

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) センサと微小電気機械システム(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。H21 年度には、超高精度小型回路モジュールの消費電力に関してさらに低減できることが分かった。また XY 方位制御素子に関して SAW の蛇行経路上の Y 軸方位同等位置にすだれ状電極を形成することで低減衰かつ低雑音な素子を作製できることを見出した。ガス分離系の開発に関して、シリコン MEMS カラムにおける堅牢性とコストの課題がステンレスの拡散接合で作製したメタル MEMS カラムにより解決できる見込みが得られた。さらに、カラムの充填状態の評価に超音波映像測定が有用であることを見出した。感応膜に関して水素－水蒸気混合ガスについて各成分の同時測定の可能性を調査し、基礎実験を開始した。システムの開発に関しては、これまでに開発した要素技術にインピーダンス整合回路、小型電磁バルブ、温度測定回路を組み合わせて、ボール SAW ガスクロシステムを試作した。ここで低分子量から高分子量までの混合ガスを高速に分離して分析するために、ガス直進法の原理を考案した。そして天然ガス、都市ガス、シックハウスガス等の模擬ガスを用いて予備的検討を行い、携帯型ガスクロシステムとしての実現可能性を実証した。システムの評価に関しては、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフを導入して、燃料電池関連ガス、天然ガス関連ガス、環境ガス評価のための準備を行った。

H22 年度は以上の準備に基づいて手のひらサイズのガスクロシステムを試作して評価することにより、最終目標達成のための課題を抽出する。

§ 2. 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 (H21年3月末研究終了)

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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

[1] 超高精度小型回路モジュールおよび低損失球の開発

2008 年に小型高精度化した携帯型回路モジュール(m-DQD)を、東北大学と共同で開発しているガスクロ計測システムに使用して天然ガス計測の高感度化を達成した。また、複数のガス分離カラムとボール SAW センサを持つガス直進法に適用し、複数のボール SAW デバイスの並行動作に基づくガス計測を実現した。これらの進展を踏まえて、本年度の回路モジュール開発は、屋外での長時間計測可能なガスクロシステムの実現を目的に、その消費電力のさらなる低減にむけた検討を行った。結論として、①固定周波数化と②SAW 励起用信号生成部の低消費電力化、③ダブルヘテロダイン検波法方式の採用、④AD 変換素子の低消費電力化等が有効と結論して、その実証基板の導入を行った。携帯型回路モジュールの消費電力をさらに 3 分の1以下にする可能性を見出した。

高調波素子による温度補償方法について評価を行った。2 つの周波数成分の波長の違いがその応答に時間差をもたらし、補償精度悪化の原因になることが危惧されていたが、1℃/秒の温度変化においてもその影響は確認されず有望な補償方法であることが判った。

これまで、SAW の蛇行経路に沿った位置にすだれ状電極を形成した水晶球を用いた素子(XY 制御素子)によって素子特性の安定化と高出力化に基づいて高精度化を実現できることが明らかになっていたが、本年度さらに、蛇行経路上でも蛇行経路が XY 面と水平な位置にすだれ状電極を形成すれば、SAW が低損失で周回し且つ雑音も小さくなる可能性を見出した¹⁾。水晶だけでな

くランガサイト結晶球でも同様に SAW の低損失な周回現象が起きる事を確認した上で、昨年度に導入した高精度な XY 制御素子製作プロセスを用いて素子を試作し、ガスクロマトグラフの SN 比を略2倍向上する事に成功した。

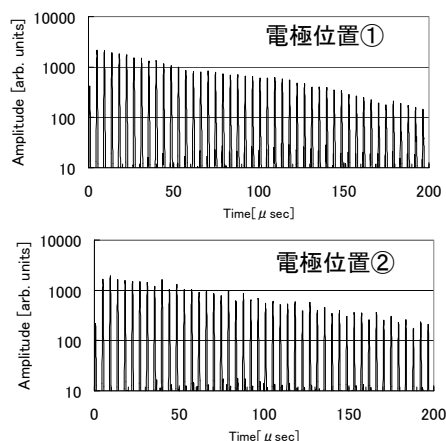
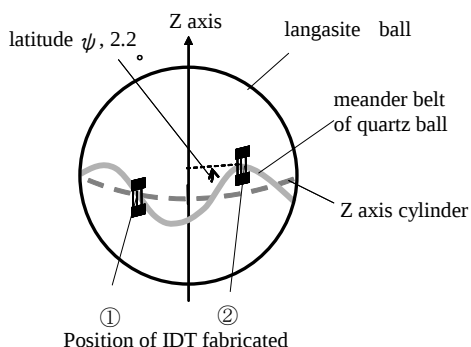


図 1 SAW の蛇行経路上の 2 つの電極位置 図 2 各電極位置で得られた出力

[2] ガス分離系とガスクロシステムの開発

(1) ガス分離系

シリコン MEMS カラム(シリコンカラム)における堅牢性およびコストの課題を解決するために 2)、ステンレスの拡散接合を用いた MEMS カラム(メタルカラム)を開発した(図 3(a))。メタルカラムでは光学的な流路観察ができないために超音波映像測定を適用し、拡散接合だけでなく充填材の充填状態の非破壊評価にも有用なことを見出した(図 3(b))。分子量の小さい炭化水素の分離に有用なスチレンジビニルベンゼン(SDB)の高分子ビーズを充填した SDB メタルカラムでは、昨年度開発した SDB シリコンカラムと同等の性能が得られた(図 3(c))。これはボール SAW ガスクロの量産化に重要な進展である。次に水素－窒素を分離可能な炭素分子ふるいを充填したメタルカラムを試作したが、分離性能は不十分だった。今後、充填材の種類や充填条件などを検討する。またオープンチューブカラムの作製にもメタルカラムを適用する。

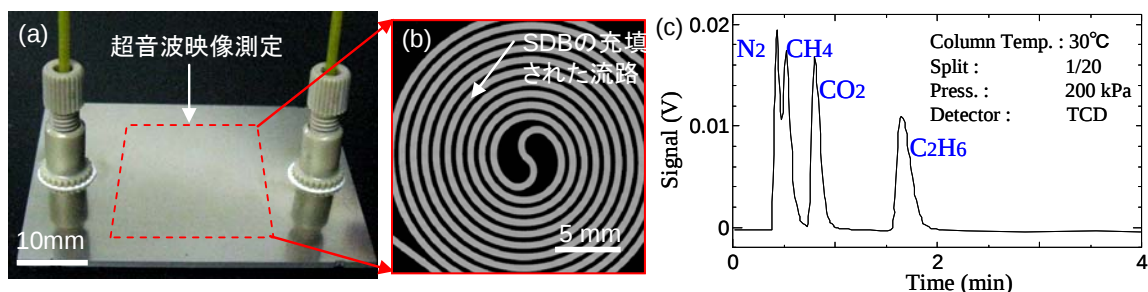


図 3 SDB 充填メタルカラム(a)写真(b)流路の超音波映像(c)炭化水素混合ガスの分離(熱伝導度検出器)

(2) 感応膜の高度化

燃料電池関連ガスの分析で必須の水素-水蒸気混合ガスについて各成分の同時測定の可能性を調査し、基礎実験を開始した。まず H20 年度に立ち上げたマグネトロンスパッタリング成膜機によりランガサイト基板のボール SAW センサに Pd 膜を成膜し水素感応膜としての性能を確認した。次に湿度に耐久性がある Pt 感応膜のセンサを作製し水素感応膜としての性能を評価した結果、Pd 感応膜のような遅延時間応答や振幅応答は得られないことが分かった。今後は Pt/Pd 膜、Pt/ZnO 膜等により湿度に耐久性のある水素感応膜を探索し、水素-水蒸気混合ガスの解析的同时検出法の開発を行う。

(3) ボール SAW ガスクロマトグラフ(GC)システム

H20 年度までに開発した要素技術にインピーダンス整合回路、小型電磁バルブ、温度測定回路を組み合わせてボール SAW ガスクロスシステムを試作し、天然ガスやシックハウスガスの模擬ガスを用いて予備的検討を行った^{3,4)}。ここで低分子量から高分子量までの混合ガスを高速に分離して分析するために、ガス直進法を考案した(図 4)⁴⁾。本法ではガス分離カラムとボール SAW センサのユニットを複数用い、直列に接続されたユニット(前段:CL1とBS1,後段:CL2とBS2)において試料を注入した後 BS1 の出力を観測して、CL1 で分離できない低分子量のガスが CL2 に注入された時点で並列に切り替える。このため一度の試料注入でもガス種に応じて適切なカラムとセンサの組み合わせを選択して、広範な分子量の多種類のガスを効率的に分析することができる。この原理を実装したボール SAW ガスクロマトグラフを図 5 に示す。

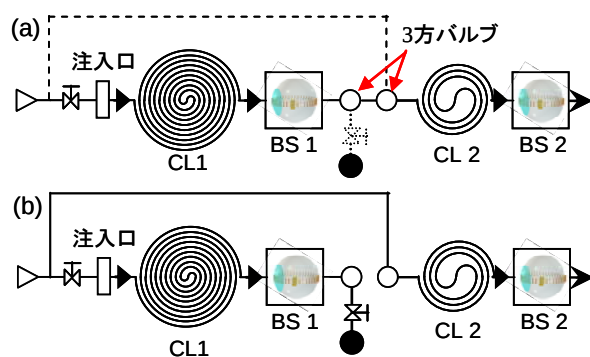


図 4 ガス直進法 (a)直列接続 (b)並列接続

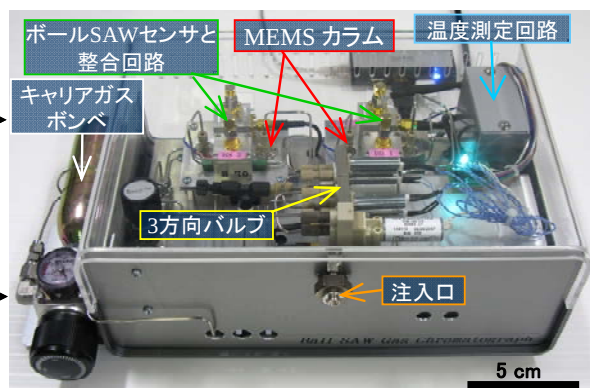


図 5 ボール SAW ガスクロマトグラフ

このシステムを用いてシックハウスガスの模擬ガスを測定した結果を図 6 に示す。ここで CL1 には PDMS を塗布したオープンチューブシリコンカラム、BS1 には H20 年度に開発した軸外スピコート法で作製した PDMS 感応膜のセンサ⁵⁾、CL2 には SDB を充填したパッドシリコンカラム、BS2 には未成膜のセンサを用いた。また BS1 の遅延時間応答についてはクロマトグラムのベースラインのドリフトを温度データを用いて実時間で補正する方法を検討して適用した。その結果、10 分以内に CO_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、ベンゼン、トルエンを分離して検出できた。さらに同様の測定を天然ガスや都市ガスの模擬ガスにも行い有効性を検証した³⁾。今後はガスを定量測定できるアルゴリズムを開発すると共に、実時間温度補正を含んだシステム化に取り組む予定である。

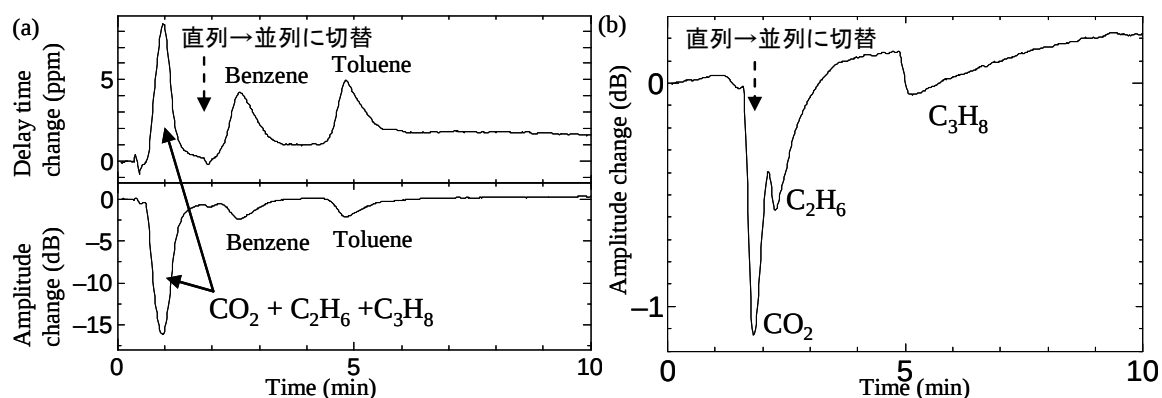


図6 シックハウスガスの模擬ガスのクロマトグラム (a) BS1(PDMS感応膜)の遅延時間応答と振幅応答 (b)BS2(未成膜)の振幅応答 (CO_2 33.8%, C_2H_6 32.8%, C_3H_8 32.8%,ベンゼン 0.9%,トルエン 0.8%)

[3] ボール SAW ガスクロシステムの評価

(1) ガスクロシステム評価環境の構築

H21年度はH20年度に購入したガスクロに、今後の圧縮器開発の基準となる自動加熱脱着装置(GLサイエンス社製 T-Dex II)を導入し立ち上げを行っている(図7)。ガスクロは検出端としてTCD および FID の両方を備え、水素の検出および不燃性ガスはTCD で炭化水素系・可燃性ガスについてはFID で計測できるようキャリアガス配管、FID 用水素配管および分析用ガスの配管工事を実施完了した。これらの評価系に恒温恒湿槽、加熱脱着装置、山武が保有している既存のシステムを加え合わせる事により、ボール SAW ガスクロの基本性能を評価するのみならず温湿度環境評価、ガスの温湿度変化による影響も測定することが出来、実用化に向けた評価が実施できる状態となったと考える。実際に実験室テストで実施できるガスと条件は①燃料電池関連ガス:水素(～100%)、 CH_4 (～100%)、 CO (<50ppm)、②天然ガス関連ガス:炭化水素系ガス、 N_2 、 CO_2 、③環境ガス:VOC ガス(人体へ影響しない範囲での濃度)④温湿度環境($-40^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、20%RH～85%RH(温度条件により範囲が変わる))である。



図7 加熱脱着装置と測定例

(2)ボール SAW ガスクロの評価

山武グループで構築した評価系を用いてボール SAW ガスクロの基本性能の評価を行った(性能の詳細は東北大グループの報告を参照の事)。研究が進められてきた MEMS オープンチューブカラム、MEMS パックドカラム、ボール SAW 検出器等の要素技術およびボール SAW ならではのガス直進法による分析システムによる小型・高性能・高速応答・ワイドレンジなシステムの性能を確認できた。今後の圧縮器の開発を含め可搬型(ポータブル)のガスクロの実現が期待できるレベルと考える。

現在基本性能確認のために使用した測定ガスを表 1 に示す。ガス種によって漏れやすさが違い成分比を保ったままの長期間保存が難しいという問題があり、東北大グループを中心にガス混合・保存方法を検討してきた。最終的に決定した方法(シリンジ混合、テドラーバッグ保存)で少なくとも 24 時間は成分に変化がない事を確認した(図 8、天然ガス混合ガス成分の変化(FID 測定))。東北大サイトと山武サイトで同じガスでの評価が出来る事となり今後の評価の信頼性を上げることが出来るという環境を合わせ持つことができた。

山武グループでは本年度自動熱脱着装置を導入し、現在立ち上げを行っているが、今後のガス圧縮器を内蔵したガスクロシステム全体の評価の基準として使用していく予定である。

表 1 実験で使用中の混合ガス(代表例)

①炭化水素系	メタン	エタン	プロパン	ペンタン	オクタン
	33%	33%	33%	0.50%	0.50%
②天然ガスの1種	メタン	エタン	プロパン	ペンタン	オクタン
	88.60%	4.90%	4.90%	0.80%	0.70%
③VOCの1種	CO2	エタン	プロパン	ベンゼン	トルエン
	33%	33%	33%	0.50%	0.50%

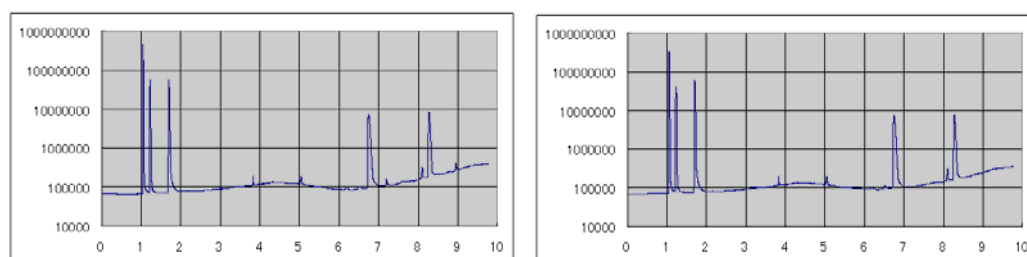


図 8 天然ガス成分の FID 測定結果 (a) 天然ガスの成分(混合時) (b) 天然ガスの成分(保存 24 時間後)

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Shingo Akao, Noritaka Nakaso, Yoshikazu Ohara,

- Kazushi Yamanaka, Improvement of Ball Surface Acoustic Wave Device with Orientation and Thickness Optimization of Interdigital Electrode, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 30, 597-598, (2009)
2. Yutaro YAMAMOTO, Shingo AKAO, Masanori SAKUMA, Kentaro KOBARI, Kazuhiro NOGUUCHI, Noritaka NAKASO, Toshihiro TSUJI, Kazushi YAMANAKA: Development of Packed Column for Surface Acoustic Wave Gas Chromatograph Using Anodically Bonded Silicon-Glass Structure with a Compression Jacket, Japanese Journal of Applied Physics, 48(7), 07GG12-1-3, (2009), DOI: 10.1143/JJAP.48.07GG12
 3. Shingo Akao, Yutaro Yamamoto, Hiroki Nagai, Tsuneo Ohgi, Takayuki Yanagisawa, Kazuko Okubata, Hisaya Jige, Takeshi Fukiura, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Development of Ball SAW Gas Chromatograph for Natural Gas Analysis, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 30, 79-80, (2009)
 4. Yutaro Yamamoto, Shingo Akao, Toshihiro Sakamoto, Kazushi Yamanaka, Development of Forward Flush Method for Ball SAW Gas Chromatograph, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 30, 265-266, (2009)
 5. Kentaro KOBARI, Yutaro YAMAMOTO, Masanori SAKUMA, Shingo AKAO, Toshihiro TSUJI, Kazushi YAMANAKA: Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball Surface Acoustic Wave Sensor by Off-Axis Spin-Coating Method, Japanese Journal of Applied Physics, 48(7), 07GG13-1-6, (2009), DOI: 10.1143/JJAP.48.07GG13
 6. Kazushi Yamanaka, Noritaka Nakaso, Takeshi Fukiura, Dongyoun Sim, Principle and application of ball SAW devices, Electrical Engineering in Japan, 168(1), 41-45, (2009), DOI : 10.1002/eej.20817

(4-2) 知財出願

①平成21年度特許出願件数(国内 6件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 11件)