

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。

H22 年度には超高精度小型回路モジュールに関して、H20 年度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各種ガス計測の高感度化を達成した。また、多チャンネル化を進め、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。H21 年度から低消費電力化に取り組み、H22 年度は回路規模の大幅な低減により従来比 50%の消費電力を実現するとともに、SAW の周回過程でそのエネルギーの消費を防ぐ整合条件制御型整合器の導入と評価を行って周回数を大きくできる事を確認した。これらの評価結果を踏まえてさらに回路規模を小さく低消費電力化した回路モジュールの構成を検討し、①SAW の励起信号の変更、②強度計測に絞る事等による解析回路の大幅な小規模化、③整合条件制御可能とした回路導入などによるガスクロ計測に可能性を見出してその試作を行った。低損失球の開発に関して、SAW の減衰率の定量的な評価を行った。周囲のガスへのエネルギーの漏洩に基づく減衰について、実際に真空容器の中で動作させる際の減衰量の低下が理論的に予想された曲線に合致する事を示し、今後さらに減衰率を低下させる研究の基礎となるデータを得た。

ガス分離系とガスクロシステムの開発に関して以下の(i)-(iii)を行った。(i)感応膜の探索に関して、燃料電池関連ガスの分析に必要な湿度に耐久性のある水素感応膜としてPt コート ZnO 膜を検討し有用性を実証した。危険ガスや匂いガスの分析に必要な極性ガスの感応膜として軸外スピスコートした界面活性剤が化学兵器模擬物質や匂いガス物質の測定に有用なことを実証した。膜質の改善法を探索する過程で紫外線照射により親水化したラングサイトや水晶はブタノールのような極性匂いガスを高感度に検出できることを見出した。その結果、厚生労働省の管理濃度を十分な

S/N 比で測定でき、作業環境測定に実用的であることが示された。(ii)システム化に関して、流路断面が楕円のオープンチューブメタル MEMS カラムを試作した結果、従来のシリコン MEMS カラム以上の高性能化を達成し、堅牢なシステムに重要なカラム作製法を確立できた。このカラムを用いガスサンプラを試作して適用したボール SAW ガスクロ(GC)を開発して、天然ガス成分、揮発性有機化合物(VOC)、極性匂いガスの分析を行った。ガスサンプラにより注入量の再現性が改善し、室温で各ガスを分離・検出できた。さらに重畳したクロマトグラムピークの定量解析法を考案して有効性を実証した。また濃縮器を試作して VOC 標準ガスを 1000 倍程度濃縮できた。(iii)素子特性の向上に関して、アルミ電極による低減衰な素子の開発を行った。150MHz 素子では周回波の測定を妨害する波が無く減衰係数も小さい素子を作製できた。さらに 400MHz 素子も試作して周回波を確認した。このように様々な設計のアルミ電極素子を作製できる体制が整った。

ボール SAW GC の評価に関して、室内環境模擬装置を試作して実験室テストを行った。試作した自動ガスサンプラによるクロマトグラムの連続測定により、数時間に及ぶ連続的クロマトグラムの測定に成功し、最終年度のフィールドテストにおける自動測定の見込みが得られた。フィールドテストに関して、山武グループで導入した自動熱脱着装置を基準装置となるよう実験環境を整え、さらに研究開発が進む圧縮器を含めたガスクロシステムの基本性能を確認すると共に、環境ガス(VOC 等)の実フィールド(ガス成分、濃度、温湿度等の設置環境)を模擬できるテスト環境を想定したフィールドテストを着手できる状態とした。

最終年度となる H23 年度には以上の準備を総合して手のひらサイズのガスクロの試作機を完成させて、応用分野を模擬したテストによりその実用性を実証する。

§ 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 (東北大学未来科学技術共同研究センター、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
- ・ボール SAW ガスクロシステムの評価

(2)「凸版印刷」グループ

① 研究分担グループ長: 中曽 教導 (凸版印刷株式会社総合研究所、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、代表取締役)

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 技術開発本部、マネージャ)

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

(1)回路モジュールの制御機構の設計

H20 年度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各種ガス計測の高感度化を達成した。また、多チャンネル化を進め、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。H21 年度から低消費電力化に取り組み、①固定周波数化と②ホモダイン検波方式の採用、③AD 変換素子の低消費電力化した基板を導入した。H22 年度は、回路モジュールを制御するプログラムの改良を行って、多チャンネル計測をする際の計測時間の増大を抑制するよう改良を行った。さらに、前記低消費電力化した基板を用いて回路モジュールを構成して評価を行った。回路規模の大幅な低減により従来比 50%の消費電力を実現する一方で、計測速度の向上については限界のあることが判った(図1)。さらに、SAW の周回過程でそのエネルギーの消費を防ぐ整合条件制御型整合器の導入と評価を行って、周回数を大きくできる事を確認した。これらの結果を踏まえ、携帯化に向けてさらに回路規模を小さく低消費電力化した回路モジュールの構成を検討した。①SAW の励起信号の変更、②強度計測に絞る事等による解析回路部分の大幅な小規模化、③整合条件制御可能とした回路導入などによるガスクロ計測に可能性を見出したことから、その試作に着手している。



図 1 評価を行った低消費電力型回路

(2)XY 軸制御による低損失化

素子の低損失高精度化については、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することによって(XY 制御素子)、素子特性の安定化と出力の向上に成功しているが¹²⁾、本年度は SAW の減衰率の定量的な評価を行った⁸⁾。周囲のガスへのエネルギーの漏洩に基づく減衰について、実際に真空容器の中で動作させる際の減衰率の低下が理論的に予想された値に合致する事を示し、今後さらに減衰率を低下させる研究の基礎となるデータを得た(図2)。また、XY 制御素子において周波数が変わるときの位相や強度の変動を小さく抑制できることを確認した。

この結果を受けて、実際に高調波素子 (80MHz-240MHz) を製作して、周波数依存性を用いたガスクロ計測を行う準備を完了している(図3)。

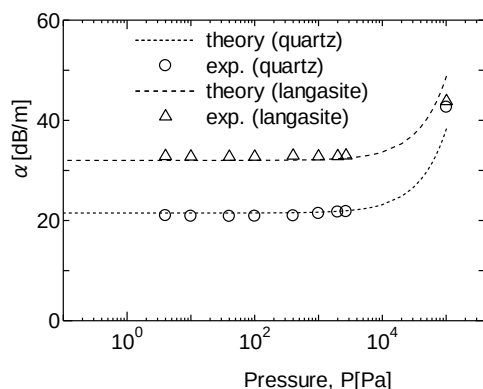


図2 真空中における SAW 減衰率の変化

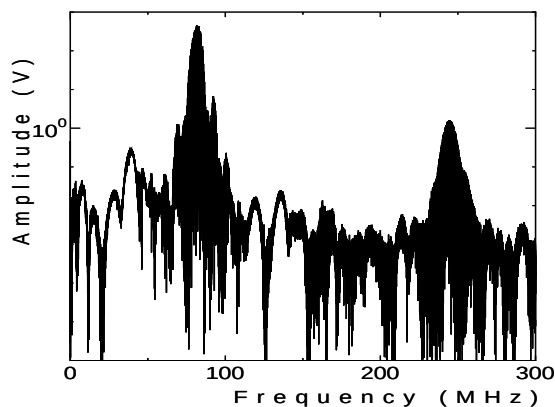


図3 評価中の高調波素子のスペクトル

[2]ガス分離系とガスクロシステムの開発

(1)感応膜の探索

燃料電池関連ガスの分析に必要な湿度に耐久性のある水素感応膜として RF マグネトロンスパッタリングした Pt コート ZnO 膜を検討した。この感応膜を用いるセンサは水が付着しても乾燥させると 20ppm の水素を検出でき、検出限界はサブ ppm だった^{2,4)}。燃料電池の効率的制御に有用なセンサを作製できる見込みが得られた。

危険ガスや匂いガスの分析に必要な極性ガスの感応膜としてガスクロカラムの固定相に用いる界面活性剤(Siponate DS-10)を H20 年度に開発した軸外スピンコート法により成膜した。図 4(a)は卓上型ガスクロにおいてボール SAW センサを熱伝導度検出器(TCD)の前段に接続して、測定したクロマトグラムである。ボール SAW センサは 35℃、TCD は 200℃で測定した。ボール SAW センサは TCD で検出できなかったピーク濃度 4.2ppm の化学兵器模擬物質(DMMP, メチルホスホン酸ジメチル)を検出でき、S/N=2 における検出限界は 10ppb だった^{3,4,6)}。さらに高感度化のための膜質改善法を探索する過程で、紫外線照射して親水化したランガサイト(親水化 LGS)が極性ガスの高感度検出に有用なことを見出した¹⁰⁾。図 4(b)は極性の匂いガスであるブタノールを測定した結果である。ピーク濃度 4.5ppm のブタノールを S/N=530 で検出できた。厚生労働省の管理濃度は 25ppm であり、実験室の作業環境測定に実用的なレベルであることが分かった。

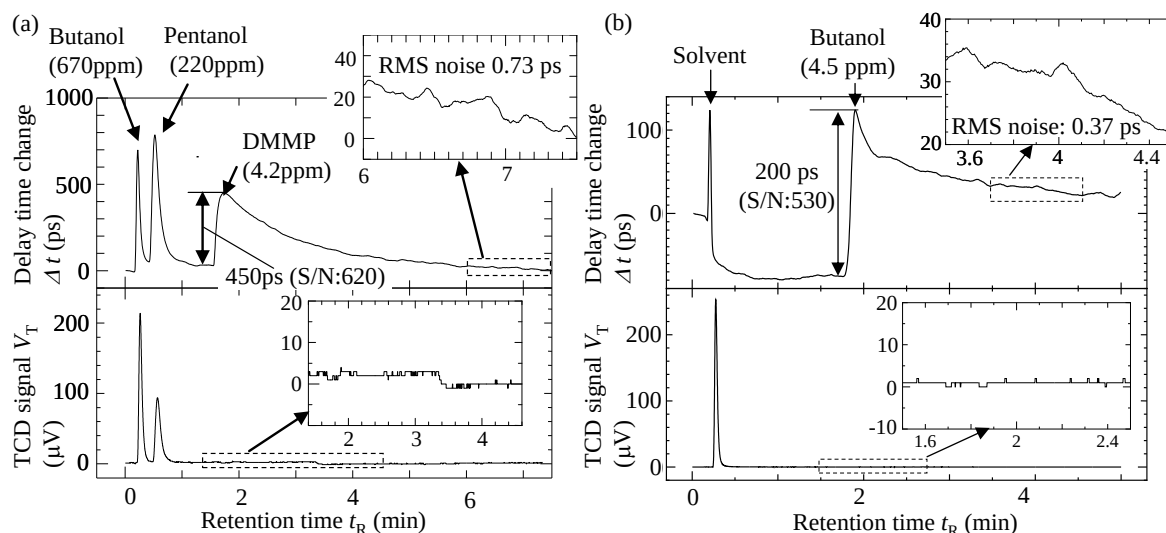


図 4 ボール SAW センサによる極性ガスの測定 (a)界面活性剤感応膜 (b)親水化 LGS

界面活性剤感応膜センサおよび UV 処理センサの特性を比較するために図 5 に示すようなブタノールに対する遅延時間応答の濃度依存性を測定した¹⁰⁾。親水化 LGS は低濃度では高感度だったが高濃度では応答が飽和して感度が低下した。このような挙動は UV 処理で親水化した水晶センサでも見られた。一方、界面活性剤を成膜したセンサでは UV 処理したセンサ程高感度ではないが、濃度増加による感度の低下は見られなかった。各センサの検出限界を評価した結果、表 1 に示すように親水化 LGS において 5.8ppb を達成した。今後、感応膜の成膜に UV 処理を組み合わせ、膜質の改善を図り、フィールドテストに実用的な高感度でダイナミックレンジの広いセンサの実現を目指す。

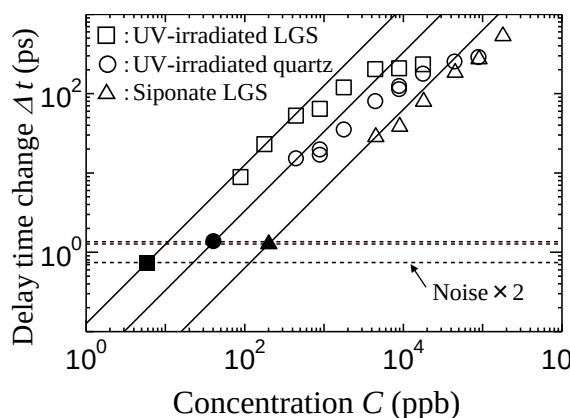


図 5 遅延時間応答の濃度依存性(ブタノール)

表 1 検出限界の比較(ブタノール, S/N=2)

Sensor (Number of turns)	Detection limit (ppb)	
	Non-irradiation	UV irradiation
LGS (40)	110	5.8
Quartz (15)	100	41
Siponate LGS (14)*	200	—

* Hydrophobic treatment by hexamethyldisilazane prior to coating Siponate DS-10™

(2)システム化

H22 年度にはオープンチューブ(OT)メタル MEMS カラムの開発^{5,9)}、試料ガスの自動採取器(ガスサンブラ)および濃縮器の試作^{7,11)}、そしてこれらを総合した手のひらサイズシステムの試作を行っ

た^{7,9,11)}。まず OT カラムでは固定相の均一な塗布のために円形の流路形状が望まれる。そこでハーフエッチングにより半楕円形の溝を掘ったステンレス板(SUS304,厚さ 0.2mm)2 枚を拡散接合により接合して流路を作製した。ここで流路幅 0.24mm は昨年度のパックドカラムの場合(0.55mm)よりも狭く、高い加工精度が必要である。図 6 は超音波映像測定(50MHz)による観察結果である。(a),(b)は流路上面に焦点を合わせた反射振幅像であり、明暗は反射波の大小を表すため流路は明るく壁は暗く映像化される。(a)では流路と壁のコントラストが明瞭であり正常に接合されていたが、(b)では不明瞭なため接合不良があった。これらは断面観察(c)(d)からも確認された。このように正常なカラムを選別して H21 年度に作製したシリコン MEMS カラムと同じ固定相(5%フェニル 95%ポリジメチルシロキサン)を塗布してカラム効率を表す理論段相当高さ(HETP)を測定した。図 7 は HETP のキャリアガス圧依存性である。HETP は小さいほど性能が高いことを表し、ボール SAW GC で実用的な 20kPa 付近でメタルカラムはシリコンカラムよりも高性能だった。今後、ガスポートを一体形成して耐熱性を改善し、流路の不活性化処理を可能にして極性ガス分離に適した固定相の塗布を図る。

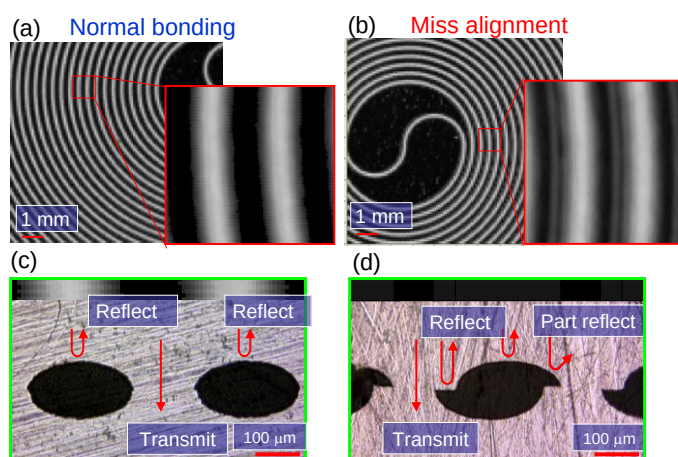


図6 超音波映像によるオープンチューブメタル MEMS カラムの評価 (a)正常接合(b)不良接合 (c)正常接合の断面観察 (d)不良接合の断面観察

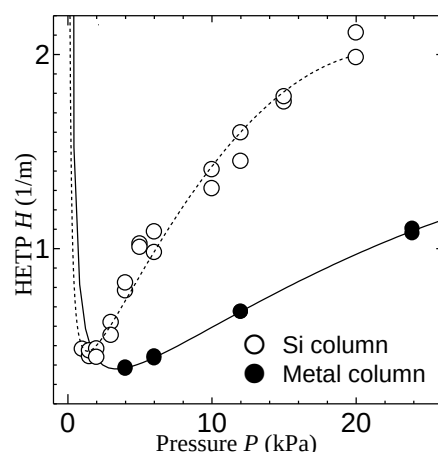


図7 オープンチューブ MEMS カラムの理論段相当高さ(HETP)の比較

このカラムとバルブ制御によりサンプリングループで自動的にガスを注入するガスサンプラを適用した SAW GC を図 8 に示す^{7,9,11)}。自動化が達成されただけでなく注入量の再現性も改善された。図 9(a)はボール SAW GC にポリジメチルシロキサン感応膜のセンサを用いて天然ガス成分(C5:ペンタン, C6:ヘキサン, C7:ヘプタン, C8:オクタン)と VOC (トルエン)を各 3000ppm 混合したガスを分析した結果、図 9(b)は親水化 LGS センサを用いて極性匂いガス(ブタノール 30ppm, ペンタノール 25ppm)を混合したガスを分析した結果である。いずれの場合にも室温で各ガスを分離・検出することに成功した。ここでクロマトグラムのピークが重なった場合でも分離して定量化できる測定法を考案し、有効性を実証した。またステンレス管に充填した吸着剤によりガスを捕集し、通電加熱

により脱着する濃縮機を試作して VOC 標準ガスの 1000 倍程度の濃縮に成功した^{7,9,11)}。最終年度にはこれらの要素技術を総合して手のひらサイズのガスクロの試作機を作製して応用分野を模擬したテストによりその実用性を実証する。

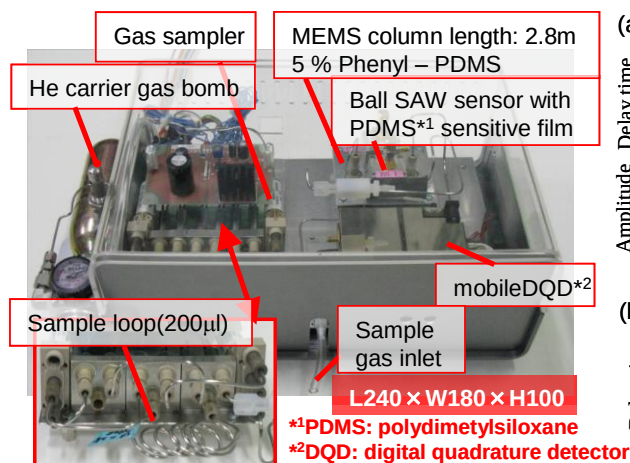


図 8 ガスサンプラを適用したボール SAW GC

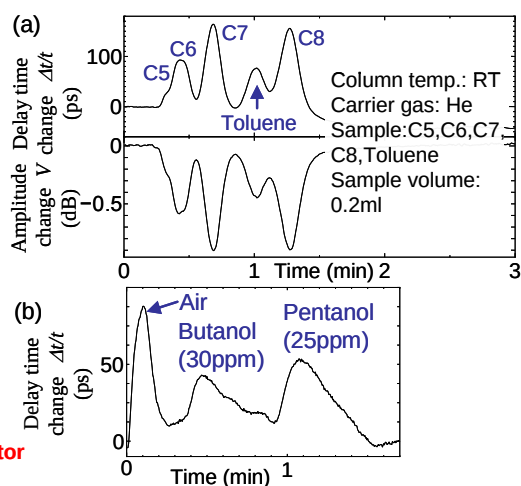


図 9 ボール SAW GC のクロマトグラム
(a)高級炭化水素・VOC (b)極性ガス

(3)素子特性の向上

すだれ状電極(IDT)における SAW の散乱を抑制するために、アルミニウム電極のボール SAW 素子の作製と評価を行った。まず 150MHz 素子を作製するために、マスクレス露光機と RF マグネトロンスパッタリング製膜機を用いて、直径 3.3mm の LGS 球上にラインアンドスペース(LS)3.9・m の IDT を作製した。その結果、周回波に SAW の散乱に起因する寄生波が重畳せず、減衰が小さい(減衰係数 33dB/m, Q 値換算で 54000)素子が得られた。これは方位制御していない素子のトップデータである。さらに 400MHz 素子(IDT の LS は 1.5・m)の試作も行い周回波の発生を確認した。このように様々な設計のアルミニウム電極素子を作製できる環境が整った。最終年度には低減衰な素子作製プロセスの確立に加え、水晶素子、400MHz 素子、高調波素子等の作製を行いガスクロシステムに適用する。

[3]ボール SAW ガスクロシステムの評価

(1)実験室テスト

ボール SAW ガスクロ(ボール SAW GC)システム¹⁾の評価を行うために、図 10 のような室内環境模擬装置を試作した^{7,11)}。(a)500×500×2000mm の密閉容器において一端に液体試料(C7,C8)をしみこませたコットンを置き、他端にボール SAW GC を設置した。(b)はその写真である。ボール SAW GC は2で述べたガスサンプラにより図 9 のようなクロマトグラムを自動的に繰り返し測定する。(c)は約 30 分置きに測定された結果を 0.1dB ずつシフトしてプロットした結果である。拡散による各ガスの濃度の増加を記録することができた。最終年度には環境基準レベル(≦ppm)の濃度の VOC を用いてフィールドテストに近い環境を模擬し、高感度なセンサ、固定相を改良した極性ガス用メ

タル MEMS カラム、濃縮器等を組み合わせたボール SAW GC による連続測定を行い、定量分析法を適用してガス濃度の自動測定を実現する。

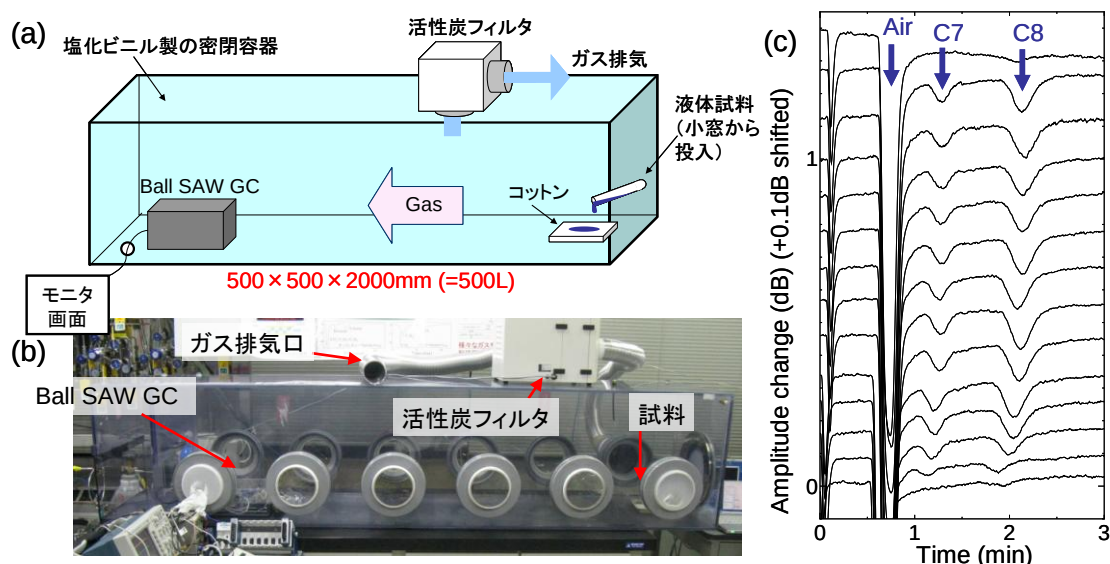


図 10 室内環境模擬装置(a)模式図(b)写真(c)連続測定したクロマトグラムの多重プロット

(2) フィールドテスト

H21 年度までに山武グループで構築した評価系において、H22 年度は市販の標準ガス等を用いて今年度開発した濃縮機構を搭載したボール SAW GC の VOC 検出能を評価した(性能の詳細は東北大グループの報告を参照の事)。

① 実験環境整備

加熱脱着装置(H21 年度導入)の基準装置化としての事前実験として、測定対象ガスの濃縮効果を確認した。脱離時加熱温度やガス流量、立ち上がり安定時間などのパラメータに対する捕集量と濃縮度を確認して、ガスクロシステムの性能評価への比較対照情報とした。

② 濃縮器を含めたガスクロシステムの基本性能確認

まずボール SAW GC と加熱脱着装置が同期して動作するように調整して、加熱脱着装置で濃縮した標準 VOC ガスをボール SAW GC に導入する構成で評価した。その結果、液体窒素での冷却効果による濃縮なく、複数成分を含む VOC 標準ガス(ppb オーダー)からある程度成分毎に分離して識別・定量できることを確認した。

続けて今年度開発した濃縮装置からボール SAW GC へ試料ガスを導入する構成についても同様に評価もおこなって、同 VOC 標準ガスを検出できることを確認した。

今年度の一連の評価実験において、環境中の ppb オーダーまでの VOC 定量化技術に目処を付けることができた。H23 年度には計画どおり、環境計測のフィールドテストを着手可能な状態である見通しを立てることができた。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Yutaro Yamamoto, Shingo Akao, Hiroki Nagai, Toshihiro Sakamoto, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, “Development of Multiple-Gas Analysis Method Using the Ball Surface Acoustic Wave Sensor”, Japanese Journal of Applied Physics, 49(7), 07HD14-1-5, 2010. (DOI: 10.1143/JJAP.49.07HD14)
2. Hiroki Nagai, Shohei Kawai, Osamu Ito, Toru Oizumi, Toshihiro Tsuji, Nobuo Takeda, Kazushi Yamanaka, “Possibility for sub-ppm hydrogen detection with the ball SAW sensor”, Proceedings of 20th International Congress on Acoustics (ICA 2010), vol. 20, 378-1-4, (2010)
3. Toshihiro Tsuji, Shohei Kawai, Hiroki Nagai, Toshihiro Sakamoto, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, “Ball SAW gas chromatograph for detection of mixed VOC and FC gases”, Proceedings of 20th International Congress on Acoustics (ICA 2010), vol. 20, 373-1-4, (2010)
4. 辻俊宏, 河合祥平, 永井弘樹, 坂本俊裕, 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教導, 山中一司, “ボール SAW センサによる VOC および燃料電池関連ガスの計測”, 日本音響学会 2010 年秋季研究発表会講演論文集, 1437-1438, (2010)
5. 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 辻俊宏, 坂本俊裕, 中曾教導, 山中一司, “ボール SAW ガスクロマトグラフのための金属カラムの開発”, 日本音響学会 2010 年秋季研究発表会講演論文集, 1439-1440, (2010)
6. 辻俊宏, 小峯和也, 永井弘樹, 坂本俊裕, 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教導, 山中一司, “軸外スピンコート法で成膜した感応膜を用いる球状弾性表面波センサによる極性化合物の測定”, 電子情報通信学会技術研究報告, US2010-55 巻, 39-44, (2010)
7. Toshihiro Sakamoto, Shingo Akao, Hiroki Nagai, Takamitsu Iwaya, Aya Yoshiho, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, “Development of ball SAW gas chromatograph with quantitative analysis of multiple hazard gases”, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 31, 185-186, 2010.
8. Takayuki Yanagisawa, Shingo Akao, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Omar Elmazria, Kazushi Yamanaka, “Pressure Characteristics of Leaky Loss and Velocity on Ball SAW Device”, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 31, 213-214, 2010.
9. Shingo Akao, Takamitsu Iwaya, Toshihiro Sakamoto, Hiroki Nagai, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, “Development and Evaluation of Metal MEMS Column for the Ball SAW Gas Chromatograph”, Proceedings of

Symposium on Ultrasonic Electronics, 31, 453-454, 2010.

10. 永井弘樹, 小峯和也, 吉野絢, 岩谷隆光, 坂本俊裕, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曽教尊, 山中一司, “ボール SAW センサによる極性ガスの高感度測定”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 講演論文集 (2011) 121-126
11. 坂本俊裕, 吉野絢, 岩谷隆光, 永井弘樹, 小峯和也, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曽教尊, 山中一司, “環境計測のためのボール SAW ガスクロマトグラフシステム”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 講演論文集 (2011) 127-128
12. Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Shingo Akao, Noritaka Nakaso, Yusuke Tsukahara, Yoshikazu Ohara, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, “Meandering collimated beam of surface acoustic waves on a trigonal crystal ball”, Applied Physics Letters 98, 123508, 2011 (DOI: 10.1063/1.3567517)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 8 件)