

# 半導体セラミックス材料によるニオイセンサの設計と機械学習の活用

産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門 研究グループ長  
伊藤 敏雄

## 1. テーマ設定の背景

半導体式センサは、素形材に当たる半導体セラミックス材料がニオイ（匂い・臭い）成分である検知対象ガス濃度に連動して電気抵抗が変化（以下、センサシグナル）する性質を利用したものである。このセンサシグナルは、検知対象ガス成分の酸化反応が起因で、当該材料の作用面に吸着した酸素を消費することで発生する。材料の面では微細粒子化、センサ素子への部材化の面では厚膜への成型において気孔率及び膜厚など、作用面に影響を与える形態の制御および加工技術が重要である。半導体式センサは、分析機器とは異なり小型で安価に製造できるため、個人差のあるヒトの感性から共通の“ものさし”として置き換えることが期待できる。ヒトの鼻には複数の受容体があるように、性能の異なる複数の半導体式センサ（以下、センサアレイ）として、得られるセンサシグナル群から多様なニオイを分類する。嗅覚デバイス化には、ニオイを分類するためのセンサシグナル群の解析技術から目的に応じたセンサアレイに用いるべきセンサ素子選択技術までの高度化が肝要である。

## 2. 素形材分野との関連性

本研究は、素形材に当たる半導体セラミックス材料を半導体式センサとし、発生原因の情報媒体に相当するニオイをデジタルデータ化して機械学習により識別する応用研究である。嗅覚デバイス化が達成できれば、個人差のあるヒトの感性に頼らず共通のデジタルデータとして評価でき、食品管理、ヘルスケア、環境測定、等、多様な分野への用途開拓が期待できる。半導体式センサの性能、特に感度に影響を与える最大の要因は、半導体セラミックス材料の形態である。ニオイ成分である

検知対象ガスは概ねppbレベルと極微量であるため、高感度化が必須である。大気中には、絶対濃度に換算すると数%になる湿度が存在する。水分子が当該材料の検知対象ガスとの作用面に吸着する。特に極微量の検知対象ガスの検知においてはこれが無視できないため、この影響を緩和する手段が必要である。デジタルデータを取り扱う分野は、機械学習が活用できる。センサシグナル群からニオイ成分を識別する解析技術と共に、識別したいニオイからセンサアレイに用いるべき半導体式センサの選択技術の確保も望ましい。

## 3. 研究開発の成果

半導体セラミックス材料に $\text{SnO}_2$ を用い、 $\text{SnO}_2$ 微細粒子を凝集させることなく有機分散材と混合してペーストにしたものを櫛型電極付き基板に塗布、焼成して半導体式センサとする簡便な方法で、微細粒子の形態を維持したまま細孔を有する厚膜を作製した（図1）。また、ペーストの調合条件で自在に膜厚を制御する手段を得た。事前の $\text{SnO}_2$ 微粒子への貴金属触媒添加、厚膜中の近接 $\text{SnO}_2$ 微細粒子同士の接合によるセンサシグナルの増大に加え、細孔の確保および膜厚の最適化による厚膜中への検知対象ガス拡散性の増大といった高感度化により、肺癌患者の呼気に含まれるノナナール等マーカー成分を極微量のppbレベルで検知可能にした<sup>1)</sup>。 $\text{CeO}_2$ では口臭の原因物質で

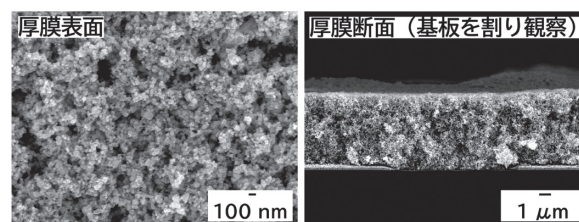


図1  $\text{SnO}_2$ 微細粒子による形態を維持したまま細孔を有するセンサ厚膜（走査電子顕微鏡写真）

ある揮発性硫黄化合物をppbレベルで検知可能にした。

当該技術をCeO<sub>2</sub>、ZnO、LaFeO<sub>3</sub>等の半導体セラミックス材料に展開し、複数種の高感度半導体式センサをセンサアレイとした。得られたセンサシグナル群を機械学習に掛けることで、一例として、養殖ブリの鮮度をニオイから「入荷直後」「生食の目安」「加熱調理の目安」「腐敗」と細かく識別する等、ニオイから鮮度を判定する解析技術を確立した。CeO<sub>2</sub>に至っては、センサシグナルの要因である検知対象ガスの酸化反応において、SnO<sub>2</sub>等のように作用面に吸着した酸素を消費するのではなく、CeO<sub>2</sub>のバルク中の酸素を消費する応答メカニズムであることから、湿度由来の水分子が作用面に吸着する影響を受け難いことを突き止めた。センサアレイにCeO<sub>2</sub>系化合物から成る半導体式センサを含め、センサシグナル群に湿度の影響の低いデータを加えたことで、ニオイの識別性能を飛躍的に向上させた(図2)<sup>2)</sup>。

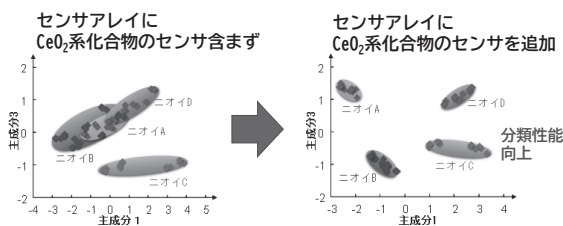


図2 4種のニオイに対するセンサアレイのシグナルを主成分分析で分類した結果

半導体式センサが示すセンサシグナルに影響を与える要因を解析するために、過去の400件以上の試験データを用いて、半導体セラミックス材料の種類他に、半導体セラミックス材料をセンサ素子化する10のプロセスパラメータ、半導体式センサとして用いる際の駆動温度のパラメータ、検知対象ガスとその濃度を表す8のパラメータに区分して、機械学習で学習させることで、未実施条件のセンサシグナルを予測する手段を確立した<sup>3)</sup>。

#### 4. 訴求点

センサアレイによるニオイの識別性能を極限にまで引き上げるには、センサシグナル群のバリエーションに富むのが良い。前記センサシグナルの予測技術の研究により、予め目的別にセンサアレイに用いるべき半導体式センサ素子を選択できる解析方法を確立した(図3)。半導体式センサ素子のデータを蓄積することができれば、多様なニオイ分析性能向上に資することが期待できる。

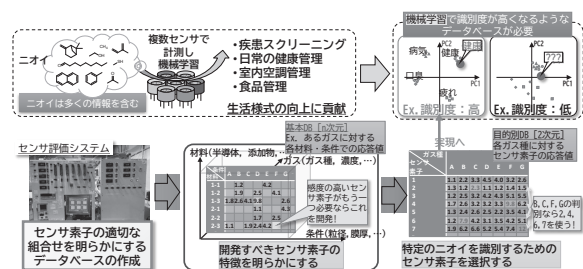


図3 目的別にセンサアレイに用いるべき半導体式センサ素子を選択するための理想形

#### 参考文献

- 1) T. Itoh, T. Nakashima, T. Akamatsu, N. Izu, and W. Shin, Nonanal gas sensing properties of platinum, palladium, and gold-loaded tin oxide VOCs sensors, *Sensors and Actuators B*, Vol. 187, pp.135-141 (2013)
- 2) T. Itoh, T. Akamatsu, A. Tsuruta, and W. Shin, Selective detection of target volatile organic compounds in contaminated humid air using a sensor array with principal component analysis, *Sensors*, Vol. 17, 1662 (2017)
- 3) Q. Zou, T. Itoh, P.G. Choi, Y. Masuda, and W. Shin, Prediction of the effects of process informatics parameters on platinum, palladium, and gold-loaded tin oxide sensors with an artificial neural network, *Sensors and Actuators B*, Vol. 410, 135704 (2024)