

「先進的統合センシング技術」

平成 18 年度採択研究代表者

山中 一司

東北大学未来科学技術共同研究センター・教授

多種類の危険・有害ガスに対する携帯型高感度ガスセンサシステム

1. 研究実施の概要

本研究では、球の弾性表面波の無回折・多重周回現象に基づくボール SAW センサと微小電機機械システム MEMS によるガス分離カラムや周辺部品をシステム化して、多種類の危険・有害ガスに対する携帯型高感度ガスセンサシステムの開発を目指す。H19 年度は、カラムを試作しガス分離とボール SAW センサによるガス検出実験によって動作を確認した。また、周辺部品として、ガス圧縮・駆動系の検討を開始した。さらに感応膜の探索のため、エレクトロスプレー法などにより炭化水素ガスの検出に用いる有機系感応膜を成膜した。一方、結晶球における XY 面内方位計測法に基づいて、方位加工装置を整備するとともに、超高精度小型回路モジュールを設計し、400MHz 素子露光装置を製作した。最後に、実験室テストの条件検討を行うと共に評価テスト実施場所の確保およびガス供給システムの製作・設置を行った。これにより、H20 年度にボール SAW ガスクロのシステムを試作する準備が整った。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

[1] SAW 伝搬性能の向上

H18 年度につづき、ボール SAW センサの高感度化に必要な SAW 伝搬性能の一層の向上のため、結晶球を 2 本の真空吸引マニピュレータで受け渡して Z 軸を高精度に決定し、マニピュレータの回転により XY 方位を変化させて、すだれ状電極の接近制御により SAW を発生し、多重周回した後に検出する方位制御装置[3]を高度化した。ここで、すだれ状電極を平面から凹面に変えた結果、音速の測定精度が大幅に向上した[6]。

[2] ボール SAW 素子の高度化

ボール SAW センサの高感度化のため 400MHz までの周波数を可能にする 2 ミクロンのラインアンドスペースを球面上で実現できるポイント・オブ・アレイ方式のマスクレス露光装置と、感光性レジスト塗布装置の設計製作を行った。光学系は XGA DMD ならびにマイクロレンズアレイを用いた 5:1 縮小光学エンジンとした。マイクロレンズアレイで作られた光スポットは倍率 5:1 の第 2 光学系で球面に投影される。第 2 光学系の NA は 0.35 で、1.5 μm 程度の光学解像度を有する。さらに、感光性レジストを感光させることなく球の表面に形成されたパターンを観察するため、e 線による照明観察系も有している。一方、感光性レジスト塗布装置は、露光後現像まで行うことができる多機能装置である。

また、平成 18 年度に開発した電荷密度を考慮した球上の多重周回波形の計算法[1,5]に基づき、ボール semiconductor インコーポレーテッドが独自で開発した 3 次元球状素子設計 CAD ツールである ABLE を用い、直径 1mm ボール SAW 素子において 1 個の素子で基本波と高調波を同時に送受信できる高調波素子を試作した(図 1)。さらにそのプロセス技術の開発と第 1 回目の試作を行い、ガスセンサとしての性能評価を行って、温度補償性能を確認した[12,13](図 2)。

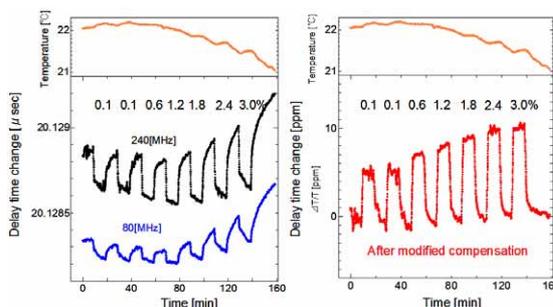
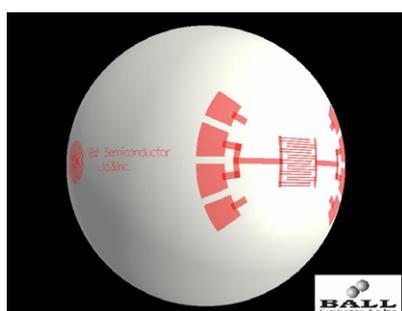


図 1 高調波ボール SAW 素子 図 2 直径 1mm 高調波 SAW 水素センサによる温度補償

[3] 超高精度小型回路モジュールおよび低損失結晶球の開発

複数の素子を相互に補償素子として使用する方法において、温度の急激な変化に伴う補償誤差の発生について評価した。その結果、ホルダーの工夫によってある程度の補償誤差は抑制できることが分かった。今後、高調波素子を使った補償方法との比較を行う。

次に、回路モジュールの設計のためのデータを取得した。その結果、①信号生成部分については、電力を消費し小型化の障害になる水晶発振部品について、試験用 TCXO 基板を使用して測定精度への影響評価を行い、十分な精度を確認した。また②100dB 以上のアイソレーションを持つスイッチ部と整合回路及び③検波部については、LSI 試作と SIP 方式はアイソレーション確保が容易でないなどの問題があるため、通常の電子部品を用いた方法を選択した。④解析部については、高精度な強度データを得る回路方式を実験的に検討し、位相算出に使用していた直交検波の出力から求める方法で実装した。上記のように、通常部品を採用出来る事が判ったことから、計画を前倒して実験用に回路モジュール(30×65×80mm)と恒温恒湿器を導入して環境耐性等

の評価を開始した。

低損失結晶球の材料選定と加工方法の改良については、ボール SAW センサに加工する前の結晶球材料の状態、結晶球の材質や表面状態、プロセスの影響を、高精度に定量評価する方法を開発して行った。具体的には、H18 年度に研究項目[1]で開発した方位制御装置を高精度化し、結晶球を XYZ の 3 軸方向に高精度に制御しながらすだれ状電極を結晶球表面に接近することにより、SAW を非接触で励起して減衰を計測し、蒸着で形成した電極による散乱や結晶方位の影響を除いて信号を測定した(図 3)[9]。

その結果、水晶結晶球の材料のグレード及び製造プロセスの性能への大きな影響は認められず、低コストの結晶材料の採用が可能である事が判った。さらに、すだれ状電極それ自身による SAW の反射成分の評価を試み成功した。特に、凹面型すだれ状電極を結晶球の様々な結晶方位に接近させることで、従来考えられた周回経路を僅かに外れた位置で安定な出力が得られることを発見した(図 4)[9]。

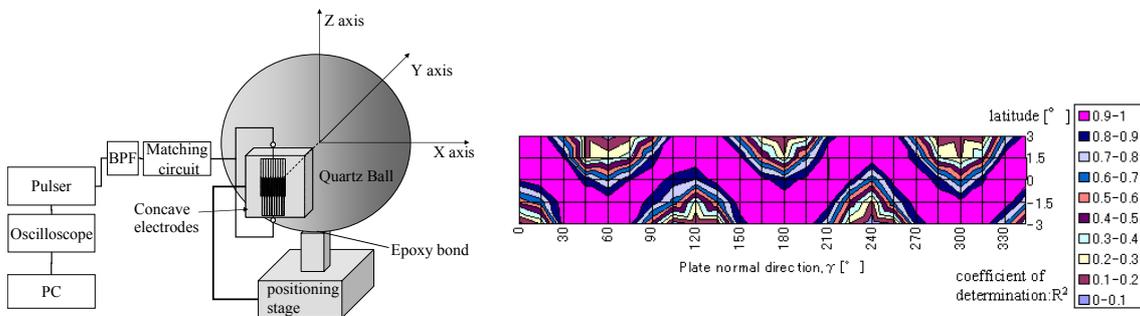


図 3 凹面型すだれ状電極による SAW 励起実験 図4 安定した出力の得られる領域の分布

[4] ガス分離系とガスクロシステムの開発

H18 年度の基礎的検討[2,10]に基づき、シリコンの反応性イオンエッチング加工、ガラスの陽極接合および固定相の加圧注入により MEMS(micro electromechanical systems)カラムの試作を行った。次に、試作したカラムを卓上型のガスクロマトグラフに導入し、ガス分離とボール SAW センサによるガス検出実験に適用して動作を確認した。さらに感応膜の探索のため、ランガサイトや水晶などの絶縁性基板にエレクトロスプレー法[11]などにより、炭化水素ガスの検出に用いる有機系感応膜を製膜する条件の探索を行った。

まず、MEMS カラムは携帯性を考慮し、直径 4”厚さ 1mm のシリコンウエハー上にカラム直径 40mm 長さ 3.4m として設計製作した(図 5(a))。ガス流路の幅は 450 μ m、深さは 250 μ m であり、固定相には飽和炭化水素の分離に適しているジメチルシロキサンをダイナミック法により塗布した。このカラムにより、デカンなどの高級飽和炭化水素を分離できた[8,7]。しかし、メタン、エタンなどの低級炭化水素分離のためには、直径 0.53mm の熔融石英管にパッドカラムに用いられる多孔質不活性担体粉末を固定相として充填したマイクロパッドカラムを用いた。さらに、この構造を圧縮器の構造としても応用する可能性を検討した。

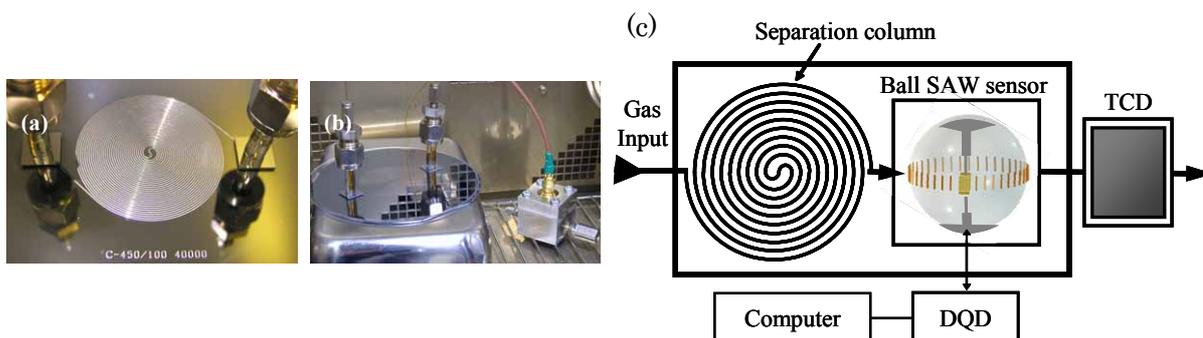


図 5 (a)MEMS カラム (b) カラムとフローセル (c)ボール SAW-GC の測定装置図

図 5(b,c)に用いた装置図を示す。市販の卓上型 GC 装置にボール SAW ガスセンサを収めたフローセルを接続した。カラムには分離カラムと差動型の熱伝導度検出器(thermal conductivity detector; TCD に必要な参照カラムの 2 つを用意し、キャリアガスにはヘリウムを用いた。ガス流路に注入された試料は分離カラムにより分離され、ボール SAW センサと TCD によって測定した。ボール SAW センサには直径 3.3mm のランガサイト結晶球を用いた。周波数 150 MHz のバースト信号の発振、周回波形の取り込みにはデジタル直交検波 DQD(Digital Quadrature Detector)回路[4]を用い、SAW の音速変化を遅延時間、減衰変化を信号強度として 0.25s 間隔で測定した。

図 6 に等モル比のデカン($C_{10}H_{22}$)、ドデカン($C_{12}H_{26}$)及びトリデカン($C_{13}H_{28}$)混合ガス(GC 中における平均体積濃度はそれぞれ 917ppm, 130ppm, 33ppm)に対する遅延時間応答、振幅応答及び TCD の応答を示す。ボール SAW センサには分子量 40 万の PIB 感応膜をスピコーティング法により多重周回径路上に製膜した素子を用い、キャリアガスの流量を 6 ml/min とした。カラムで分離した 3 種類の飽和炭化水素を遅延時間、振幅の両応答で測定できた。遅延時間応答では質量負荷効果により SAW の音速が低下し遅延時間が長くなり、振幅応答においては SAW の減衰定数が増え振幅が小さくなったと考えられる。

図 7 はマイクロパックドカラムにより分離した都市ガス(組成は主に 90%のメタン、4.5%のエタン及び 2.4%のプロパン)に対するボール SAW センサの振幅応答と TCD の応答である。ボール SAW センサには表面に感応膜を成膜していない素子を用いた。GC 中におけるキャリアガスの流量は 6ml/min で、平均体積濃度はそれぞれ 3.2%, 0.20%, 0.029%であった。メタンとエタンを分離し、振幅応答が得られた。

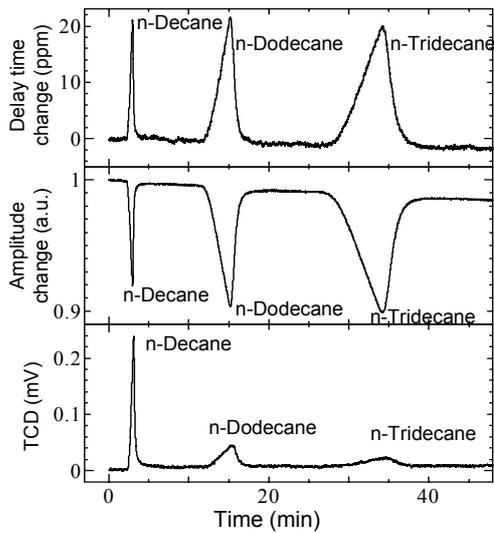


図6 高級炭化水素に対する
(a)遅延時間応答 (b)振幅応答 (c)TCD の応答

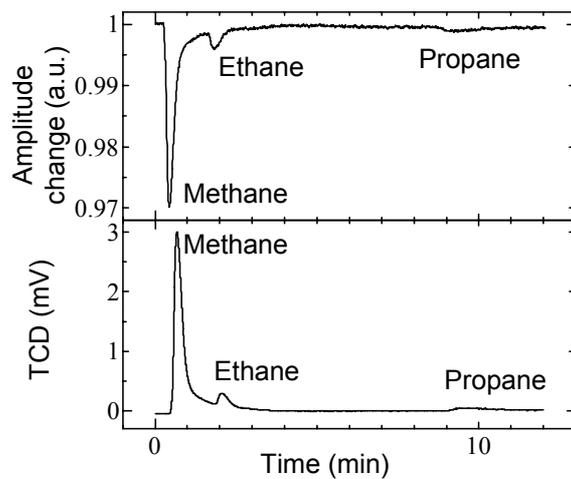


図7 都市ガスへの(a)振幅応答 (b)TCD の応答

[5] ボール SAW ガスクロシステムの評価

ボール SAW ガスクロシステムの評価で使用するガスとして①水素・水蒸気・メタノール・エタノールなどの燃料電池関連ガス、②窒素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパンなどの天然ガス関連ガス、③および携帯型ガスクロとして期待される NO_x・CO・トルエン等の環境ガスを想定した。

評価担当の(株)山武は高圧ガス第2種貯蔵所であるため、①の可燃性ガスはシリンダーキャビネットを製作・設置、その他のガスはそれぞれボンベ架台を製作設置し、3系統のガスを評価装置の設置場所付近に配管設置した。これら3系統のガスは任意に混合し評価装置へ送られる。シリンダーキャビネットは排気ファンを取り付け、漏洩ガスのおよび実験評価ガスを外気へ排気する構造としている。

3. 研究実施体制

(1)「東北大学」グループ

①研究分担グループ長:山中 一司 (東北大学、教授)

②研究項目

- ・SAW 伝搬性能の向上
- ・ガス分離系とガスクロシステムの開発

(2)「凸版印刷」グループ

①研究分担グループ長:中曾 教尊 (凸版印刷(株)、課長)

②研究項目

- ・超高精度小型回路モジュールおよび低損失結晶球の開発

(3)「ボールセミコンダクター」グループ

- ①研究分担グループ長:竹田 宣生 (ボールセミコンダクター(株)、リーダー)

②研究項目

- ・ボール SAW 素子の高度化

(4)「山武」グループ

- ①研究分担グループ長:吹浦 健 ((株)山武、主任研究員)

②研究項目

- ・ボール SAW ガスクロシステムの評価

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. Kazushi Yamanaka, Kanwar Jit Singh, Naoya Iwata, Takuji Abe, Shingo Akao, Yusuke Tsukahara and Noritaka Nakaso, Acoustic dispersion in a ball-shaped surface acoustic wave device, Appl. Phys. Lett., 90, (2007), 214105
2. Naoya IWATA, Takuji ABE, Toshihiro TSUJI, Tsuyoshi MIHARA, Shingo AKAO, and Kazushi YAMANAKA, Analysis of Ball Surface Acoustic Wave Sensor Response to Wide Variety of Gases Using Gas Chromatography, Japanese Journal of Applied Physics, 46 (7B), (2007), 4532-4536
3. Satoshi KAI, Kazunori OTE, Tsuyoshi MIHARA, Tsuneo OHGI, Noritaka NAKASO, Ichitaro SATOH, Takeshi FUKIURA, Hidekazu TANAKA, and Kazushi YAMANAKA, Measurement of Surface Acoustic Wave on a Quartz Ball with Proximate Electrodes to Improve Performance of Ball Surface Acoustic Wave Device, Japanese Journal of Applied Physics, 46(7B), (2007), 4723-4725
4. Takuji ABE, Naoya IWATA, Toshihiro TSUJI, Tsuyoshi MIHARA, Shingo AKAO, Kazuhiro NOGUCHI, Noritaka NAKASO, Dong Youn SIM, Yusuke EBI, Takeshi FUKIURA, Hidekazu TANAKA, and Kazushi YAMANAKA, Evaluation of Response Time in Ball Surface-Acoustic-Wave Hydrogen Sensor using Digital Quadrature Detector, Japanese Journal of Applied

Physics, 46(7B), (2007), 4726-4728

5. Kanwar Jit SINGH, Noritaka NAKASO, Shingo AKAO, Dong Youn SIM, Takeshi FUKIURA, Toshihiro TSUJI, and Kazushi YAMANKA, Frequency-dependent surface acoustic wave behavior of hydrogen-sensitive nanoscale PdNi thin films, *Nanotechnology*, 18, (2007), 435502
6. 大手一憲, 柳沢恭行, 赤尾慎吾, 中曾教尊, 山中一司, 非接触 IDT を用いた方位制御装置によるボール SAW 素子の異方性解析, 電子情報通信学会技術報告, US2007-46, (2007), 19-24
7. 岩田尚也, 佐久間正典, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 野口和洋, 中曾教尊, 沈東演, 竹田宣生, 吹浦健, 山中一司, ガス分離カラムを用いたボール SAW センサによる多種類ガスの応答解析, US2007-47, (2007), 25-29
8. 赤尾慎吾, 岩田尚也, 佐久間正典, 大西秀和, 野口和洋, 辻俊宏, 中曾教尊, 山中一司, 球状弾性表面波ガスクロマトグラフのためのマイクロ分離カラムの開発, *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 28, (2007), 165-166
9. Takayuki Yanagisawa, Kazunori Ote, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, and Kazushi Yamanaka, Observation of SAW propagation on a quartz ball with concave proximate electrodes, *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 28, (2007), 103-104
10. Masanori Sakuma, Hidekazu Oonishi, Naoya Iwata, Shingo Akao, Kazuhiro Noguchi, Toshihiro Tsuji, Noritaka Nakaso, Takeshi Fukiura, Kazushi Yamanaka, Quantitative analysis of mixed gas using ball SAW sensor with a separation column, *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 28, (2007), 363-364
11. Kentaro Kobari, Tetsuro Hotta, Naoya Iwata, Shingo Akao, Toshihiro Tsuji and Kazushi Yamanaka, Atomic force microscopy of organic sensitive film for SAW sensors, *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 28, (2007), 23-24
12. Dongyoun Sim, Bryan Maxey, Nobuo Takeda, Noritaka Nakaso, Naoya Iwata, Toshihiro Tsuji, and Kazushi Yamanaka, Application of ϕ 1mm Ball SAW Gas Sensor with Temperature Compensation using Frequency Dispersion of Harmonics, *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 28, (2007), 101-102
13. Dongyoun Sim, Maxey Bryan, Nobuo Takeda, Noritaka Nakaso, Naoya Iwata, Toshihiro Tsuji, and Kazushi Yamanaka, Temperature compensation method of ϕ 1mm ball SAW gas sensor using harmonics, 2007 IEEE Ultrasonics Symposium, (2007), 76-79

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：3 件）