

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)：

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)

主たる共同研究者

中曽 教尊(凸版印刷株式会社総合研究所 部長代理)

竹田 宣生(ボールセミコンダクター株式会社 リーダー)(平成 18 年 10 月～21 年 3 月)

吹浦 健(株式会社山武技術開発本部 マネージャー)

3. 研究実施概要

環境計測やセキュリティの分野では多種類の危険ガスを検出する必要がある。そのためには、多数のセンサが必要だが、少数のセンサでこれを実現するのが望ましい。カラムの内壁に塗った固定相への保持時間の差を用いてガスを分離するガスクロマトグラフは、単一のセンサで多種類のガスを検出できる。しかし、これは大きく重いいため、携帯性が悪く現場での適用が困難で、容易に携帯出来る小型ガスクロマトグラフが要望されている。

このような状況の中、本研究グループは、弾性表面波(surface acoustic wave ; SAW)を用いた材料の物性計測と非破壊検査の研究を行ってきたが、軸受球の非破壊検査法の研究において新しい波動現象である球(ボール)の SAW の自然なコリメートビームを発見し、これに基づいてボール SAW センサを提案した。ボール SAW センサでは、SAW が球の大円に沿って細い平行ビームを自然に形成し、100 周以上も繰り返し周回するため、高周回数の波を選択的に検出してその遅延時間と振幅を測定すると、SAW の音速と減衰の変化を極めて高い精度で測定できる。この特長を活かして、燃料電池の安全性と効率運転に必要な水素ガスセンサを開発した結果、従来の SAW による水素ガスセンサの 100 倍の高感度化と、50 倍以上の高速化を達成できた。そこで、MEMS カラムで多種類のガスを分離し、ボール SAW センサで高感度に検出する携帯型ガスクロマトグラフを開発し、安全・安心な社会実現に貢献することを狙いとしてきた。

本研究ではまずボールセミコンダクターグループと東北大グループが動作周波数の向上など、ボール SAW 素子の高度化を図った。具体的には、400MHz 素子を作製するためにはラインアンドスペース 1.5 μ m の電極加工技術が必要であるため、感応膜作製時の取り扱いし易さを考慮して直径 3.3mm のランガサイト(LGS; langasite)球に素子を作製するためのプロセスの開発を行った。凸版印刷グループは東北大と共同して、ボール SAW センサの性能を十分に発揮し、携帯可能で小型高性能のガスクロマトグラフを実現してセンサネットワークを実現するために必要な信号入力・処理方法の検討、回路モジュールの開発、低損失結晶球の開発(方位制御加工)を行なった。東北大グループは、全機関をリードし、東北大や共同研究企業が有する微細加工技術を駆使して、感応膜の開発、カラム開発、ガスサンプラー、濃縮器、カラムを作製し、ボール SAW センサと組み合わせる携帯型ガスクロマトグラフ(GC; gas chromatograph)システム(ボール SAW ガスクロマトグラフ)を開発した。最後に山武グループは、実験室テストとフィールドテストによりボール SAW ガスクロシステムの評価を行なった。具体的には、実験環境整備、ガスクロシステムの基本性能確認等のフィールドテストの準備、テストに必要な環境を整備した上で、居住空間、作業空間等を想定したフィールドテストを実施し、評価を行った。

本研究の結果、(1)結晶球における弾性表面波の蛇行ルートの発見、(2)センサを通過したガスを再利用する室温動作ガスクロマトグラフの開発、およびこれに基づく(3)公的指針の基準濃度以下の多種類ガスの高感度検出という3つの顕著な成果を生み出すことに成功した。これにより手のひらサイズの携帯型ガスクロマトグラフの開発にめどを付け、その社会実装の可能性を検証した。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

東北大震災により、研究棟が危険建物となり、露光機や超音波映像装置のスキヤナも破壊されるなど、実験スペースと実験機器の半分を失った。それにもかかわらず、研究開始当初以降1年程度先行して着々と研究を進めたこと等により、大概当初の目標通りの成果が得られている点は、高く評価できる。その結果、独自に開発したボール SAW センサと、それを活用した小型軽量のガスクロマトグラフ開発を達成することができた。以下、研究項目毎に達成状況を概観する。

ボール SAW 素子の高度化:H18 年度は 400MHz 素子露光装置の設計を行い、H19 年度に東北大と共同で露光機を製作し、H20 年度に東北大の協力を得て 400MHz 素子の設計及び試作プロセス開発を行った。H21 年度からは東北大に移管して試作及びプロセス開発を行い素子特性向上を目指した。H18 年度に高調波素子の開発を行い、H19 年度に試作を行った。ついで素子の問題点及び改善点を探索し、H20 年度に再検討及び設計を行った。しかし、H23 年の東日本大震災により、露光機が損壊したため、高調波素子の開発は中断し、露光機の復旧と 400MHz 素子の開発に集中する方針とした。アルミ電極の素子は従来のクロム電極の素子よりも電極の音響インピーダンスが小さいために SAW の散乱も少なく素子の特性改善が見込まれる。H21・H22 年度に試作した 150MHz アルミ電極 LGS ボール SAW 素子では、素子特性の向上が達成された。

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:ボール SAW センサの性能を十分に発揮し、携帯可能で小型高性能のガスクロマトグラフを実現するために必要な回路モジュールと、低損失な結晶球ならびにそれを用いたボール SAW 素子の研究を行った。回路モジュールに関しては、H18 年度に信号入力と処理について開発方針を決定し、H19 年度に試作を開始した。まず、SAW の正確な位相計測と強度減衰を用いた計測が可能なメリットを生かす為に、励起用信号としてバースト信号を使用する方法を採用した。また、手のひらに載るガスクロシステム実現の為に、回路モジュールをディスクリート基板を用いて開発を行うか、LSI 化が必要かどうか研究効率の視点から見直しを行った。その結果、①幾つかの課題を解決できれば LSI 化をしなくとも小型化できる目処がたったこと、②使用する結晶球の電気機械結合定数の違いに柔軟に対応できる必要があること、③FPGA とクアドラチャ検波方式を採用すればディスクリート基板を使用する開発のほうが信号解析部分の改良に柔軟に対応できること、④ボール SAW デバイスの駆動周波数を研究の進展に合わせて柔軟に変更できる必要があること、⑤100dB 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検波部について LSI 化ではアイソレーション確保が容易でないことが明らかになったことから、ディスクリート基板を使用して回路モジュールの開発を行うことを決定した。同開発については、可変位相参照信号による位相検波方式とインパルス信号励起型励起方法に従って回路モジュールを製作し、さらなる低消費電力小型化を果たす事に成功した。また、携帯用途の使用に耐えるように環境変化に対して安定して計測できる必要から、測定結果に大きく影響を与える温度の補償方法について、異なる周波数で駆動計測することで、ボール SAW センサ表面の分子付着や感応膜変化のみを独立に計測する高調波素子用の回路モジュールを実現した。このことにより、周波数応答によるガス計測を行う(超音波スペクトロスコピー)技術の基盤を整えた。

低損失結晶球の開発はボール SAW デバイスの低損失化、周回数や SN 比の向上をもたらしガス分析精度向上に直結する重要課題である。特筆すべきは、研究開始後 H21 年度に、想定していなかった方位制御素子を周回する SAW の蛇行現象による伝搬状態を発見し、素子製作収率をほぼ 100%にする成果を挙げたことである。具体的には、SAW が従来考えられてきたように直線的な Z 軸シリンダー経路に沿って周回するのではなく、蛇行しながら周回しており、更に周回を重ねても同じ蛇行経路を安定して周回していることが発見された。同研究成果は、弾性学分野に驚きをもって受け止められた発見であり、高く評価する。

ガス分離系とガスクロシステムの開発:H18 年度は、東北大グループが予備実験として、アルコール、水蒸気、水素、窒素などの影響による SAW の高周回数における遅延時間と振幅を計測し、音速と減衰の変化を評価した。また、レーザー顕微鏡を導入してボール SAW センサの表面状態を観察し、SAW 伝搬特性への影響を調査した。さらに、キャピラリーカラムの設計に用いられている Golay 方程式を用いて、MEMS カラムの設計と加工法の検討を行った。ついで H19 年度～H21 年度に、凸版およびボール社グループの協力を得て、カラムを試作するとともに、ガス圧縮・駆動系を設計・試作し、感応膜の探索と物性評価を行って、試作機を開発した。感応膜の開発に関して、回転軸外にボール SAW センサを吸着させて成膜する軸外スピンコート法を開発し、紫外線

照射した圧電結晶板が極性 VOC の検出に有用であることを発見した点は、高く評価できる。カラムの開発に関しては、堅牢で低コストなメタル MEMS カラムの作製方法に目処が得られた。H21 年度以降は、カラムで分解されず 2 つのガスがクロマトグラム上で重なった場合、混合ガスでの SAW 音速の値から総量を推定し、SAW 減衰の計測値から、混合比を推定するなど、新しい原理の計測法を開発し検証するとともに、2 個のカラムとセンサを並列および直列に用いるガス直進法を開発し、多種類のガスを検知する試作機を開発した。

ボール SAW ガスクロシステムの評価：環境整備等の準備を経て、2 つの種類のフィールドテストを実施した。まず居住空間を想定した ppb オーダーの濃度（以下「居住空間濃度」と表記）の VOC を測定した。その結果、ボール SAW ガスクロマトグラフと濃縮器により厚生労働省が室内濃度の指針値を定めた 14 種類の VOC の中からノナナール、パラジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン(6 種類)について、指針値以下の濃度のガスを濃縮器で濃縮して分離計測できることを実証した。次に、日本産業衛生学会の勧告する許容濃度を想定した作業空間のフィールドテストを行なった。その結果、日本産業衛生学会が許容濃度を定めた VOC の中から 10 種類について濃縮器を用いずにモニタリングができることを実証した。

成果発表に関しても、応用物理分野で世界最高の学術誌などへの 48 件の原著論文発表、文部科学大臣表彰、山崎貞一賞、国際会議の最優秀論文賞受賞など受賞数 8 件の実績があり、内容・数共に優れている。また特許に関する綿密な対策も高く評価できる。同研究グループは、基礎研究の成果を社会に役立てるには知的財産化が必要であるという考えのもと、研究参加企業と、積極的に特許の共同出願を行なった(国内 12 件、海外 1 件)。更には CREST 開始前に出願した特許も含め、期間中に国内 14 件、海外 10 件の特許を成立させ、ボール SAW 素子に関する我が国の知的財産権を世界的に確立した。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

技術的に非常に優れたガスクロマトグラフであるため、製品化されれば、小型軽量かつ高性能で競争力のある製品になると期待できる。センサ、電子回路等、応用の各ポイントで成果が蓄積されており、更なる展開が期待できる。具体的には、以下の点が期待される。

ボール SAW 素子の高度化に関する研究においては、アルミ電極 150MHz 素子をボール SAW ガスクロマトグラフに実装することでシステムの更なる高感度化が見込まれる。不幸にも東日本大震災により 5 年かけて構築したプロセス機器に甚大な被害が生じたため、400MHz 素子のプロセス確立や 150MHz を基本波とした高調波素子の作製には機器の復旧まで時間がかかるが、作製を再開できるようになれば励振機器やインピーダンス整合回路を最適化して真の性能を検証できる。高周波数かつ低減衰なボール SAW センサは従来にない高性能なガスセンサを実現でき社会の安全と安心に貢献できる。また 5:1 縮小マスクレス露光は電極設計の自由度が高く、多品種少量の市場を開拓するためのミニマルファブの概念を実現するのに有用な技術である。

また、本研究で開発した方位制御素子とそれを駆動して解析する回路モジュールは、既にデジタル信号による指示にもとづいた使用が可能になっていることから、ガスクロマトグラフの検出部として実用化が可能である。素子出力の強度と位相を計測できる点に加えて、周波数依存性の計測が可能になったことは、音波物性学分野の知見を介して性能の質的な飛躍をガスクロマトグラフ計測に与えると考えている。また、アナログ回路とデジタル回路を組み合わせたハイブリッド IC として量産化すれば、飛躍的な低コスト小型化が可能であり、家庭でのガス分析技術応用製品の展開に道を拓く。安全安心、高齢化など、特に目に見えないガスの監視ツールとして本技術が求められる分野は広い。

更に、結晶球の表面を弾性表面波(SAW)が蛇行しながら伝搬する現象を発見した研究成果に関しては、産業化におけるメリットは大きく、本研究で性能向上だけでなく素子製作プロセスの最大の収率課題が解決することで、初めて社会実装可能なデバイスになったと言える。

4-3. 総合的評価

研究最終年度に、東北大震災により機器の甚大な被害が発生したにもかかわらず、当初の目標を達成し、十分な研究成果が得られている。ボールセンサの発想からスタートし、カラム等、世界初の要素技術を用いて、一貫した執念によって小型軽量の端末型ガスクロマトグラフの実用モデルを構築した点は、高く評価される。今後、実用化の段階にまで到達するには、まだマーケット分析、量産性等課題が残されているが、更なる展開が期待

できる。