出され、出力が増大する[16-20]。電離が生じた分子は、ガスセンサ検出部との電子の移動が活発になり、酸化還元反応がガスセンサ検出部で促進される一方、電離が生じなかった分子は、ガスセンサ出力が上がりにくい傾向になったと考えられる (図 4.10)。

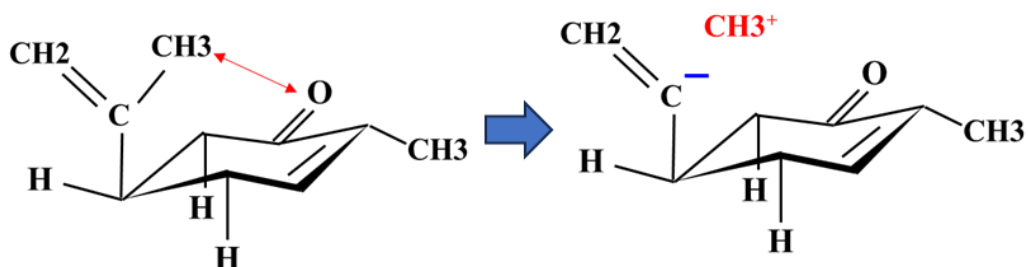
(+)- $\alpha$ -ピネン、(-)-リモネン、(-)-カルボンのうち、印加電圧の上昇によるガスセンサ出力上昇が最も顕著だったのが、(-)-リモネンである。図 4.8 より、(-)-リモネンから電離するのが水素原子であり、六員環との結合が弱く、原子量が小さい。そのため、電離しやすく、また分子がイオン化しやすい分子構造であり、ガスセンサ出力が大きく上昇したと考えられる。一方、3対の鏡像異性体に対するガスセンサ出力の差において、(-)-カルボンは(+)-カルボンとの差が比較的小さい。これは、原子団 (-C=CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) と反発し合う原子が酸素原子であり、酸素原子は六員環との結合が強い。結合が強くなることで、酸素原子の位置が六員環に寄るため、原子団 (-C=CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) との距離が大きくなり、反発が生じにくい構造にあると考えられる。



(a) (+) - $\alpha$ -ピネンの-CH<sub>3</sub>の電離

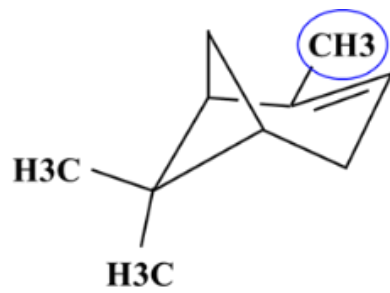


(b) (-) -リモネンのH<sup>+</sup>の電離

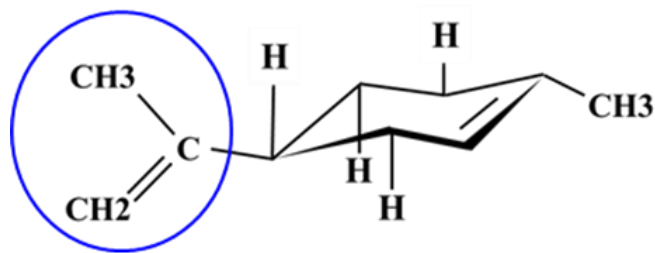


(c) (-) -カルボンの-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>の電離

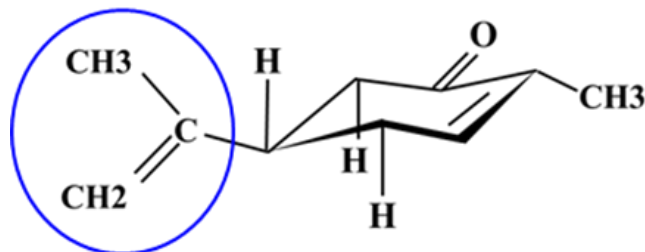
図 4.8 鏡像異性体のうち電界により電離が生じた分子.



(a) (-) - $\alpha$ -ピネン



(b) (+) -リモネン



(c) (+) -カルボン

図 4.9 鏡像異性体のうち電界により電離しなかった分子.

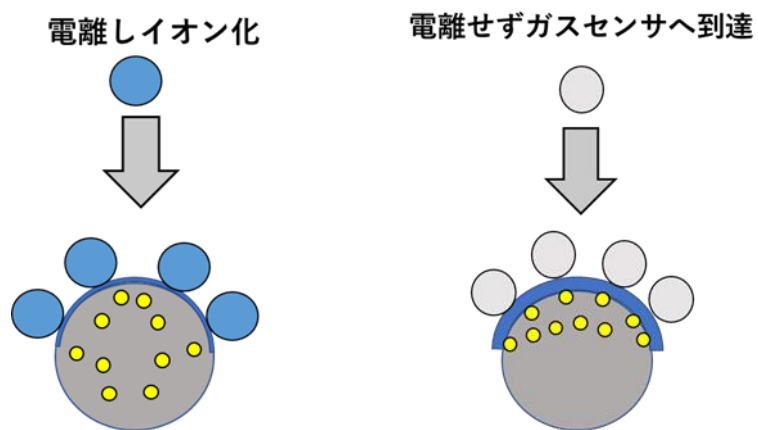


図 4.10 電離の可否によるガスセンサ検出部の表面と自由電子の影響.

## 4.5 結言

本章では、鏡像異性体の幾何学的構造によって生じる分子電荷の偏りに着目した。この効果は、ガス流路に沿って設置したグリッドにさまざまな強度の電界を印加することで確認した。

$\alpha$ -ピネンでは印加電圧が 10-30 V の範囲で、リモネンでは印加電圧が 30 V 以上の場合に、鏡像異性体間のガスセンサ出力の差が大きくなり、鏡像異性体の判別が可能になった。

(+)-カルボンと(-)-カルボンに対する応答にも差が見られる。

半導体ガスセンサでは、分子が検出部に到達すると酸化還元反応が起こり、酸化膜から電子が放出されて出力が増加する。鏡像異性体は、電界の影響を受けた後のガスセンサ出力が異なるため、識別することができる。ここで開発された手順の結果は、ガス分子が異なる極性（双極子モーメントの大きさ）を持っていれば、鏡像異性体以外の異性体にも適用できると期待される。

以上の結果から、電界制御型グリッドを使うことで、鏡像異性体の関係にある成分同士で異なる「匂い」をガスセンサによって識別できる可能性があることが分かった。一方、実験においてそれぞれ単一成分に対するガスセンサ応答の比較検証を実施した。そのため、今後の研究では、開発したガスセンサを使用して混合物を分析する。ただし、ガスセンサの出力値が最大になると、同様の印加電圧値を持つ成分の混合物を分析することが困難になる可能性が高い。

## 参考文献

- [1] 袖岡幹子, 鏡像異性体をつくりわける, 平成 18 年度文部科学省科学研究費補助金「研究成果公開発表 (A)」ものづくり－化学の不思議と夢 予稿集, pp.24-27, 2007 年.
- [2] 高橋秀依 夏莉英昭, 鏡の国の分子: 不斉ってなに?, 化学と教育, 第 68 巻, 第 8 号 pp.340-343, 2020 年.
- [3] Lise Kvittingen, Birte Johanne Sjursnes and Rudolf Schmid, “Limonene in Citrus: A String of Unchecked Literature Citings?”, *Journal of Chemical Education*, Vol. 98, 3600–3607, 2021.  
DOI:10.1021/acs.jchemed.1c00363
- [4] K. D. Klika, “The Potential of  $^{13}\text{C}$  Isotopomers as a Test for the Vibrational Theory of Olfactory Sense Recognition”, *ISRN Organic Chemistry* 2013, No. 1, 515810, 2013.  
DOI:10.1155/2013/515810
- [5] Alexander Vergara, Shankar Vembu, Tuba Ayhan, Margaret A. Ryan, Margie L. Homer and Ramón Huerta, “Chemical gas sensor drift compensation using classifier ensembles”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 166–167, pp.320–329, 2012.  
DOI:10.1016/j.snb.2012.01.074
- [6] Joseph Byron, Juergen Kreuzwieser, Gemma Purser, Joost van Haren, S. Nemiah Ladd, Laura K. Meredith, Christiane Werner and Jonathan Williams, “Chiral monoterpenes reveal forest emission mechanisms and drought responses”, *Nature*, Vol. 609, 307–312, 2022. DOI:10.21203/rs.3.rs-770148/v1
- [7] Jörg Bohlmann, Christopher L. Steele and Rodney Croteau, “Monoterpene Synthases from Grand Fir (*Abies grandis*)”, *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 272, No. 35, pp.21784–92, 1997. DOI: 10.1074/jbc.272.35.21784
- [8] Damião Pergentino De Sousa, Franklin Ferreira De Farias Nóbrega and Reinaldo Nóbrega De Almeida, “Influence of the Chirality of (R)-(-)- and (S)-(+)-carvone in the Central Nervous System: A Comparative Study”, *Chirality*, Vol. 19, No. 4, pp.264–268, 2007. DOI:10.1002/chir.20379
- [9] Gustavo Frensch, Ricardo Labes, Celso Luiz Wosch, Laieli dos Santos Munaretto, Kahlil Schwanka Salomé, Palimécio G. Guerrero Jr. and Francisco A. Marques, “New chiral ligands derived from (+) and (-)- $\alpha$ -pinene for the enantioselective addition of diethylzinc to aldehydes”, *Tetrahedron Letters*, Vol. 57, No. 3, pp.420–422, 2016.  
DOI:10.1016/j.tetlet.2015.12.042
- [10] Emanuel Gil-Av, Binyamin Feibush and Rosita Charles-Sigler, “Separation of enantiomers by gas liquid chromatography with an optically active stationary phase”, *Tetrahedron Letters*, Vol. 7, No. 10, pp.1009-1015, 1966.  
DOI:10.1016/S0040-4039(00)70231-0

- [11] Danilo Sciarrone, Luisa Schipilliti, Carla Ragonese, Peter Quinto Tranchida, Paola Dugo, Giovanni Dugo and Luigi Mondello, “Thorough evaluation of the validity of conventional enantio-gas chromatography in the analysis of volatile chiral compounds in mandarin essential oil: A comparative investigation with multidimensional gas chromatography”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1217, No. 7, pp.1101–1105, 2010. DOI:10.1016/j.chroma.2009.09.080
- [12] Lorenzo Cucinotta, Gemma De Grazia, Paola Donato, Monica Mondello, Danilo Sciarrone and Luigi Mondello, “Chiral isotopic fractionation in lemon essential oil: A tool for authenticity assessment?”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1710, 464409, 2023. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464409
- [13] Arnab Maity, Yael Hershkovitz-Pollak, Ritu Gupta, Weiwei Wu, and Hossam Haick, “Spin-Controlled Helical Quantum Sieve Chiral Spectrometer”, *Advanced Materials*, Vol. 35, No. 24, 2209125, 2023. DOI:10.1002/adma.202209125
- [14] Salih Okur, Peng Qin, Abhinav Chandresh, Chun Li, Zejun Zhang, Ulrich Lemmer, and Lars Heinke, “An Enantioselective e-Nose: An Array of Nanoporous Homochiral MOF Films for Stereospecific Sensing of Chiral Odors”, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 60, No. 7, pp.3566–3571, 2021. DOI: 10.1002/anie.202013227
- [15] Manase Mizutani, Naho Minowa, Yong-Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Yoshihisa Suzuki, Kazuaki Sawada and Toshihiko Noda, “Enantiomer Identification by Applying Electric Fields of Various Intensities to Microgaps Installed in a Gas Flow Channel”, *Sensors and Materials*, Vol. 37, No. 4, pp.1299–1310, 2025. DOI:10.18494/SAM5304
- [16] Xiaobo Shang, Inho Song, Hiroyoshi Ohtsu, Yoon Ho Lee, Tianming Zhao, Tatsuhiro Kojima, Ji Hyung Jung, Masaki Kawano, and Joon Hak Oh. “Supramolecular nanostructures of chiral perylene diimides with amplified chirality for high-performance chiroptical sensing”, *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 1605828, 2017. DOI: 10.1002/adma.201605828
- [17] Daniel Ruffer, Felix Hoehne and Johannes Buehler, “New Digital Metal-Oxide (MOx) Sensor Platform,” *Sensors* 18, No. 4, 2018. DOI: 10.3390/s18041052
- [18] Maria Vesna Nikolic, Vladimir Milovanovic, Zorka Z. Vasiljevic, and Zoran Stamenkovic, “Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application”, *Sensors*, Vol. 20, No. 22, 6694, 2020. DOI: 10.3390/s20226694
- [19] Sung Pil Lee, “Electrodes for Semiconductor Gas Sensors”, *Sensors*, Vol. 17, No. 4, 683, 2017. DOI: 10.3390/s17040683
- [20] Mehran Dadkhah, and Jean-Marc Tulliani, “Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications”, *Sensors*, Vol. 22, No. 13, 4669, 2022. DOI: 10.3390/s22134669

## 第5章 総括

本研究では、電界制御型グリッドの効果を検証するため、2つの実験を実施した。

- ① 分子構造が同様かつ異なる極性の成分に対する、電界制御型グリッドの効果の検証
- ② 電界制御型グリッドを用いた、鏡像異性体の識別可否の検証

第1章では、まず主にヒトの五感を模したセンサを紹介し、嗅覚センサ（ガスセンサ）の立ち位置を俯瞰的に述べた。次に、従来からあるガス成分の計測を行う機器について述べ、特にガスセンサと機械学習を使ったガスセンシング技術(E-nose)が注目されていることを述べた。次に、ガスセンサには対象を検出する方式が様々あり、それぞれの原理と特徴を紹介した。また、ガスセンサの高精度化のために進められている基礎研究や、企業などがガスセンシング機器の市場開拓のために商品化した製品を紹介した。最後に、これらの背景と現在のガスセンシング技術の課題から研究の目的を述べ、第2章へ入った。

第2章では、単一センサで複数の機械学習データを提供することを目的として開発した、グリッドについて紹介した。まず、グリッドの製造プロセスを述べ、ガスセンサへ到達するガスの変質の仕方が異なる3方式のグリッドを紹介した。その上で、本研究で使用するものとして、取り扱いが容易でガスの変質について検証が進められそうな、電界制御型グリッドを選定した。

第3章では、まずグリッド周辺で生じる電界のシミュレーションを実施した。次に分子構造が同様であり、かつ極性の大きさがそれぞれ異なる成分を選定し、半導体式ガスセンサのデータからグリッドの効果を検証した。検証に当たり、ガスセンサのデータに大きく影響する水蒸気の量が、本実験のガスセンサ出力に関与していないことを確認した。その上で、ガスセンサのデータはグリッドへの印加電圧によってそれぞれ異なる傾向を示した。シミュレーション結果を踏まえた実験結果の考察として、ガスが電界を透過することにより、低極性分子内の電子軌道の変化から高極性になったこと、ガス分子が帯電した状態でガスセンサへ到達したこと、また帯電したガスがグリッドへ吸着したことを挙げた。

第4章では、特に識別が難しい気体の鏡像異性体の識別の可否に関する検証を行った。 $\alpha$ -ピネン、リモネン、カルボンの3対を選定し、測定を実施し、いずれも(+)と(-)で異なる出力を示した。主な要因として、各分子の6員環に結合する原子・官能基が互いに干渉し合うか、しにくいかで出力が異なることを考察した。

第3章、第4章の実験結果より、1.6項の研究目的で述べたように、グリッドへの印加電圧とガスセンサ出力の関係から、電界がガスセンサ出力差を生じる要因となり、化学的には電界が分子に電荷を与えたり、分子中の官能基を電離させたりしていると考えられる。また、第3章のシミュレーション結果より、アルミ線間の放電は起こりにくいと考えられる。そのため、ガス分子を破壊しない程度に電界の作用を及ぼすことが可能となる。

総括として、電界制御型グリッドにより分子構造などの特性が異なるガス分子に対し、異なるガスセンサ出力を提示させることに成功した。本研究の成果から、グリッドがガスセンシングのための効率的な機械学習データを提供できることが期待される。

本研究では、グリッド及び治具等で構成される測定系を開発し、グリッドを設置することでガスセンサ出力が変化することを示した。グリッドは治具など実験系のカスタマイズにより、どの検出方式のガスセンサにも使用できるため、多種のガスセンサとグリッドを使い、データの多様化をもたらすことが期待される。

本研究で使用した、電界制御型グリッドはガスの化学的特性を変化させることで半導体式ガスセンサの出力を変調させた。一方、分子量の違いでガスを識別するガスセンサ（膜型表面応力式ガスセンサなど）へグリッドを使う場合、物理的性質を変えることが好ましいと考えられる。この場合、本実験で使用した電界制御型グリッドではないグリッド（例えば異幅グリッドなど）を用いて検証する必要も考えられる。物理的性質の変調の可否の検証のため、引き続きグリッドの効果の確認は継続する必要がある。

## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の製作にあたり，終始適切な御指導と御助言を賜りました豊橋技術科学大学 准教授・博士（工学）野田俊彦先生，豊橋技術科学大学 教授・工学博士 澤田和明先生に謹んで感謝申し上げます。

本論文の編集にあたり，数々の有益な御教示を賜りました豊橋技術科学大学 教授・博士（工学）石川靖彦先生，豊橋技術科学大学 教授・博士（工学）稲田亮史先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり，有益な御討論ならびに適切な御助言を賜りました豊橋技術科学大学 教授・博士（工学）高橋一浩先生，豊橋技術科学大学 准教授・博士（工学）崔容俊先生，豊橋技術科学大学 特任助教・博士（工学）土井英生先生に深く感謝申し上げます。

実験において様々なサポートを頂きました豊橋技術科学大学 集積化バイオセンサ・MEMS グループの研究者・学生の皆様に深く感謝の意を表します。

特に蓑輪奈穂氏におかれましては，LSI 工場内の装置・設備の使用法の御指導・御教示ならびに筆者が使用したグリッドの作製にも御協力頂きましたこと，深く感謝申し上げます。また，代継海斗氏におかれましても，筆者が実施した実験への御協力ならびにグリッドの作製にも御協力頂きましたこと，深く感謝申し上げます。

本研究の遂行のため，筆者へ会社員・社会人としての御指導，御教示を賜りました，新東工業株式会社 事業推進本部 開発グループマネージャー・博士（工学）小田木克明氏に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行における御指導，御助言を賜りました，博士（工学）鈴木譽久氏に深く感謝申し上げます。

本研究の実施にあたり，終始激励を賜りました新東工業株式会社 フェロー・豊橋技術科学大学 参与・名誉博士 川合悦藏先生に深く感謝申し上げます。

最後に，本研究の実施の機会を頂きました，新東工業株式会社に深く感謝申し上げます。

2026年1月  
水谷 学世

## 研究業績

### 学術誌に掲載された論文

1. ○Manase Mizutani, Naho Minowa, Kaito Yotsugi, Yong-Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Yoshihisa Suzuki, Kazuaki Sawada, and Toshihiko Noda, "Effect of an Electric-field-generating Grid on Sensor Output for Gases with Different Polarities", *Sensors and Materials*, Vol. 37, No. 8, pp.3377-3387, 2025. DOI:10.18494/SAM5602 (査読有り)
2. ○Manase Mizutani, Naho Minowa, Yong-Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Yoshihisa Suzuki, Kazuaki Sawada, and Toshihiko Noda, "Enantiomer Identification by Applying Electric Fields of Various Intensities to Microgaps Installed in a Gas Flow Channel", *Sensors and Materials*, Vol. 37, No. 4, pp.1299-1310, 2025. DOI:10.18494/SAM5304 (査読有り)

### 国際会議での講演発表

3. ○Manase Mizutani, Naho Minowa, Yong-Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Yoshihisa Suzuki, Kazuaki Sawada, and Toshihiko Noda, "Fabrication of an electric field type gas grid that changes the detection characteristics of gas sensors and verification of enantiomer discrimination", The 11th Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT 2024 Singapore), OR-04-0024-R, Student Award for Oral Presentation, Jun. 2024. (口頭発表, 査読有り)
4. Naho Minowa, Manase Mizutani, Yoshihisa Suzuki, Yong – Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Kazuaki Sawada, and Toshihiko Noda, "FABRICATION OF AC-DRIVEN VARIABLE GAS PERMEATION CONTROL DEVICES AND VERIFICATION OF CONTROLLABILITY IMPROVEMENT", *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)*, W4P.030, Jun. 2023.
5. Ryomei Wada, Naho Minowa, Takeru Wada, Manase Mizutani, Yoshihisa Suzuki, Yong-Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Kazuaki Sawada, and Toshihiko Noda, "Functional validation of an additional device to the gas sensor for arbitrary control sensing properties", *IEEE SENSORS 2021*, 1292, B1L-02, Chemical, Electrochemical & Gas Sensors 2 Session, Nov. 2021.

## 国内学会での講演発表

6. ○水谷学世 鈴木誉久 蓑輪奈穂 和田凌明 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, ガス透過特性可変素子の開口部近傍における流体挙動の解析, 令和4年電気学会全国大会 (オンライン), WEB33-A3-3-138, 2022年3月. (口頭発表, 査読無し)
7. 代継海斗 蓑輪奈穂 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, ガス流と平行な電界を形成可能なガスグリッドによるセンサ応答制御性の向上, 第41回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 27A2-B-4, 2024年11月.
8. 蓑輪奈穂 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, “局所強電界により制御性を向上させたガス透過特性可変素子の製作と特性検証”, 第40回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 6P5-PS-43, 2023年11月.
9. 蓑輪奈穂 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, ガス透過特性可変素子への交流電圧印加によるガス透過特性制御, 第39回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 16A2-A-5, 2022年11月.
10. 蓑輪奈穂 和田凌明 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, 金属ストライプ形状に着目した静電型ガス透過特性可変素子の設計と製作, 令和4年電気学会全国大会, WEB33-A3-3-139, 2022年3月.
11. 和田凌明 和田武 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, ストライプ状ガスグリッドへの電圧印加によるガス透過特性制御, 第38回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 10A3-SS1-3, 2021年11月.
12. 和田武 和田凌明 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, ガス透過性制御素子と組み合わせたガスセンサの検出特性の検証, 令和3年度電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会, ケミカルセンサ研究会, CHS-21-024, 2021年7月.
13. 和田凌明 和田武 水谷学世 鈴木誉久 崔容俊 高橋一浩 澤田和明 野田俊彦, マルチモーダルガスセンシングに向けたガス透過性制御素子の作製, 令和3年電気学会全国大会, 3-174, pp.245, 2021年3月.

## テクニカルレポート

14. ○水谷学世 鈴木誉久 野田俊彦, ガス透過特性可変素子の検証, 新東技報, 第40号, pp.56-59, 2022年.