

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 (弾性表面波) 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。H20 年度は、超高精度小型回路モジュールを開発し、開発した球の固定治具と新しいマスクレス露光装置を用いて、400MHz 素子開発の基礎を確立した¹⁾。また、XY 方位制御素子の製作に初めて成功し特性の安定化と出力向上の可能性を見出した⁵⁾。ガス分離系に関しては、メタン・エタンなど低級炭化水素を分離できるパッド MEMS カラムを開発しボール SAW センサを用いて室温検出に成功した^{4,9)}。感応膜に関しては、薄くて均一な高分子感応膜を成膜できる軸外スピコート法を開発し、高級炭化水素や神経ガスシミュラントで、圧縮器を用いずサブ ppm の検出感度を実現した^{6,8)}。システムの評価に関しては、天然ガスおよび燃料電池関連ガスについて、実際の使用条件においてシステムを評価できるようにガス評価系を構築した。

H21 年度は以上の準備に基づいてボール SAW ガスクロマトグラフのシステムを試作して評価することによって、最終目標達成のための課題を抽出する。

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

SAW 伝搬性能向上のための表面構造の観察や加工には球体の精密回転マニピュレータが必要である。そこで MEMS 技術を用いたボール SAW 素子の大量生産に適したカンチレバーマニピュレータを試作した⁷⁾。カンチレバーにはたわみ (D)、水平曲げ (LB)、ねじりモードなどの共振がある。球はカンチレバーにタッピングされ慣性によって持ち上げられ、D モードでは球は Y 軸周りに反時計回りに、LB モードでは Z 軸周りに回転する。これは後述する球の固定治具に適用された。

[2] ボール SAW 素子の高度化

周波数 400MHz で動作する素子を製作するためには、2 ミクロンのラインアンドスペースを球面

上で実現する必要がある。そのために、まず球面へのレジスト塗布において、結晶軸の方位が定まった球を固定する専用治具と固定方法を開発するとともに、フォトレジストの種類、粘度や溶剤による希釈率等の最適化を行った。これによって 5:1 縮小系光学エンジンによる光学像を回転中の球の表面に常に結像させ、マスクレス露光による2ミクロンのラインアンドスペースを実現できた。さらに、電極材料と無機系感応膜の球面スパッタ装置を設計製作した。ステージにより球の自転、公転が可能で、球の赤道上に均一に成膜が行え、球面露光による露光パターンにしたがって、リフトオフ法を用いたメタルパターン形成が行える。これらのプロセスを統合することで、結晶軸の方位測定から素子の試作まで一貫して行えることを実証し、400MHz 素子開発の基礎を確立した。

H21 年度は、球面へのレジスト塗布・現像装置ならびに球面露光装置を中心として、球の固定治具の改良や各球面プロセスの条件の最適化をさらに進め、素子特性の向上を目指す。

[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

回路モジュールの小型高精度化に向けた開発を継続して進めた。源振部品に TCXO を採用するとともにシンセサイザ回路の見直し、不要部分の削除等を行った結果、従来のシステム (DQD:110×120×80mm) と比較して、約 6 分の 1 (80×65×36mm) の小型化を達成し、3.3mm ランガサイト結晶球のボール SAW センサを使った遅延時間計測において、相対ノイズ 0.006ppm という高い精度が達成できた。

また、結晶の Z 軸のみでなく XY 方位を制御した素子を作成し、素子を周回する SAW の伝搬状態を、別のすだれ状電極を接近させ観察する図 1 (左) に示す装置を開発した^{2,5)}。その結果、SAW は図 1 右に示すように赤道から最大 2 度程度蛇行する帯状の経路を伝搬するが、その幅はほぼ一定のコリメートビームであることを確認した。さらにこの蛇行経路上の位置にすだれ状電極を作成すれば、SAW は周回数によらずこの経路を安定して周回することを見出した⁵⁾。これは高い再現性を持って低損失なボール SAW 素子を製造するために重要な進展であり、超音波工学の分野で高く評価された (2008 超音波シンポジウム奨励賞受賞)。

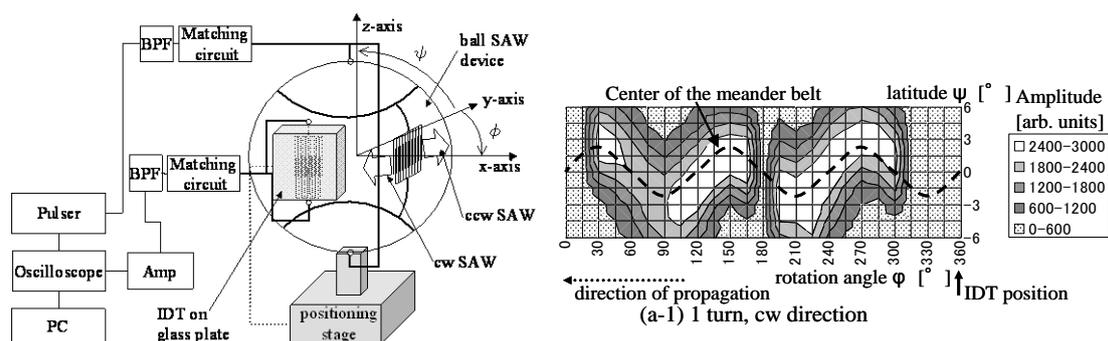


図 1 左：ボール SAW デバイスの赤道近傍の SAW の強度分布の計測方法。右：1 周目の SAW の強度の計測結果 ($\Phi=180^\circ$ がすだれ状電極の位置)。

[4] ガス分離系とガスクロスシステムの開発

ガスクロマトグラフの小型化のため微小電気機械システム (MEMS) を用いた微小流路による分離カラムの開発が進んでいるが、従来成功しているのはオープンチューブ型カラムであり³⁾、メタ

ン、エタン等の低級炭化水素の分離を可能にするパッドカラムの MEMS 化は確立していない。この原因の一つは、高い充填圧力(10~100atm)による MEMS 流路の破壊の問題である。そこでこれを防止する圧力ジャケットを考案して、パッド MEMS カラムの開発に成功した^{4,9)}。図 2(a)は高分子ビーズの高圧充填による流路とその拡大図である。

熱伝導検出器 (Thermal conductivity detector TCD) を実装した卓上型ガスクロマトグラムを用い、等体積で混合したメタン、エタン、プロパンの分離検出を行った^{4,9)}。図 2(b)に示すように、ボール SAW センサの振幅応答によりこれらのガスを検出できた。これは SAW センサとして初めての成果である。また 200°C 程度に加熱するため十分な防爆対策の必要な TCD とは異なり、室温で検出できるため、天然ガスの熱料評価用小型ガスクロ開発に有用な成果である。今後、耐久性およびコストを考慮して、カラムの材質をガラスまたは金属に置き換える。

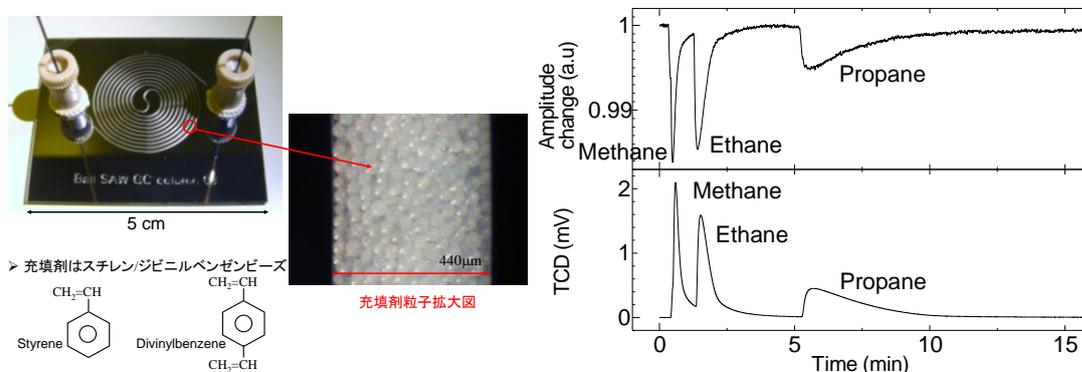


図 2 (a) パックド MEMS カラムの流路部の拡大図 (b) スチレンジビニルベンゼン パックド MEMS カラムによる天然ガス成分の測定

ボール SAW センサの高感度は超多重周回 (>100 周) により実現されるので、感応膜を設ける場合でも減衰が小さい必要がある。そのためには膜が薄く均一でなければならない。しかし、図 3 (a) に示すように、従来のスピコート法では遠心力の方向は経路面に垂直であり、感応膜の溶液は経路上に厚く残り不安定に排出されるため、上記の条件を満たさなかった。そこで図 3 (b) に示すように、溶液が周回経路から接線方向に働く遠心力によって流出しやすい配置を持つ軸外スピコート法を開発した^{6,8)}。

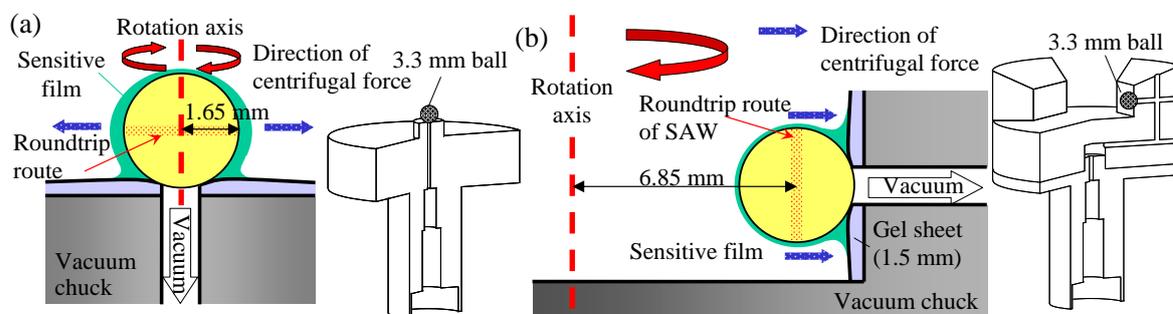


図 3 スピコートによる感応膜成膜法の比較 (a) 従来法 (b) 軸外法

軸外法によって成膜したボール SAW センサ(34 周目を使用)と TCD を用い、昨年開発したオープンチューブ MEMS カラムで分離した 4 種の高級炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン)の混合ガスと神経ガスシミュラント(DMMP)への応答を評価した^{6,8)}。遅延時間応答では、各成分に対して、質量負荷によるピークの変化が見られた。また、ノイズレベルは 0.02 ppm と小さく、多重周回の効果が得られた。注入したガスの濃度に対する応答の大きさから求められる検出効率は、DMMP の遅延時間応答では 23.1 ppm/1000ppm であった。効率とノイズレベルから得られる検出限界ガス濃度は 0.8 ppm となった。室温動作のセンサにより、圧縮器なしで多種類のガスに対するサブ ppm 検出感度を実現できたことは、研究目標達成への大きな足がかりである。

[5] ボール SAW ガスクロシステムの評価

下記ガスおよび濃度を想定したガス評価系を構築した。これらは既存のシステムと組み合わせ、ボール SAW 素子単体の評価および水蒸気による影響を評価できるようにしている。評価のための基準として市販のガスクロを購入した。検出器として TCD 及び水素炎イオン化検出器 (FID) の両方を備え、水素及び不燃性ガスは TCD で炭化水素系のガスは FID で計測できるよう、キャリアガス配管、FID 用水素配管及び分析ガスの配管工事も実施した。

今後実用化を想定して、基準ガスクロとの性能差、ガスの温湿度環境変化に対する影響、ガスクロの周囲温湿度環境変化に対する影響などにつき、下記ガスの評価を実施していく予定である。

- ① 燃料電池関連ガス： 水素(～100%)、CH₄(～100%)
- ② 天然ガス関連ガス： CH₄～C₆H₁₄(～100%)、N₂(～20%)、CO₂(～1%)
- ③ 環境ガス(可搬型を想定)： VOC ガス(人体へ影響しない範囲での濃度)

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(凸版印刷株式会社 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式会社 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(株式会社山武 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. Dongyoun SIM, Bryan MAXEY, Nobuo TAKEDA, Noritaka NAKASO, Naoya IWATA, Toshihiro TSUJI, and Kazushi YAMANAKA , One-Millimeter Diameter Harmonic Ball Surface Acoustic Wave Gas Sensor with Temperature Compensation by Itself, Japanese Journal of Applied Physics, 47(5),(2008), 4070-4075.
2. Takayuki YANAGISAWA, Kazunori OTE, Tsuneo OHGI, Noritaka NAKASO, and Kazushi YAMANAKA, Observation of Surface Acoustic Wave Propagation on a Quartz Ball with Concave Proximate Electrodes, Japanese Journal of Applied Physics, 47(5),(2008), 4081-4085.
3. Shingo AKAO, Naoya IWATA, Masanori SAKUMA, Hidekazu OHNISHI, Kazuhiro NOGUCHI, Toshihiro TSUJI, Noritaka NKASO, and Kazushi YAMANAKA, Development of Microseparation Column for Ball Surface Acoustic Wave Gas Chromatograph, Japanese Journal of Applied Physics, 47(5),(2008), 4086-4090.
4. Yutrao Yamamoto, Shingo Akao, Masanori Sakuma, Kentaro Kobari, Kazuhiro Noguchi, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Ball SAW Gas Chromatograph System for Analysis of Mixed Volatile Organic Compounds, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 249-250.
5. Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, Development of Orientation Controlled Ball Surface Acoustic Wave Device with Optimal IDT Position and Analysis of Propagation Characteristics, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 251-252.
6. Kentaro Kobari, Yutaro Yamamoto, Masanori Sakuma, Shingo Akao, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball SAW Sensor Using Off-axis Spin Coating Method, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 253-254.
7. Teruyuki Tomita, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Development of Precise Rotation Manipulator of a Ball Based on Resonant Vibration of Cantilever, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 491-492.
8. Kentaro Kobari, Yutaro Yamamoto, Masanori Sakuma, Shingo Akao, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball SAW Sensor Using Off-axis Spin Coating Method, accepted to Japanese Journal of Applied Physics.

9. Yutrao Yamamoto, Shingo Akao, Masanori Sakuma, Kentaro Kobari, Kazuhiro Noguchi, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Ball SAW Gas Chromatograph System for Analysis of Mixed Volatile Organic Compounds, accepted to Japanese Journal of Applied Physics.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 2 件 (CREST 研究期間累積件数 : 5 件)