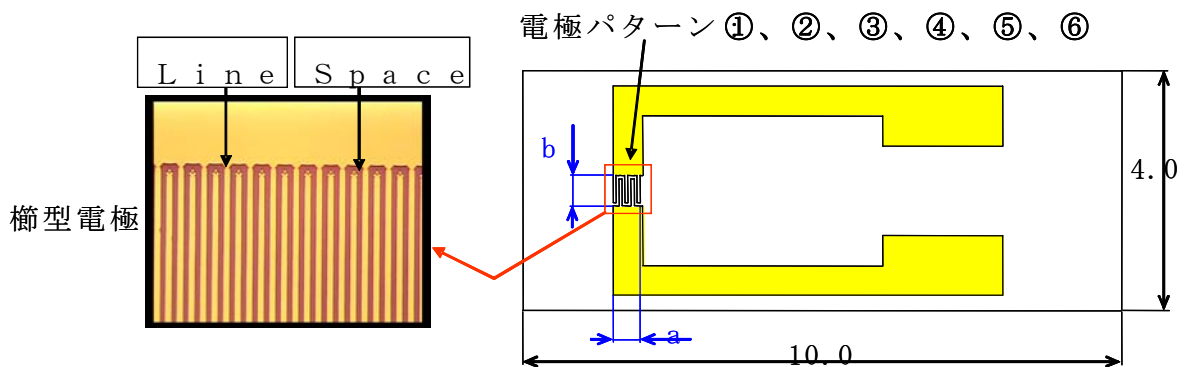


2. 1. 4 (2) デバイス化の研究開発 (2)

アレイ化素子用基板の研究開発

センサ素子アレイ化技術の概略

アレイ化素子用基板の研究開発において、産業技術総合研究所が実施する芳香族系揮発性有機化合物用の個別計測用素子の高感度化のために、電極パターンの設計及び、基板の作製を行い、芳香族系揮発性有機化合物用の個別計測用素子を作製する産業技術総合研究所（再委託先：立命館大学）に供した。この電極パターンにおける対向電極間距離がセンサ素子の感度に大きく影響することがこれまでの知見でわかっている。そこで我々はセンサ素子の感度と対向電極間距離及び、電極面積との影響を調べるため、図Ⅲ-2-1-4-20 に示す形状で表Ⅲ-2-1-4-3 に示す6種類の楕形電極パターンを設計した。電極パターン No. ①②③④の比較でセンサ素子感度と対向電極間距離との関係が把握でき、また②と⑤の比較及び、③と⑥の比較ではセンサ素子感度と電極面積との関係が把握できる。



図Ⅲ-2-1-4-20 電極パターンの形状

電極 パターンNo.	①	②	③	④	⑤	⑥
Line/Space (μm)	5/5	3/3	2/2	1/1	3/3	2/2
電極本数	50	50	50	50	82	124
電極面積 $a \times b$ (mm^2)	0.5×0.5	0.3×0.5	0.2×0.5	0.1×0.5	0.5×0.5	0.5×0.5

表Ⅲ-2-1-4-3 電極パターンの種類

Line：対向電極線の幅、Space：対向電極間距離

アレイ化素子用基板にはシリコン基板を使用した図Ⅲ-2-1-4-21 にその概略断面図を示す。厚み 0.525mm のシリコンウエハーに厚み 500nm の熱酸化膜(SiO_2)を形成し、その上にスパッタ法を用いて Ti を 30nm、次いで Au を 200nm の厚み

で薄膜形成した。電極パターンの形成には Au、Ti 薄膜をエッチングすることによりパターン形成する通常のリソ法を用いた。

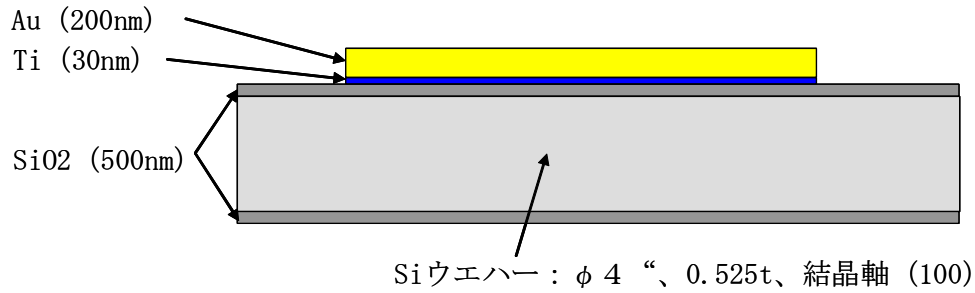


図 III-2-1-4-21. 概略断面図

また次いでこの基板にヒーターを内蔵するためのプロセス設計を行った。図 III-2-1-4-22 にその概略図を示す。またこのプロセスで使用する SiO2 膜形成用のプラズマ CVD 装置についてはこれについては新規設備導入を行ったため成膜速度、膜厚均一性等の基本成膜データを蓄積した。

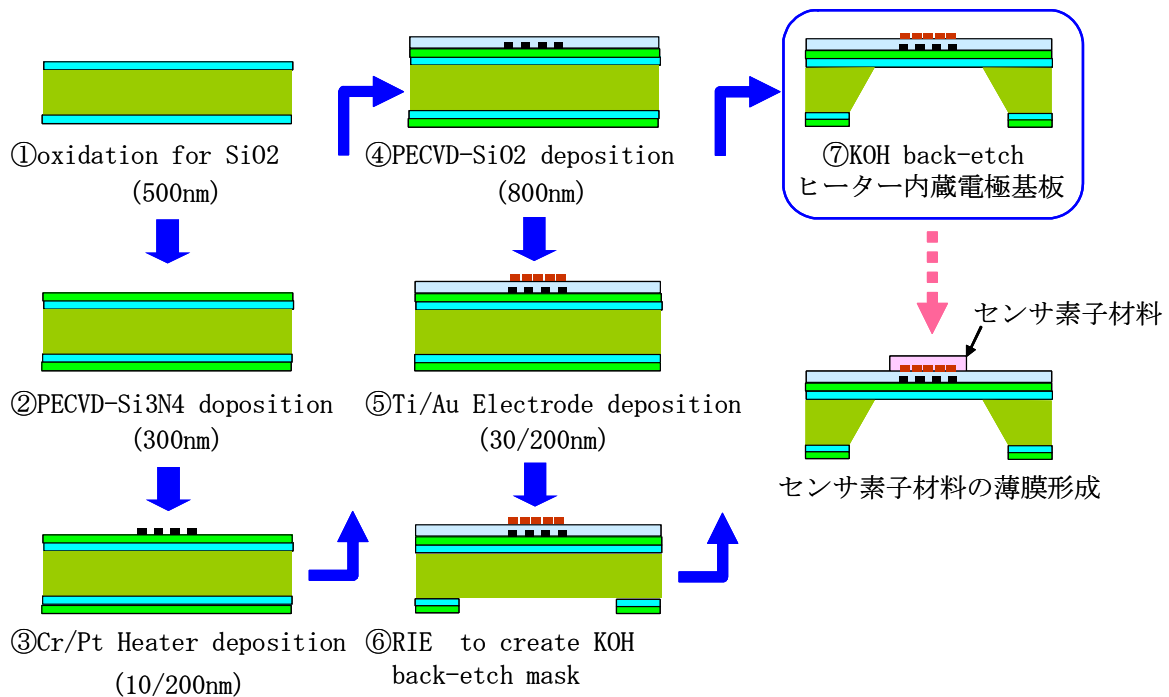


図 III-2-1-4-22. ヒーター内蔵基板作製プロセス

センサ素子のアレイ化詳細

センサ素子のアレイ化において次の 2 点の検討を実施した。

1. センサ素子作製プロセスの検討

有機無機ハイブリッド材料によるホルムアルデヒド計測用センサ素子について、デバイス化に向けた素子作製プロセスの課題を調査し、課題であった有機無機ハイブリッド粒子の基板への密着性の向上の検討を実施した。

2. チップ実装法によるアレイ化技術に関してその実装プロセス、使用材料等

の設計センサ素子をチップ実装法によりアレイ化する場合のプロセスを考案し、そのプロセス上で想定される課題を抽出し、課題を克服しうるプロセス条件及び使用材料の選定を行った。

以下上記2点の検討の詳細を記述する。

センサ素子作製プロセスの検討

【課題調査】

有機無機ハイブリッドによるホルムアルデヒド計測用センサ素子をデバイス化するためには、素子作製プロセスを踏まえたデバイス設計が必要となる。そこでまず有機無機ハイブリッドセンサ素子の作製プロセスを調査し、デバイス化への課題を抽出する。今回は有機物としてポリアニリン (PANI) をハイブリッドしたセンサ素子のプロセスを検討した。以下に作製プロセスを示した。プロセスの模式図を図Ⅲ-2-1-4-23に示した。

(PANI)_xMoO₃ 薄膜の作製

電極基板の作製

- ・ LaAlO₃ (LAO) コート用溶液の調製：La₂O₃ コート剤、Al₂O₃ コート剤を混合。
- ・ CeO₂ コート用溶液の調製：CeO₂ コート剤をキシレンにて希釈。
- ・ 2 cm 四方の SiO₂/Si 基板にコート用溶液をスピコート、乾燥、焼成を経て LAO、CeO₂ バッファ層を作製。
- ・ 基板を 1 cm 四方にカット。
- ・ スパッタとフォトリソにより楕形電極 (Au) を作製 (ライン/スペース = 20 μm/20 μm)。

MoO₃ 薄膜形成

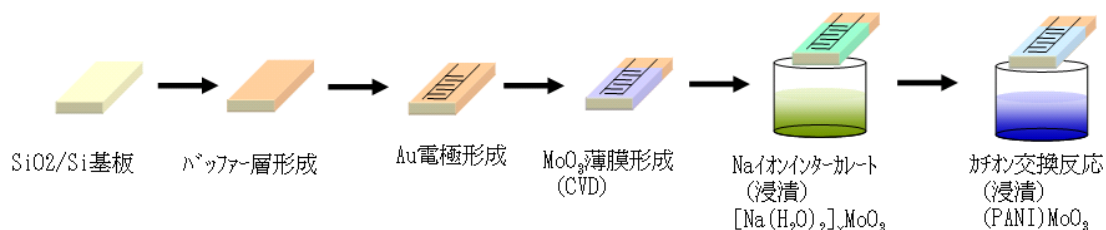
- ・ CVD 法で MoO₃ 膜を作製。(ソース: Mo(CO)₆、ソース温度: 40 °C、基板温度: 500 °C、真空度: 0.98~1.00 Torr、成膜時間: 15 min、キャリアガス: O₂, 50 mL/min)

Naイオンのインターカレーション

- ・ モリブデン酸二ナトリウム二水和物 (Na₂MoO₄·2H₂O) 6 g, 次亜硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₄) 0.4 g, 蒸留水 15 ml の溶液に浸漬。
- ・ 蒸留水による洗浄、乾燥。

PANIをインターカレーション

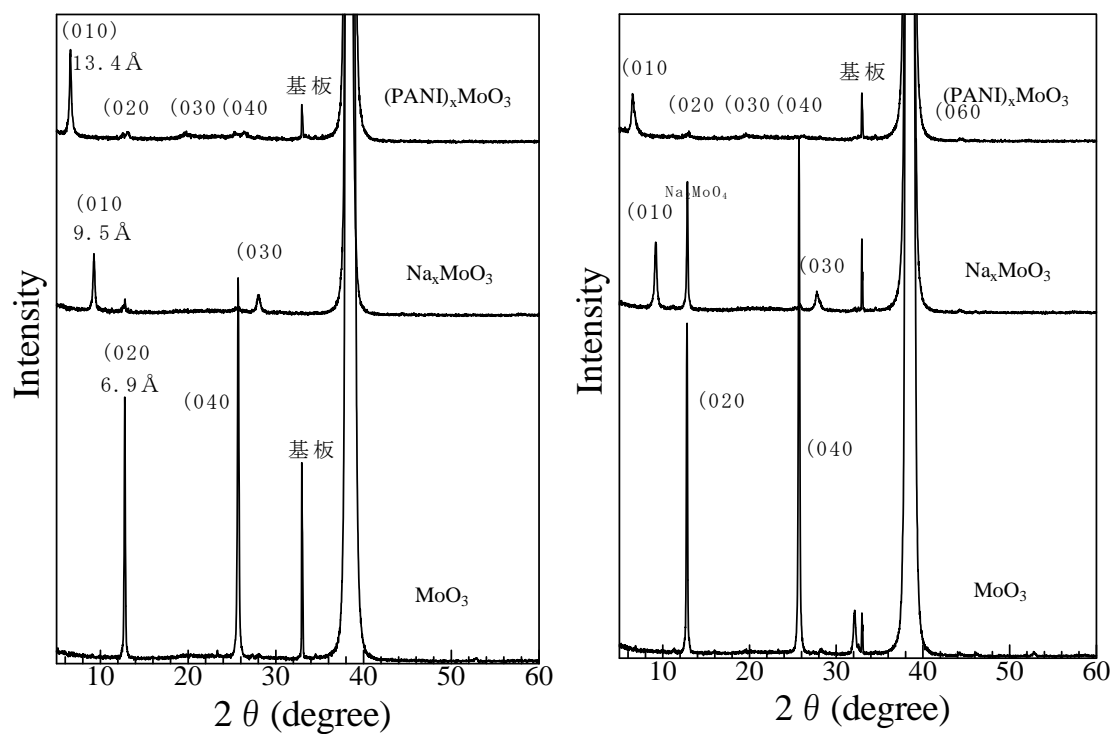
- ・ 蒸留水 15 ml にアニリン 1.5 ml (16.5 mmol), 濃塩酸 1.5 ml を添加。
- ・ 均一になるまで攪拌。
- ・ 過硫酸アンモニウム ((NH₄)₂S₂O₈) 0.05 g (0.22mmol) を重合開始剤として加え、攪拌。
- ・ [Na(H₂O)₂]_xMoO₃ 薄膜を浸漬。蒸留水による洗浄、乾燥。



図Ⅲ-2-1-4-23 (PANI)MoO₃ センサ素子作製プロセス

製膜状態の確認

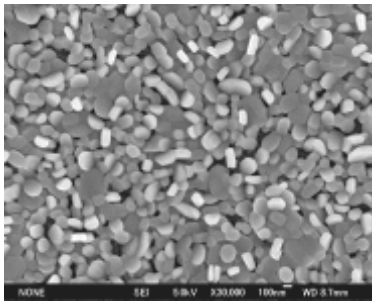
作製した MoO_3 薄膜、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]_x\text{MoO}_3$ 薄膜、 $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ 薄膜の XRD 測定結果を図 III-2-1-4-24 に及び SEM 画像を図 3-2-1-4-25 にそれぞれ示した。



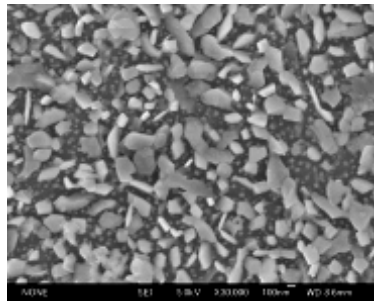
バッファー層 : LAO

バッファー層 : CeO_2

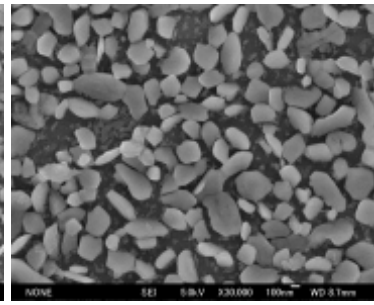
図 III-2-1-4-24 XRD 測定結果



MoO₃ 形成後



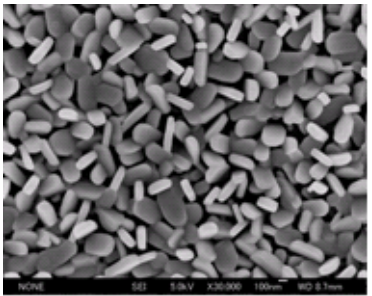
Na イオンインターカレート後



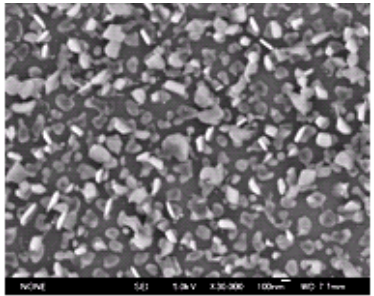
カチオン交換

後

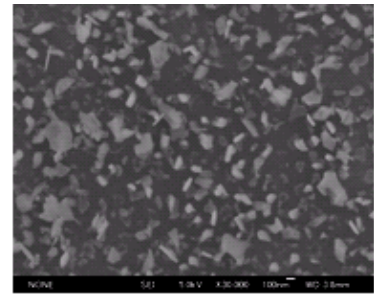
バッファー層 : LAO



MoO₃ 形成後



Na イオンインターカレート後



カチオン交換後

バッファー層 : CeO₂

図 III-2-1-4-25 SEM 観察結果 (×30000 倍)

- いずれのバッファー層を用いた場合でも XRD では Na インターカレーション、カチオン交換により層間距離の拡大が観察された。これは Na イオンや PANI が MoO₃ 層間にインターカレーションされたためとみられることから、最終的に (PANI)_xMoO₃ が合成されたと考えられる。
- SEM によると MoO₃ 粒子は平板状の粒子が、若干方向の揃っていないものもみられるが、平板を上面にして並んでいる様子が確認された (配向性)。
- 回折強度は Na インターカレーションにより低下した。これは SEM から観察される粒子の剥がれ落ちによるものであると考えられる。すなわち MoO₃ ハイブリッドと基板との接着力が弱いため、インターカレーション後の水の洗浄などで粒子が剥離してしまうことに起因している可能性が高い。

以上から有機無機ハイブリッドセンサ素子の作製プロセス上の課題として、有機無機ハイブリッド粒子と基板の密着性を強める必要があることがわかった。

【対策】 MoO₃ 粒子と基板（バッファ層）の密着性向上の検討

MoO₃ 粒子と基板の密着力を向上させるため基板側の界面であるバッファ層と MoO₃ 粒子の接着を強化する必要がある。バッファ層はシリコン基板と MoO₃ 粒子層の間の層であり、シリコン基板上に MoO₃ 粒子を成長させるために形成される層である。

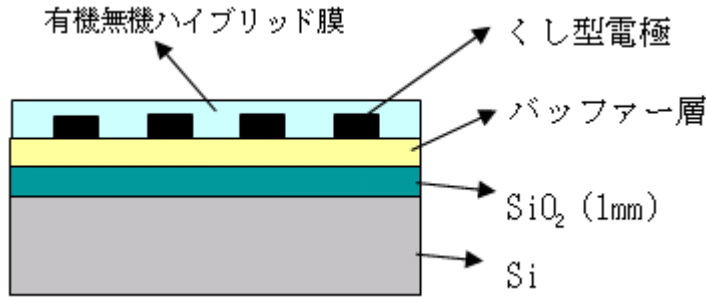


図 III-2-1-4-26 有機無機ハイブリッドセンサ素子の模式断面図

バッファ層の材料としては MoO₃ と格子定数が近い LaAlO₃ (LAO) や CeO₂ を用いることが望ましいと考えられる（格子定数 → MoO₃: a=0.3962nm, c=0.3697nm, Ave.=0.3830nm, LAO: a=0.3821nm, CeO₂: a/√2=0.3827）。従ってバッファ層と MoO₃ それぞれの結晶性を高くすることで層間の接着が強化されると考えられる。そこで以下の対策を実施した。

対策 1： MoO₃ の加熱処理による密着性向上の検討

CVDにより MoO₃ を形成した後に加熱処理を実施し、MoO₃ 粒子の変化を観察した。このサンプルの XRD 結果を図 III-2-1-4-27 に、SEM 画像を図 III-2-1-4-9 に示した。

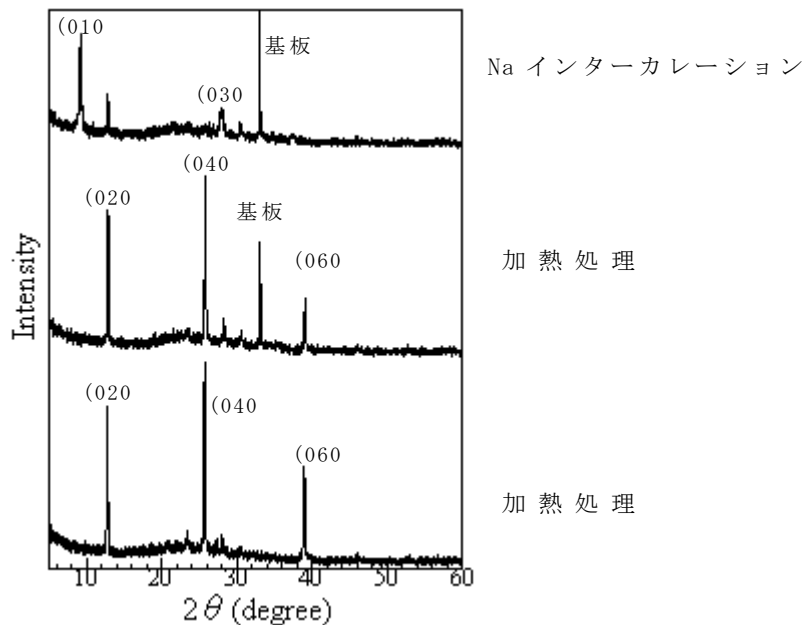
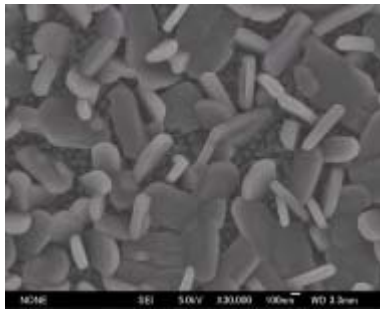
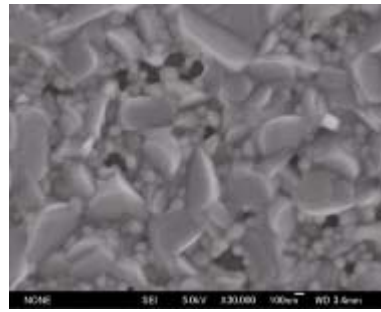


図 III-2-1-4-27 XRD 測定結果



加熱処理前



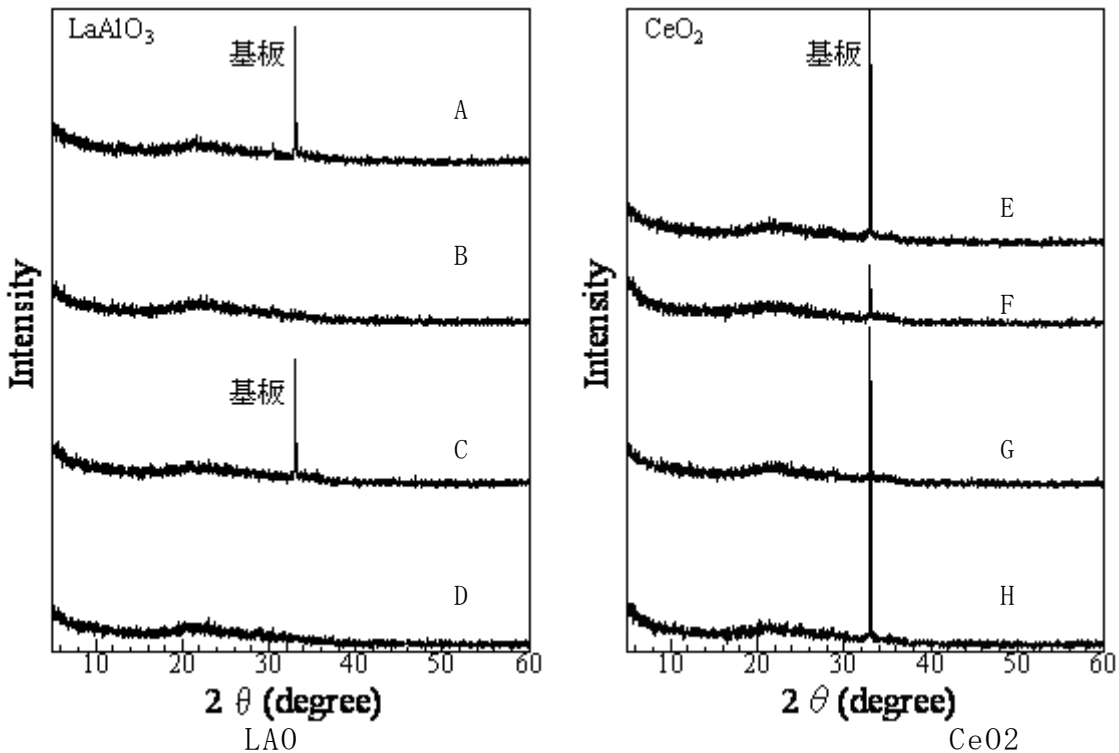
加熱処理後

図Ⅲ-2-1-4-28 SEM 観察結果 (×30000倍)

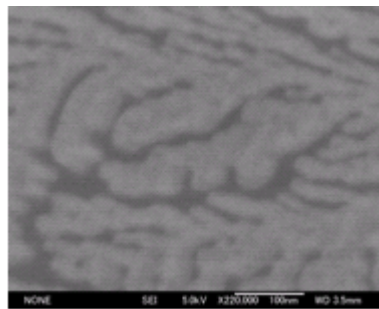
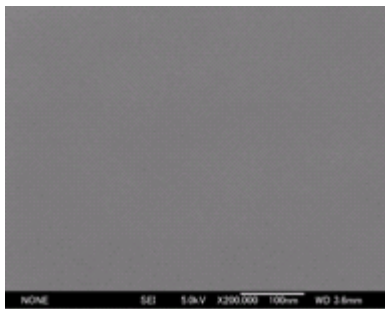
・図Ⅲ-2-1-4-27、図Ⅲ-2-1-4-28 から CVD により形成された MoO_3 粒子が加熱によっても結晶相は変化せずに、小粒子の成長により粒子間が接合していく様子が確認された。また加熱処理後のインターカレーション反応も可能であることがわかった。

対策 2：バッファー層形成条件の最適化

バッファー層の形成条件の検討を実施した。LAO や CeO_2 の前駆体溶液をスピスコートした基板を焼成した。焼成温度や焼成時間により条件分けを行った。サンプルの XRD 測定結果を図 3-2-1-4-29 に、SEM 画像を図 3-2-1-4-30 に示し、評価を実施した。



図Ⅲ-2-1-4-29 バッファー層の XRD 測定結果



ムラのない部分（ほとんどの部分）

付着物によりムラが生じた部分

図Ⅲ-2-1-4-30 バッファ層の SEM 画像（×200000倍、条件D）

- ・ 図Ⅲ-2-1-4-29 に示すように XRD では全てのサンプルにおいてバッファ層の結晶層に起因するピークは確認されなかった（ 33° 付近は基板のピークである）。バッファ層の結晶層が観測されない理由としては、バッファ層が薄いため通常の XRD では X 線がバッファ層を透過してしまい結晶性を評価できていないためと考えられる。
- ・ 33° 付近の基板のピークの大きさが条件によって異なるのは、ゴミ等の付着物によりバッファ層にムラが生じ、局所的に露出した基板表面がランダムに検出されているためと考えられる。
- ・ 図Ⅲ-2-1-4-30 の SEM 観察では基板上の付着物やスピコートに起因すると思われる局所的なバッファ層のムラが見られたが、全体としてはその条件においても SEM レベルの観察では平滑な状態であることが確認された。尚、図Ⅲ-2-1-4-30 のバッファ層形成条件は図Ⅲ-2-1-4-29 中の D であるが、他の条件においても SEM 画像は同様の結果であった。
- ・ 図Ⅲ-2-1-4-30 の局所的なバッファ層のムラを観察すると $10\sim 30\text{nm}$ の粒子が観察された。層の平滑な部分の粒子も同様の粒子により形成されていると考えられる。

以上からバッファ層を形成した表面を XRD や SEM で測定する方法では、どのバッファ層形成条件が最適条件かを評価することが難しいことがわかった。そこで次にバッファ層の上に MoO_3 を CVD により形成し、そのときの MoO_3 の生成状態と、 MoO_3 に Na をインターカレーションしたときのハイブリッド粒子の剥がれ落ちの状態を観察することにより評価を実施した。

図Ⅲ-2-1-4-31 にバッファ層（LAO）形成条件毎の MoO_3 の生成状態と、 MoO_3 に Na をインターカレーションした後の状態の SEM 画像（×5000 倍）を、図Ⅲ-2-1-4-32 に同じく SEM 画像（×30000 倍）を示した。図Ⅲ-2-1-4-33 にバッファ層（ CeO_2 ）形成条件毎の MoO_3 の生成状態と、 MoO_3 に Na をインターカレーションした後の状態の SEM 画像（×5000 倍）を、図Ⅲ-2-1-4-34 に同じく SEM 画像（×30000 倍）を示した。

MoO₃ 形成後

Na インターカレート後

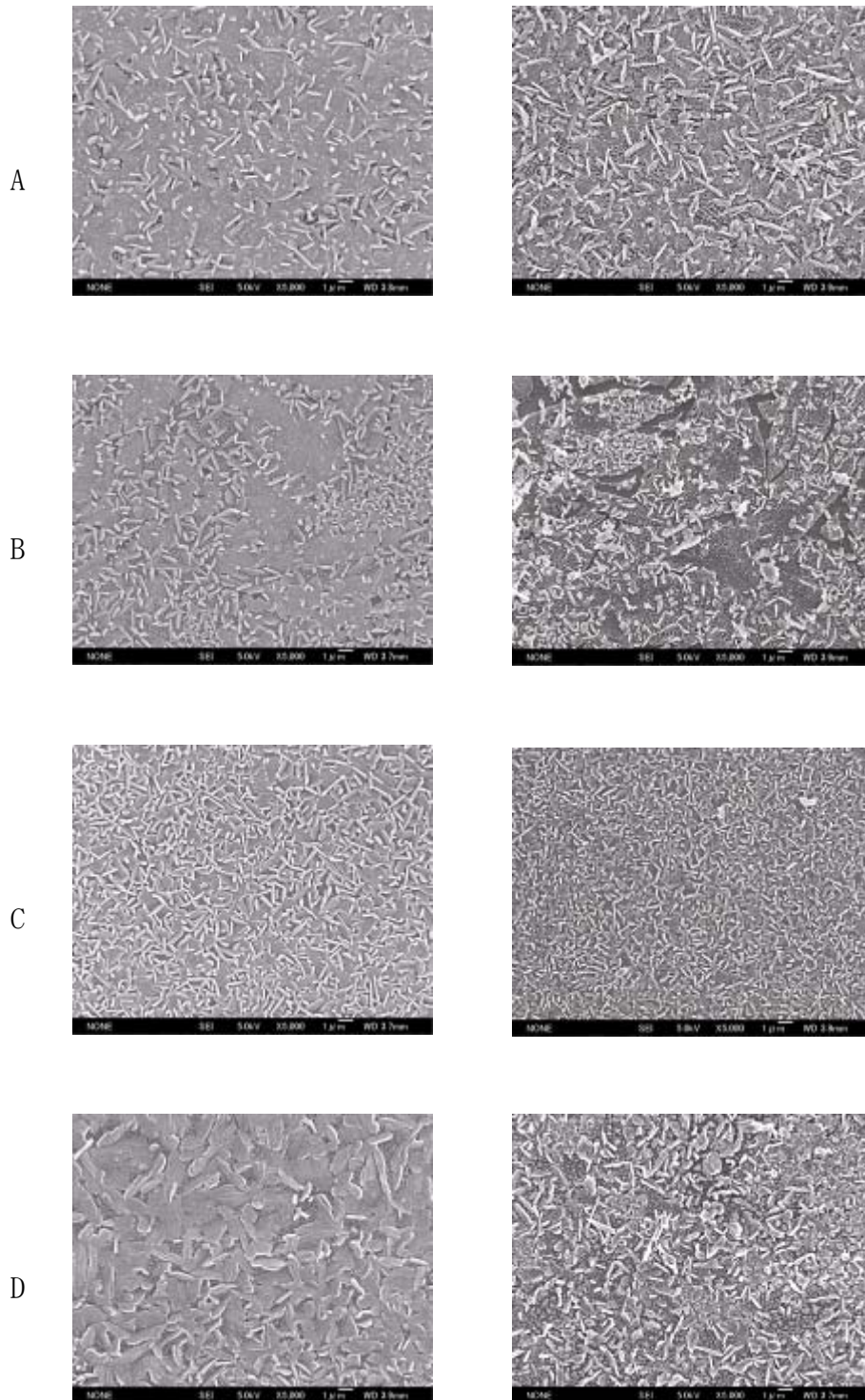


図 III-2-1-4-31 MoO₃ の生成状態と Na をインターカレート後の状態の SEM 画像
(×5000 倍)
(LAO)

MoO₃ 形成後

Na インターカレート後

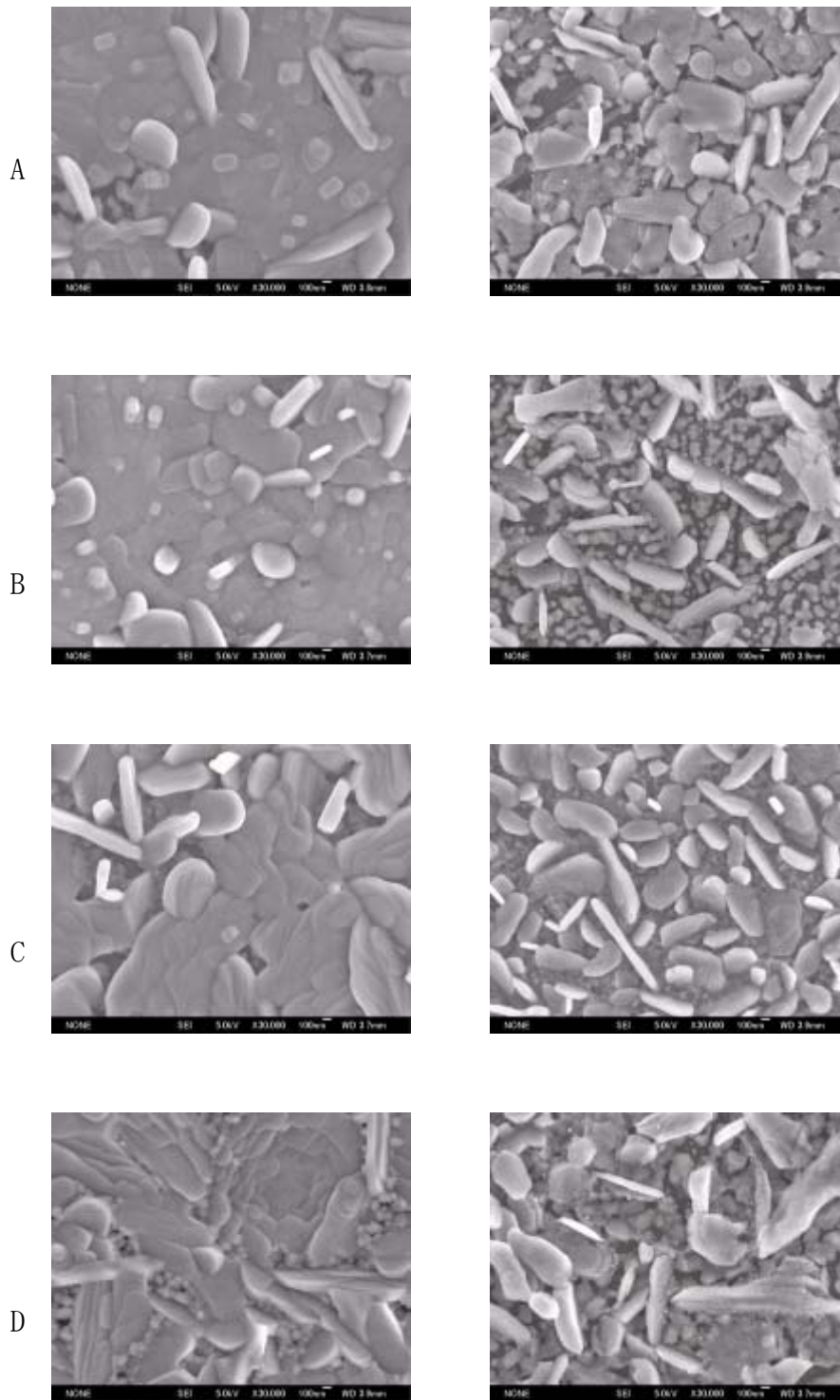
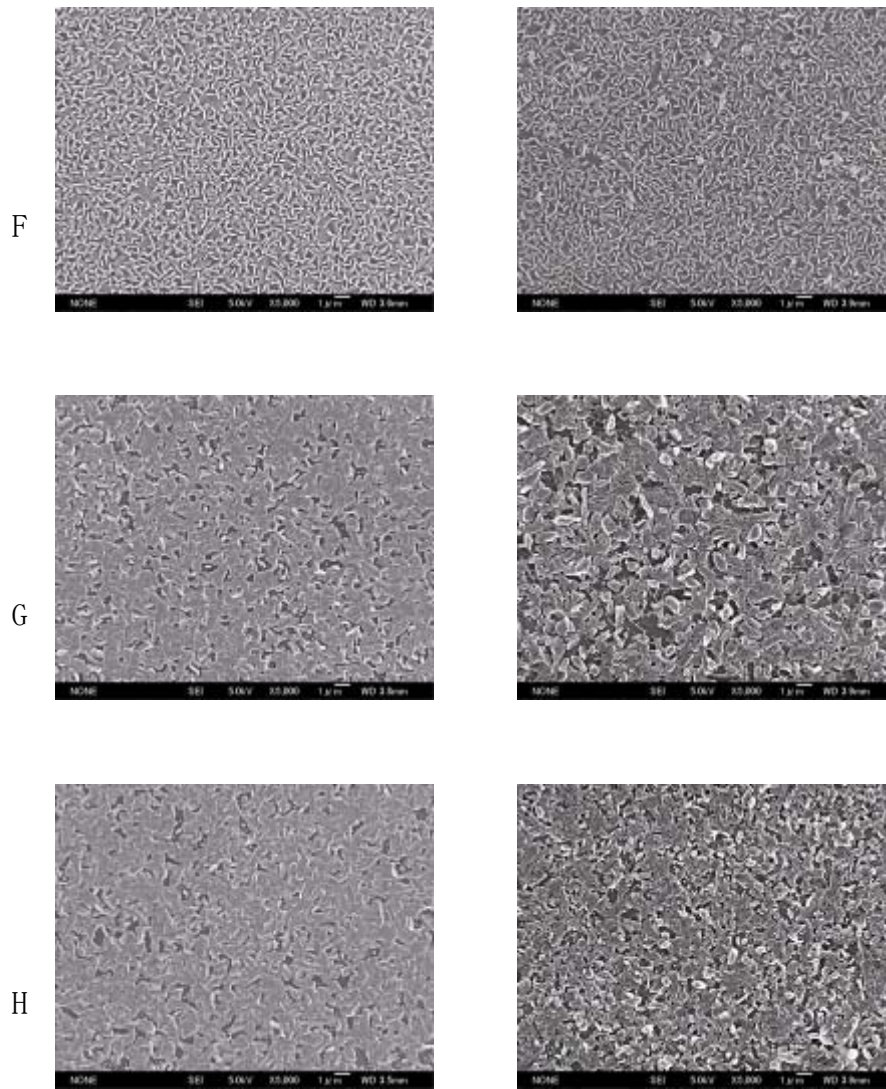


図 III-2-1-4-32 MoO₃ の生成状態と Na をインターカレート後の状態の SEM 画像
(×30000 倍)
(LAO)

MoO₃ 形成後

Na インターカレート後



図Ⅲ-2-1-4-33 MoO₃ の生成状態と Na をインターカレート後の状態の SEM 画像
(×5000 倍)

(CeO₂)

MoO₃ 形成後

Na インターカレート後

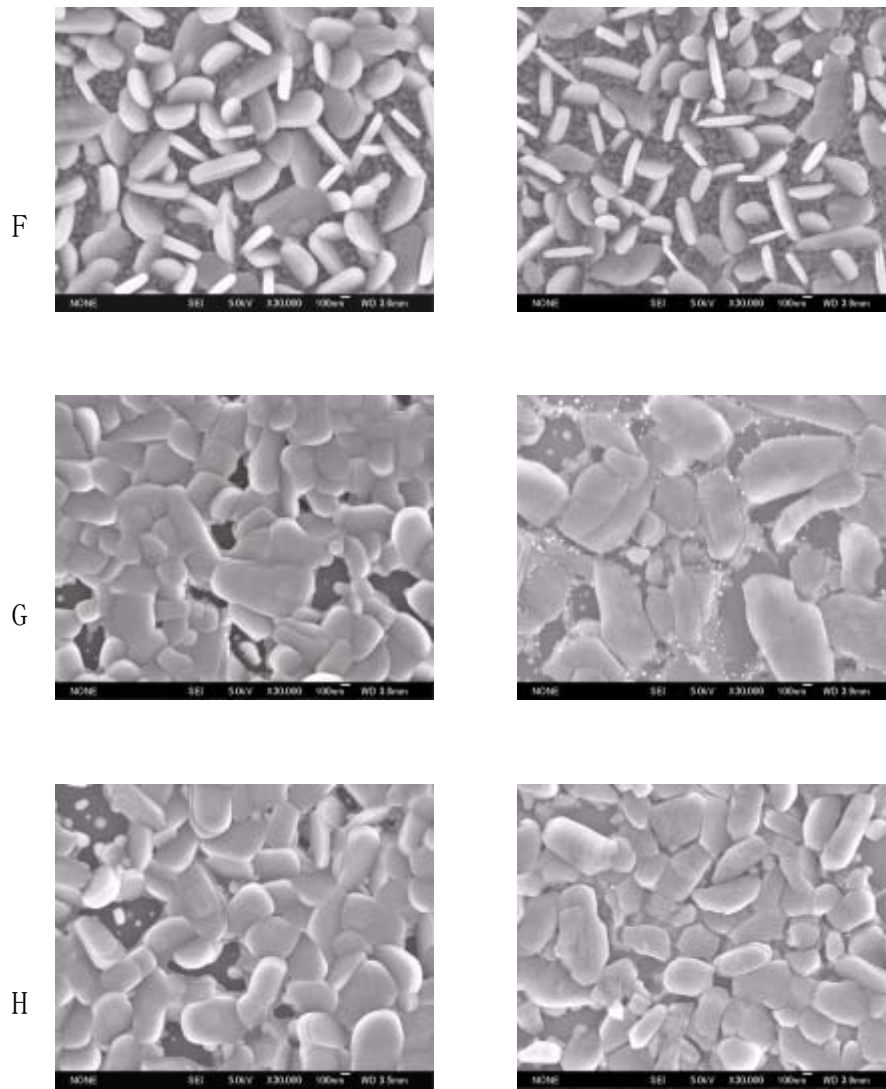


図 III-2-1-4-34 MoO₃ の生成状態と Na をインターカレート後の状態の SEM 画像
(×30000 倍)
(CeO₂)

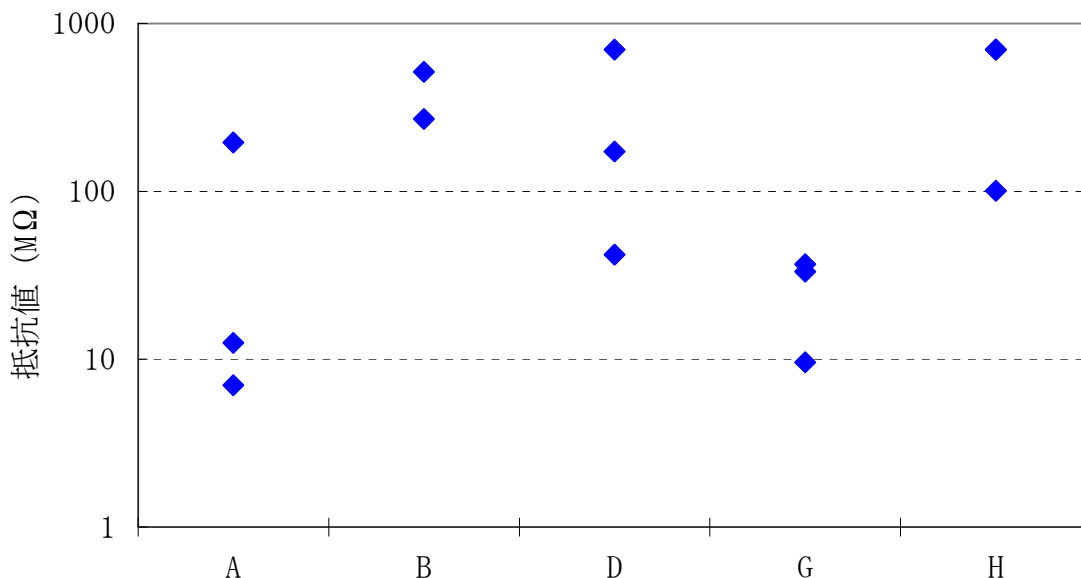
図Ⅲ-2-1-4-31～図Ⅲ-2-1-4-34 からバッファー層形成条件によって MoO_3 形成後や Na インターカレーション後の粒子のモルフォロジーが異なる様子が観察された。 MoO_3 が緻密に形成されている条件では MoO_3 粒子の成長により粒子同士が接合しておりインターカレーション後の剥がれ落ちも少なくなっている様子が確認された。

SEM 観察結果からハイブリッド粒子と基板の密着が良い条件、すなわち Na インターカレーション後の粒子の剥がれ落ちが少ない条件を絞り込み、LAO では A, D、 CeO_2 では G, H を選定した。

次にさらなる条件の絞り込みとして、実際に絞り込んだ条件で有機無機ハイブリッドセンサ素子を作製し、その櫛型電極間の抵抗値を測定することで、低抵抗⇔導電経路多⇔粒子残存多⇔密着性良とみなすことで、密着力の定量的な評価を実施した。電極間隔はライン/スペース=20 μm /20 μm で作製した。有機物はポリアニリンをインターカレートした。(有機無機ハイブリッドセンサ素子作製プロセスは【課題調査】の $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ 作製プロセスと同様である)

図Ⅲ-2-1-4-35 に各バッファー層形成条件における室温での有機無機ハイブリッドセンサ素子の抵抗値を示した(各 N=3)。図Ⅲ-2-1-4-35 から LAO では A、 CeO_2 では G が低抵抗であることがわかった。従ってこれらの条件が最も粒子の剥がれ落ちが少ないものと考えられる。

しかしながら抵抗値のばらつきが大きい。これは CVD による MoO_3 製膜がばらついているためと推測される。産総研に H17 年度に導入された新 CVD 装置によって MoO_3 製膜条件が確立されれば抵抗値のばらつきは小さくなるものと思われる。

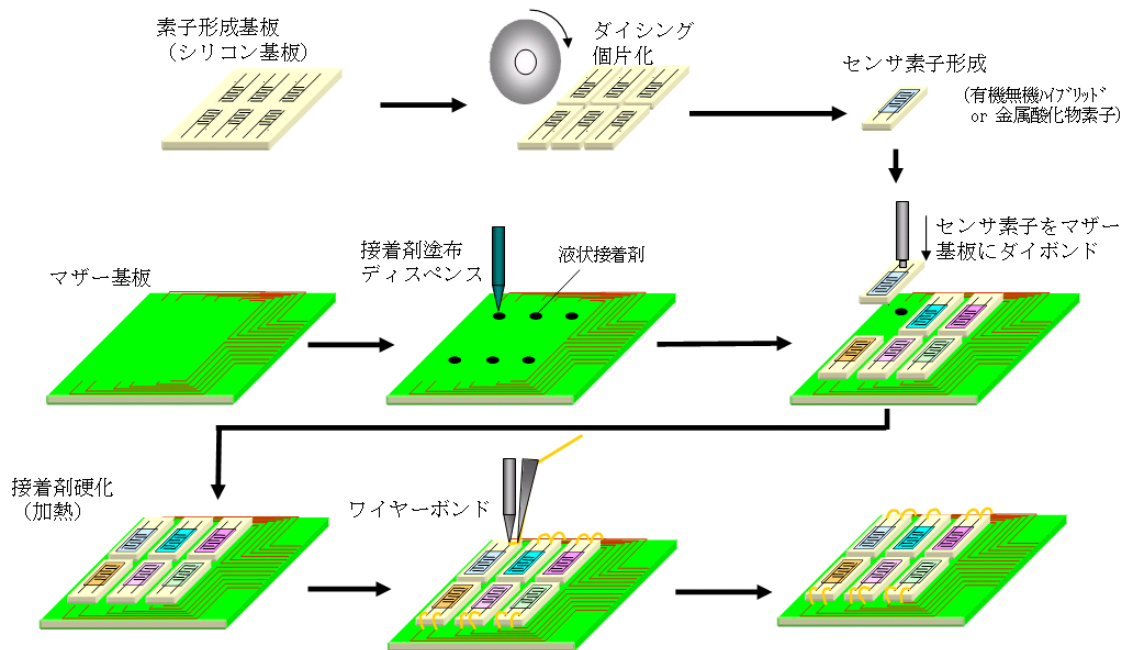


図Ⅲ-2-1-4-35 各バッファー層形成条件における有機無機ハイブリッドセンサ素子の抵抗値 (室温)

チップ実装法によるアレイ化技術に関してその実装プロセス、使用材料等の設計

【チップ実装法のプロセス及び課題の抽出】

本プロジェクトのVOCセンサは、ガス選択性を与えるために複数の異なるセンサ素子を集積化しパッケージングする必要がある。チップ実装法は複数のセンサ素子を回路を形成したマザー基板に実装するアレイ化手法である。図Ⅲ-2-1-4-36にチップ実装法のプロセスを示した。



図Ⅲ-2-1-4-36 チップ実装法プロセス

チップ実装法はセンサ素子を個片化（チップ化）しマザー基板上に異なるセンサ素子を実装していく。センサ素子の実装方法は素子の機能面（薄膜部）を外気やサンプルガスに接触しやすくするためフェイスアップのワイヤーボンドが簡便でかつ適した方法と思われる。ただしセンサ素子内に貫通電極を設けたり、素子構造によってはフリップチップ実装も考えられる。いずれにしてもセンサ素子とマザー基板を接着する工程とセンサ素子をマザー基板と接着させるための接着剤が必要となる。

このプロセスで想定される課題は

課題1 接着剤硬化時の加熱によるセンサ素子のダメージ

課題2 センサ作動時の硬化後の接着剤からのガス放出

が考えられ、主にマザー基板とセンサ素子を接合する接着剤に起因するものが挙げられる。

そこでまず課題1の調査として有機無機ハイブリッドセンサ素子の耐熱性を評価した。

【有機無機ハイブリッドセンサ素子の耐熱性評価】

ポリアニリンをインターカレートした有機無機ハイブリッド $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ センサ素子の耐熱性を評価した。

熱処理した $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ センサ素子に対して XRD 測定を実施した。150°C と 300°C 熱処理後の $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ の (010) 面のピークの様子を図 III-2-1-4-37 に示した。

150°C では 5 分、30 分とも変化は見られないが、300°C では時間を経るごとにピークが高角度側にシフトしながらブロードになり減少していく様子が確認された。これは MoO_3 の層間の秩序が失われながら層間距離が減少していることを示しており、層間の有機物の劣化、減少しているものと考えられる。

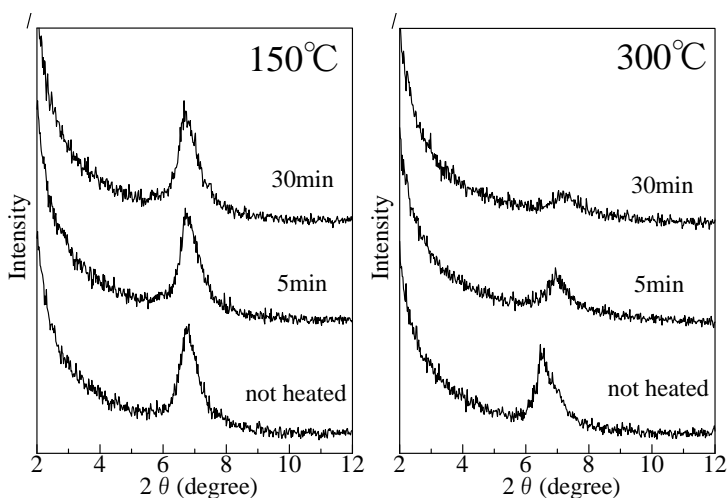


図 III-2-1-4-37 XRD 測定結果 (熱処理前後の $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ の (010) 面のピーク)

150, 200, 250, 300°C で 5, 30 分間熱処理したときの XRD 測定を実施し、(010) 面のピークから強度、半値幅、計算から得た層間距離の 3 つのデータについてそれぞれ熱処理なしの状態からの変化率を図 III-2-1-4-38 に示した。

図 III-2-1-4-38 から 150°C の熱処理であれば 5, 30 分ともほとんど熱処理なしと変わらないことがわかった。200°C 以上になると温度が上昇すると、時間が増加するごとに $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ が劣化していく様子が確認された。

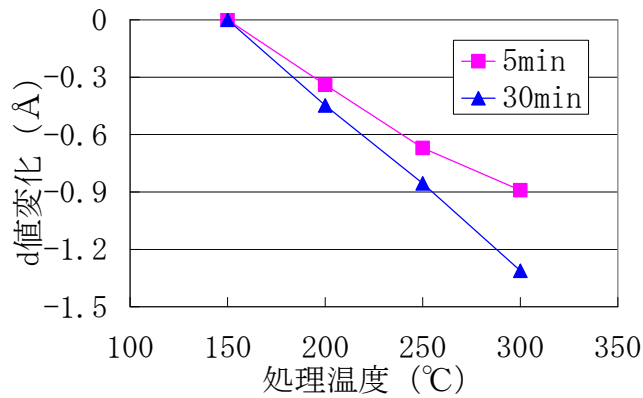
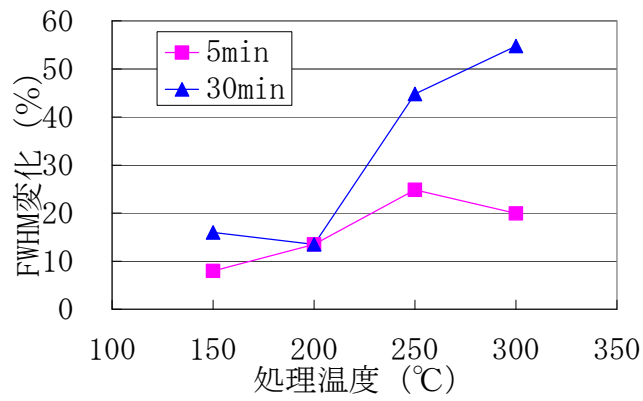
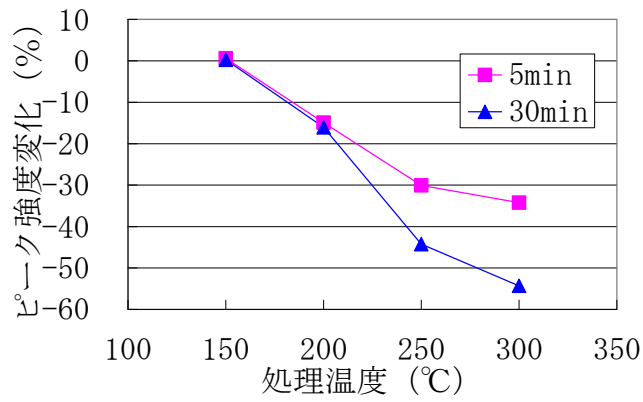
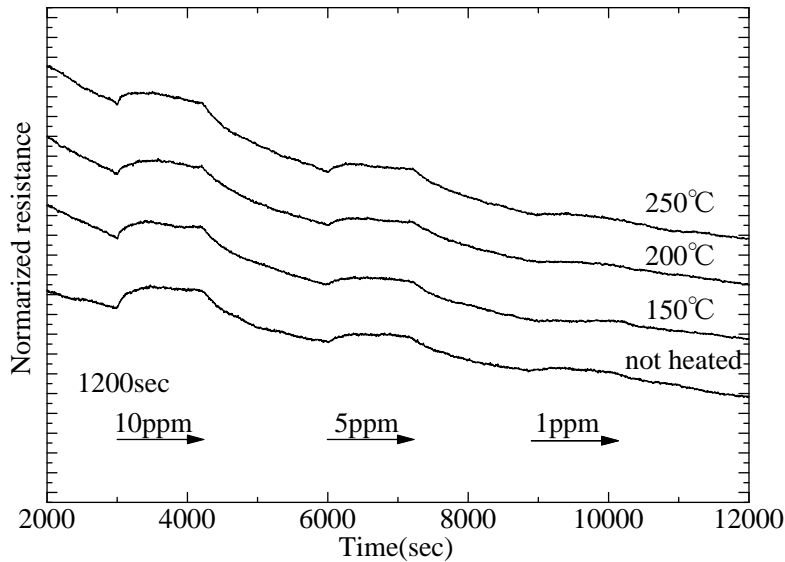


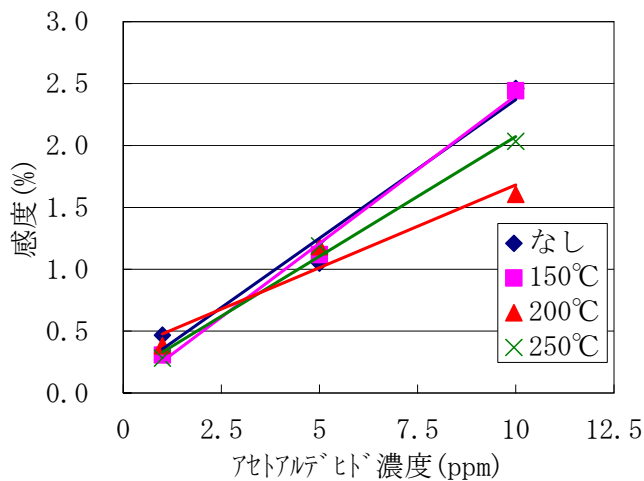
図 III-2-1-4-38 熱処理による $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ の安定性

また、150, 200, 250℃で5分間熱処理した(PANI)_xMoO₃センサ素子のセンサ特性を評価した。評価温度100℃で1, 5, 10ppmのアセトアルデヒドに対する応答を測定した。図Ⅲ-2-1-4-39に応答曲線を、図Ⅲ-2-1-4-40に応答感度をそれぞれ示した。

熱処理なしと150℃の応答性はほとんど変化がなかったのに対して、200, 250℃では応答性が劣化している様子が確認された。



図Ⅲ-2-1-4-39 熱処理した(PANI)_xMoO₃センサ素子のアセトアルデヒドに対する応答曲線



図Ⅲ-2-1-4-40 熱処理した(PANI)_xMoO₃センサ素子のアセトアルデヒドに対する応答感度

以上から(PANI)_xMoO₃センサ素子は150℃程度の熱処理であれば耐えうることが明らかとなった。従ってチップ実装法のプロセスで使用する熱処理は少なくともそれと同等か穏やかな条件で行う必要があることがわかった。

【実装用接着剤のアウトガス評価】

有機無機ハイブリッドセンサ素子の耐熱性の結果から、実装用接着剤は少なくとも 150℃以下の熱処理で硬化し、かつ硬化後のアウトガスが発生しないことが求められる。そこで硬化条件が室温から 150℃付近の実装用接着剤を調査、入手し、硬化後のアウトガスの評価を実施した。

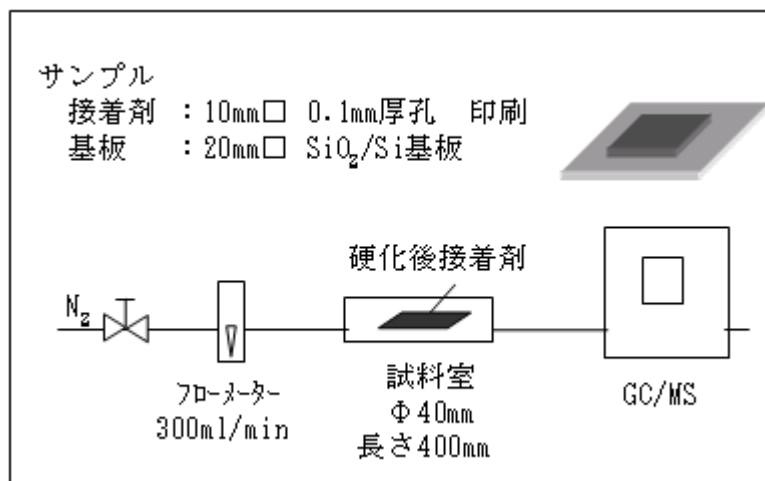
一般的に実装用接着剤としてはエポキシ系が主流でその他はアクリル系、シリコン系、ポリイミド系などの樹脂が挙げられる。硬化温度と硬化後のアウトガスを重点的に実装用接着剤を取り扱うメーカーに調査を行うと、このうちアクリル系、シリコン系はアウトガスの発生が懸念され、ポリイミド系は耐熱性は高いものの硬化温度が 300℃以上になってしまうことがわかった。従って今回はエポキシ系の材料を中心に評価を実施した。入手した実装用接着剤とその主な物性を表Ⅲ-2-1-4-4 に示した。

表Ⅲ-2-1-4-4 実装用接着剤の主な物性

接着剤	①	②	③	④
硬化温度(℃)	常温	80	80	100
硬化時間(min)	60~480	30	30	30
粘度 (Pa・s)	90	2	12	2
Tg(℃)	-63	60	130	90
熱膨張係数(ppm)		40	65	45
弾性率(MPa)		6000	3000	
その他	湿気硬化	フィラー少	フィラー無	
樹脂	アクリルシリコン	エポキシ	エポキシ	エポキシ

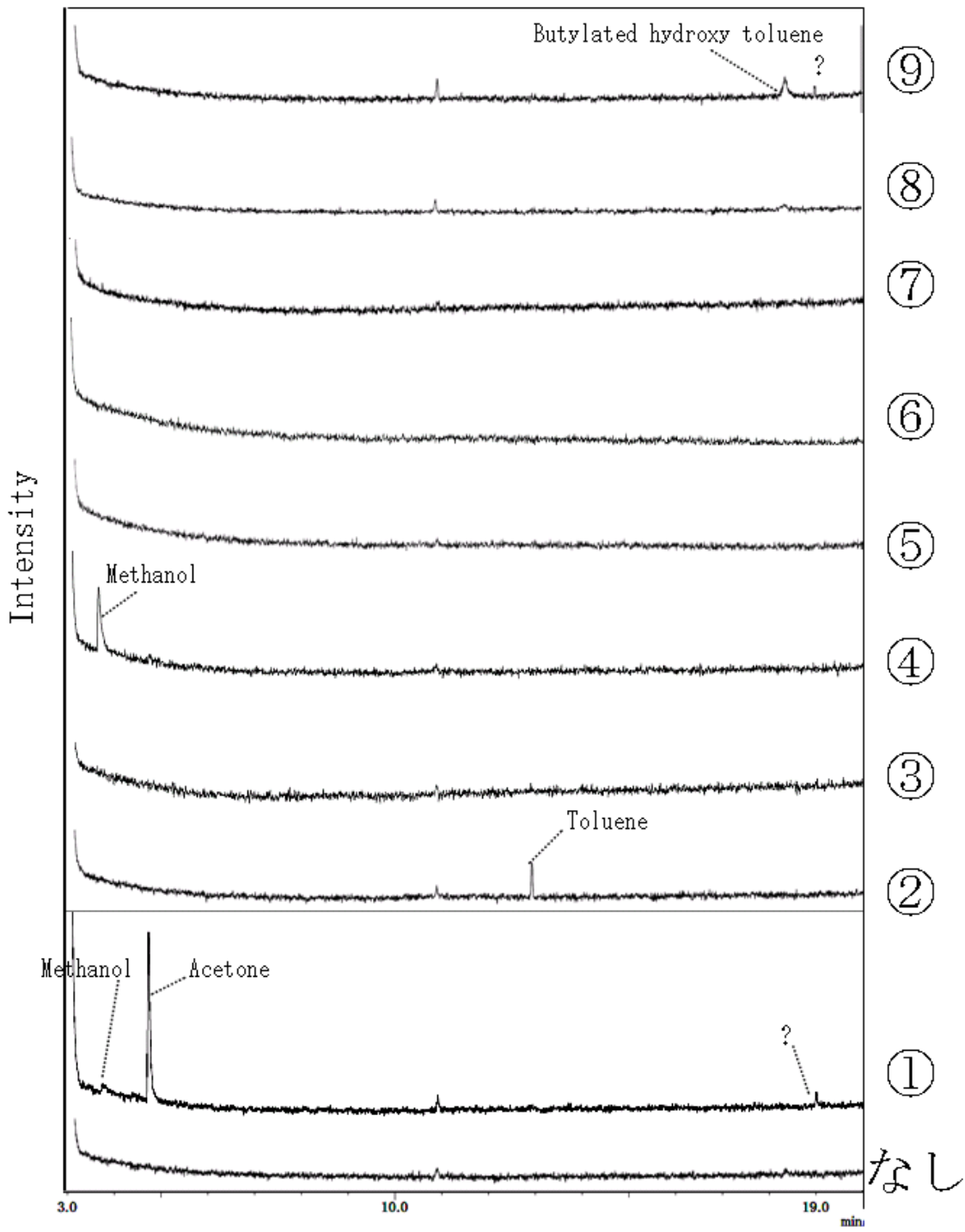
接着剤	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
硬化温度(℃)	100	150	150	100+150	180
硬化時間(min)	60	30	40	60+180	60
粘度 (Pa・s)	40	15	39	180	15
Tg(℃)	110	88	225	190	
熱膨張係数(ppm)	56	30		11	
弾性率(MPa)	2800	2000		20000	840
その他		導電性		フィラー多	導電性
樹脂	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ

アウトガスの評価は図Ⅲ-2-1-4-41に示した測定系によって行った。測定温度は80, 150℃で行った。硬化接着剤のサンプルは20mm×20mmのシリコン基板上に0.1mm厚で10mm×10mmの孔のメタルマスクにより接着剤を印刷し硬化したものをを用いた。硬化接着剤から発生したガスはキャリアガス（窒素）によってGC/MSに導かれ、分析される。

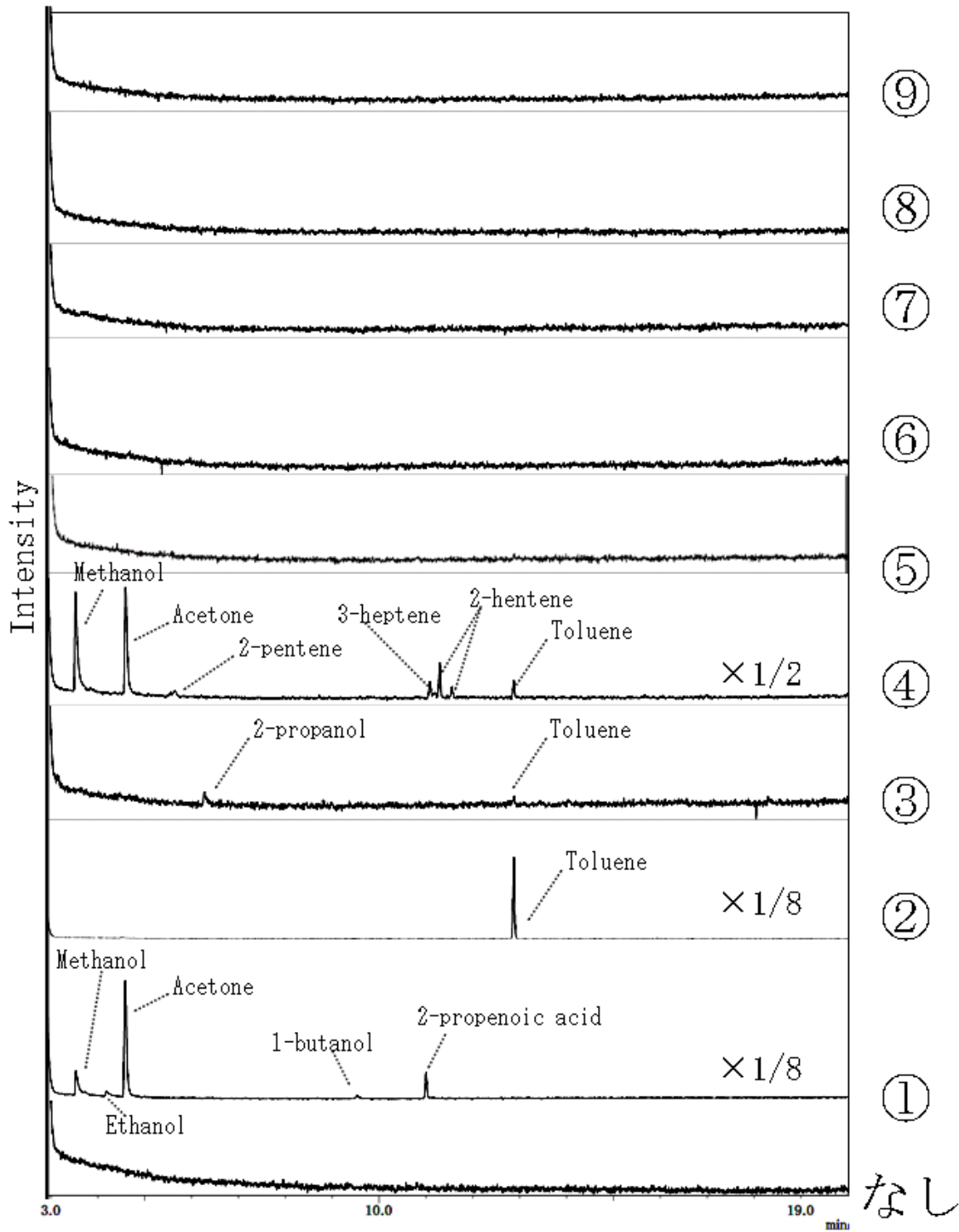


図Ⅲ-2-1-4-41 アウトガスの測定模式図

表Ⅲ-2-1-4-4の接着剤の硬化後のアウトガスを測定したクロマトグラムを図Ⅲ-2-1-4-42（測定温度80℃）、図Ⅲ-2-1-4-43（測定温度150℃）に示した。ピークからアウトガスを同定した結果を表Ⅲ-2-1-4-5に示した。



図Ⅲ-2-1-4-42 硬化後接着剤アウトガスのクロマトグラム（測定温度 80℃）



図Ⅲ-2-1-4-43 硬化後接着剤アウトガスのクロマトグラム（測定温度 150°C）

表Ⅲ-2-1-4-5 硬化後接着剤からのアウトガス

接着剤	①	②	③	④
硬化温度(°C)	常温	80	80	100
硬化時間(min)	60~480	30	30	30
粘度 (Pa・s)	90	2	12	2
Tg(°C)	-63	60	130	90
熱膨張係数(ppm)		40	65	45
弾性率(MPa)		6000	3000	
その他	湿気硬化	フィラー少	フィラー無	
樹脂	アクリルシリコン	エポキシ	エポキシ	エポキシ
アウトガス成分				
評価温度：80°C	methanol	<i>toluene</i>	-	<i>methanol</i>
	<i>acetone</i>			
評価温度：150°C	<i>methanol</i>	2-propenol	propanenitrite	<i>methanol</i>
	<i>acetone</i>	<i>toluene</i>	?	<i>acetone</i>
	ethanol			2-pentene
	1-butanol			<i>3-heptene</i>
	<i>2-propenonic-acid</i>			2-heptene
				3-decene
				toluene

接着剤	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
硬化温度(°C)	100	150	150	100+150	180
硬化時間(min)	60	30	40	60+180	60
粘度 (Pa・s)	40	15	39	180	15
Tg(°C)	110	88	225	190	
熱膨張係数(ppm)	56	30		11	
弾性率(MPa)	2800	2000		20000	840
その他		導電性		フィラー多	導電性
樹脂	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ
アウトガス成分					
評価温度：80°C	-	-	-	-	butylated hydroxy toluene
					?
評価温度：150°C	-	-	-	-	-

※「？」は未同定成分
 ※太い斜字は強いピーク

- ・ 図Ⅲ-2-1-4-42、Ⅲ-2-1-4-43、表Ⅲ-2-1-4-5 からアウトガスがみられなかった接着剤は⑤⑥⑦⑧であることがわかった。
- ・ アウトガスの成分としては主にアルコール類、アセトン、トルエン、アルケン類が観測された。今回の樹脂は樹脂硬化中に発生した成分が樹脂に残存し放出した場合が多いと思われる。
- ・ 硬化温度が高いほどアウトガスの発生が少ない傾向がある。
- ・ ガラス転移温度 (Tg) が低いほどアウトガスが発生しやすい傾向がある。特にガラス転移点が測定温度以下であると、測定温度下では接着剤はゴム状態になり膨張率が大きくなり、接着剤中に保持していたガス成分が放出しやすくなるためと考えられる。
- ・ 図Ⅲ-2-1-4-42 の 11min 付近に小さいピークが観測されたが、これは接着剤なしの状態でも観測されるため、試料交換時に試料室中に流入した実験室の大気に含まれる成分と思われる。

以上から 150℃程度の熱処理で硬化後のアウトガスの少ない実装用接着剤を探索することができた。今後は実際にチップ実装法により実装体を試作するときに、接着剤のハンドリング性や実装体の完成状態などから、よりふさわしい実装用接着剤を絞り込んでいき、チップ実装法によるアレイ化センサデバイスの作製を検討していく必要があると考えられる。

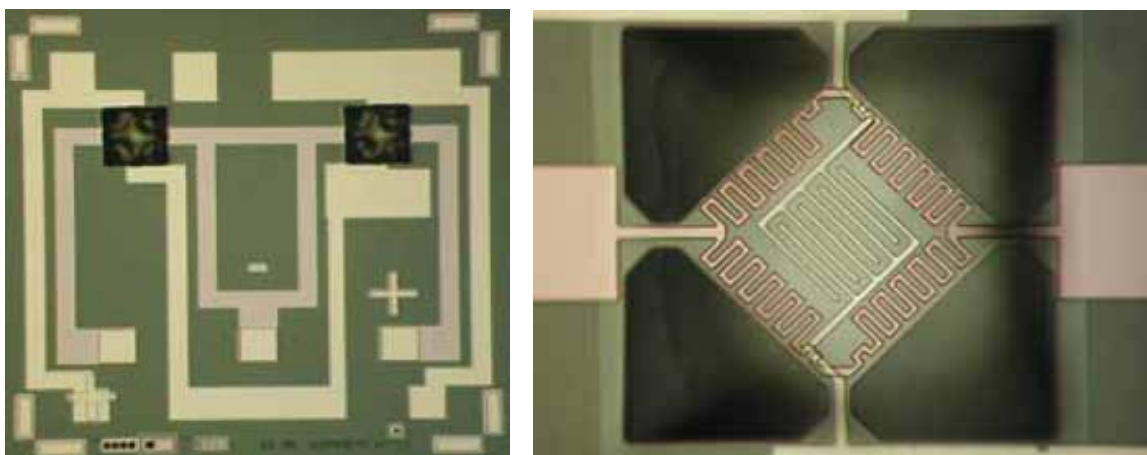
初期基板構造

ヒーター内蔵基板の初期構造を図Ⅲ-2-1-4-43、図Ⅲ-2-1-4-44に示した。

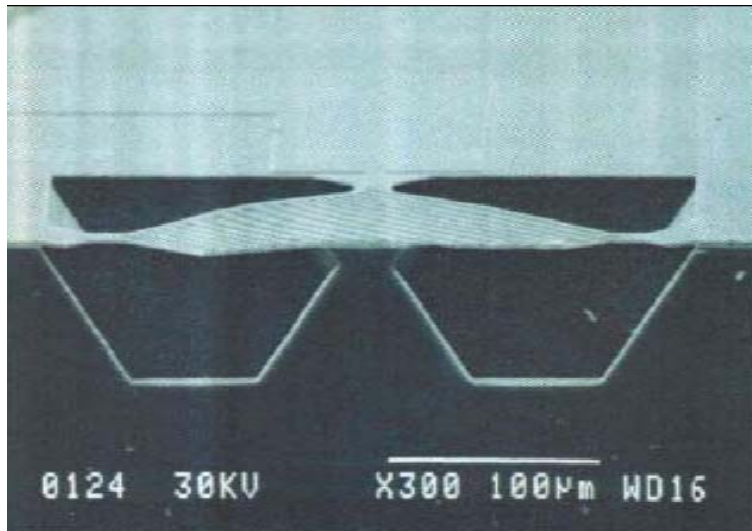
外形2.5mm□の中に素子部を2個形成しアレイ構造としている。素子部にはヒーターパターンと櫛型電極パターンを形成した。

ヒーターから発生した熱が基板裏面から損失することをできるだけ抑えるため、素子部をダイヤフラム構造とした。ダイヤフラムは $175\mu\text{m}$ □である。中心部の櫛型電極はPtを用い、ライン/スペース= $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ である。

素子部分は中心部分に実際にセンサ材料を形成する櫛型電極を配置し、外周部分にヒーターパターンを配置した。この構造を選択した理由は、櫛型電極の下部にヒーターパターンを形成すると櫛型電極直下で加熱が行われるため、熱分布的には安定しやすいと考えられるが、製造プロセスが煩雑になることとヒーターパターンの凹凸が櫛型電極のファインなパターンニングを妨げることが予想されたためである。



図Ⅲ-2-1-4-43 ヒーター内蔵基板上面図
(左：全体像、右：ダイヤフラム部)



図Ⅲ-2-1-4-44 ダイアフラム部分断面図
(異方性エッチングの途中段階)

ヒーター内蔵基板への WO_3 薄膜の形成

ヒーター内蔵基板への WO_3 薄膜形成を検討した。ヒーター内蔵基板の素子部は $175\mu\text{m}$ のダイアフラム構造であり、その上に精度良く WO_3 薄膜を形成する必要がある。

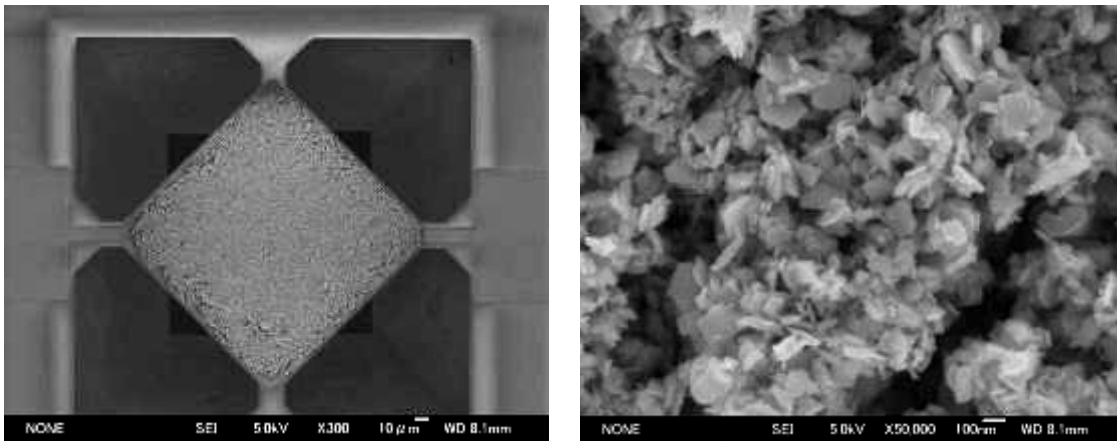
WO_3 薄膜形成方法は素子開発を担当している産業技術総合研究所の再委託先である立命館大学で開発された手法を適用した。タングステン酸 (H_2WO_4) の懸濁液をヒーター内蔵基板の素子部にバイオ用ディスペンサー (図Ⅲ-1-4-45) を用いて滴下し、乾燥後 400°C で焼成することにより WO_3 薄膜を作製した。

図Ⅲ-2-1-4-46 に素子部に形成した WO_3 薄膜の SEM 像を示した。ダイアフラム部全体を写した SEM 像からダイアフラム部のみに膜が形成されている様子が確認された。さらに 50000 倍に拡大した SEM 像から、板状の WO_3 粒子が密集している様子が確認された。

以上から $175\mu\text{m}$ の微小な領域にセンサ素子を形成できることが示された。



図Ⅲ-2-1-4-45 バイオ用ディスペンサ概観図



図Ⅲ-2-1-4-46 WO_3 薄膜成膜状態
(左：ダイヤフラム全体像、右：50000倍拡大図)

ヒーター内蔵基板上に形成した W03 素子のセンサ応答性

ヒーター内蔵基板への W03 薄膜の形成で作製した W0₃ 素子のキシレンガスに対する応答性を評価した。外熱式で約 400℃に保持し、合成 Air をキャリアガスとして 1ppm のキシレンを 20 分間ずつ 3 回流した（インターバルは 30 分）ときの抵抗変化を記録した。

センサ応答結果を図 III-2-1-4-47（実抵抗値の変化）、図 III-2-1-4-48（キシレンガス 1 回目導入時の抵抗を 1 とした規格化した抵抗値の変化）に示した。4 個のセンサ素子について測定した（図中の H5-3、H5-4、H1-3、H1-4 はロットナンバーである）。

キシレンガスが導入されると抵抗減少が見られ、センサとして応答していることが確認された。

感度は H5-3 以外の H5-4、H1-3、H1-4 はほぼ同等でキシレン 1 回目導入時は 78%程度の抵抗値減少が見られた。

H5-3 は他に比べてキシレンガス導入時の抵抗減少が小さく、感度が低かった。図 III-2-1-4-49 に H5-3 と H5-4 の W0₃ 膜製膜部分の顕微鏡像を示した。H5-4 に比べ H5-3 は膜が薄く成膜ムラがあり、下地の電極が見えている様子が確認された。このことが H5-3 の感度に悪影響を及ぼしていると考えられる。一方で H5-4、H1-3、H1-4 はほぼ同等の感度を示しており、成膜状態が安定していれば感度も安定すると考えられる。

また、今回は楕型電極のライン/スペース=5 μ m/5 μ mであったが、よりファインな楕型電極を形成することで感度は向上するものと思われる。

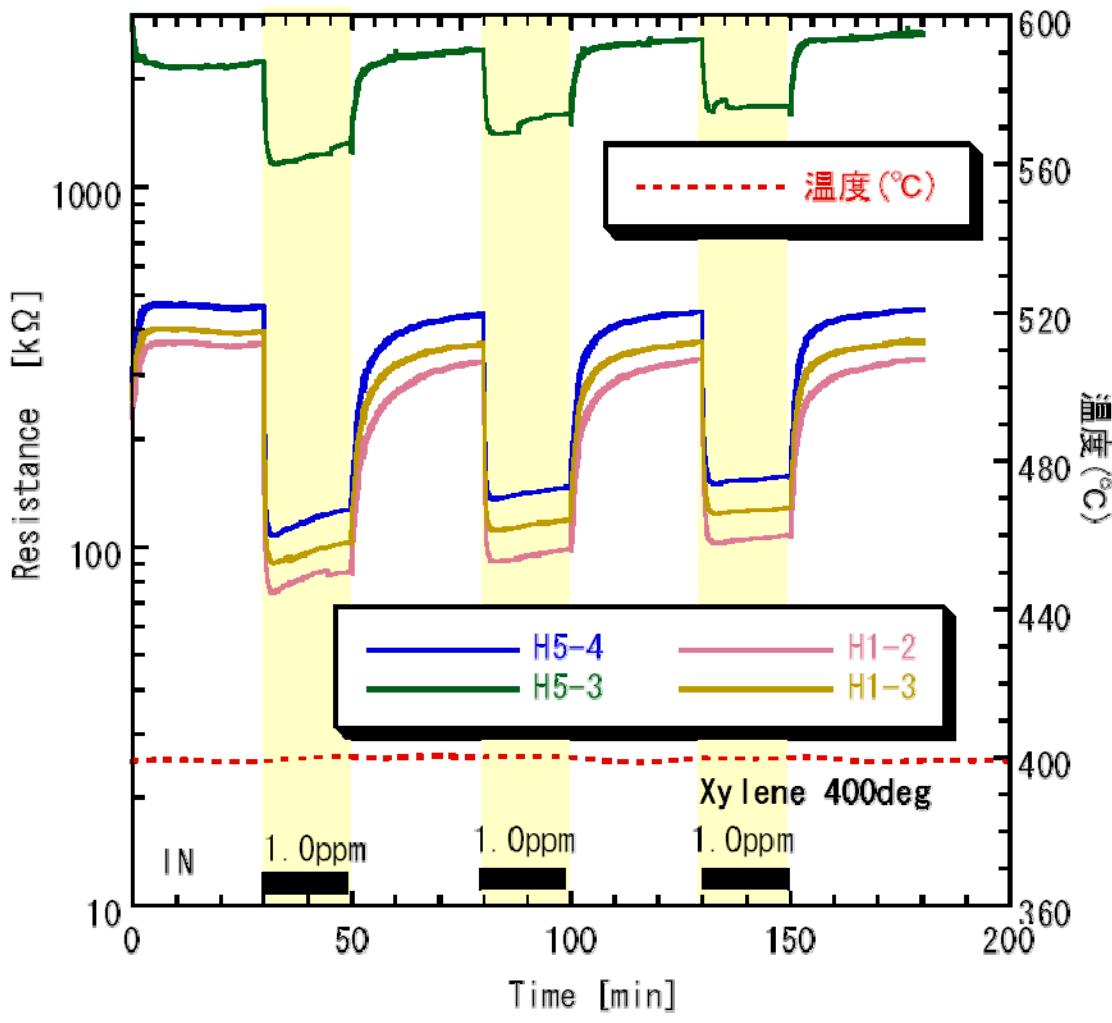
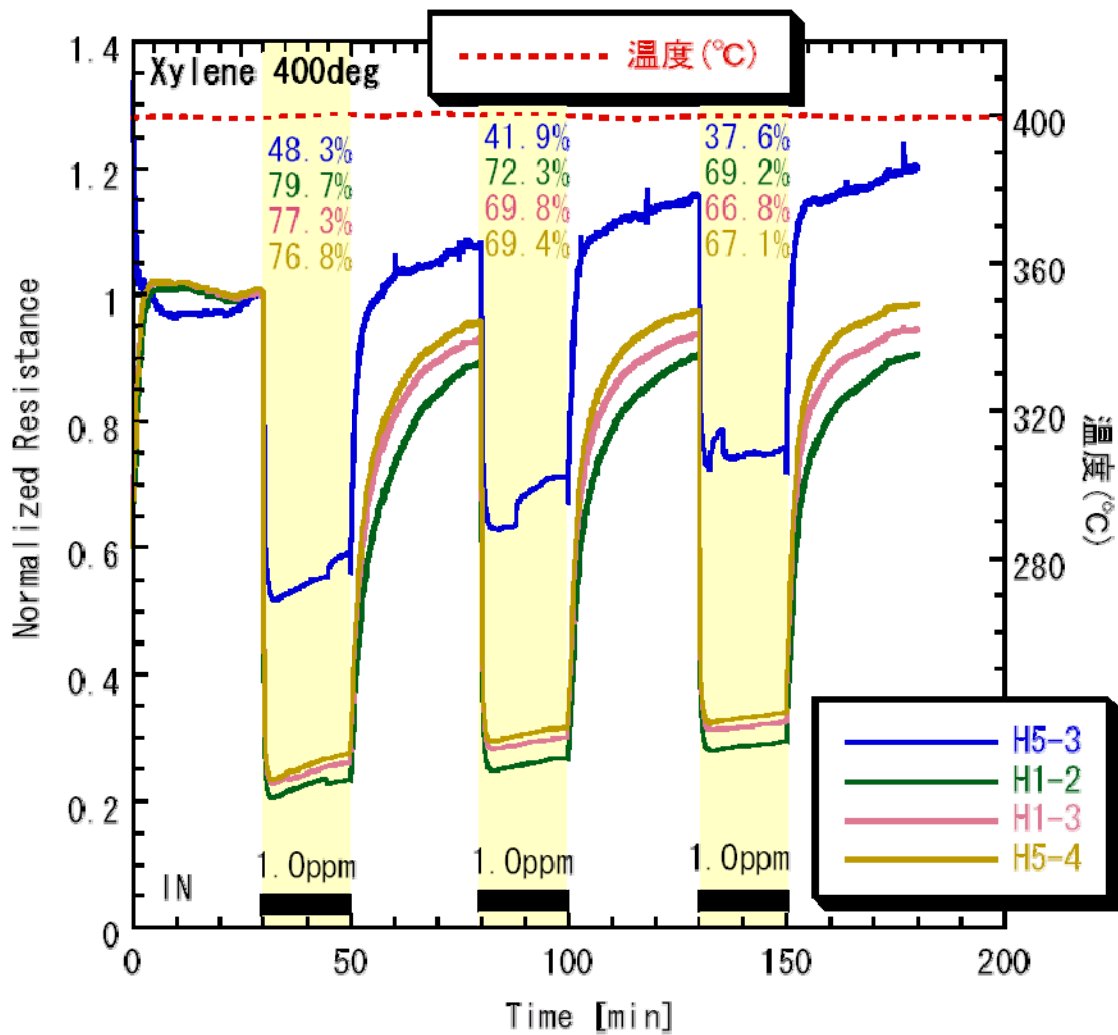
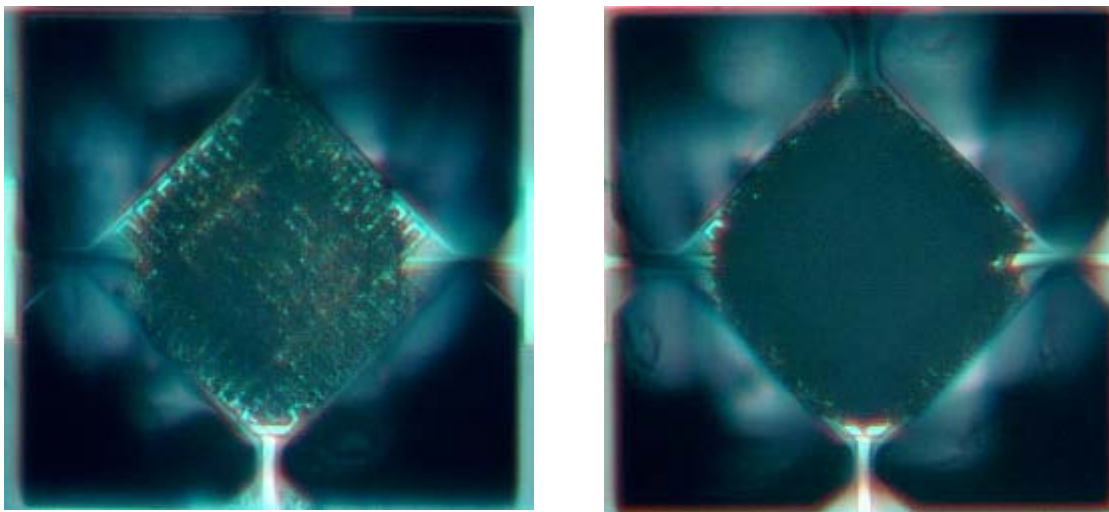


図 III-2-1-4-47 WO₃ センサ応答性結果 (実抵抗値)



図Ⅲ-2-1-4-48 WO₃ センサ応答性結果 (規格抵抗値)



図Ⅲ-2-1-4-49 WO₃ 薄膜成膜状態
(左 : H5-3、右 : H5-4)

新基板構造

前項で作製したヒーター内蔵基板について、センサ評価結果などを鑑みて再設計し改良を施した。

主な改良点としては

- ① 応力を緩和するためにブリッジ部分を凹構造にしたこと
- ② 櫛型電極部分をより微細 ($5\mu\text{m}/5\mu\text{m}\rightarrow 2\mu\text{m}/2\mu\text{m}$) にしたこと
- ③ ヒーターパターンを 2 種類設計したこと
- ④ ダイアフラムの大きさを従来の $175\mu\text{m}\square$ の他に $125\mu\text{m}\square$ のものを設計したこと

である。

ダイアフラムの大きさ 2 水準とヒーターパターン 2 水準の計 4 種の基板を試作した。作製した新基板の顕微鏡写真を図 III-2-1-4-50 に示した。

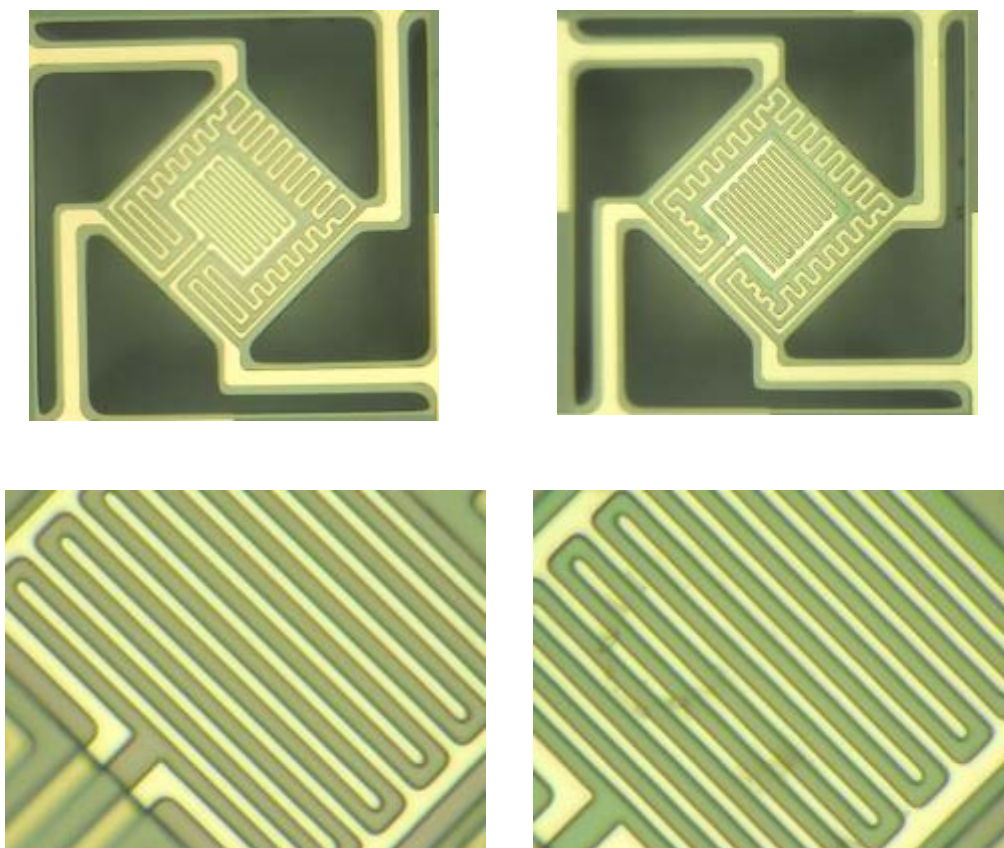
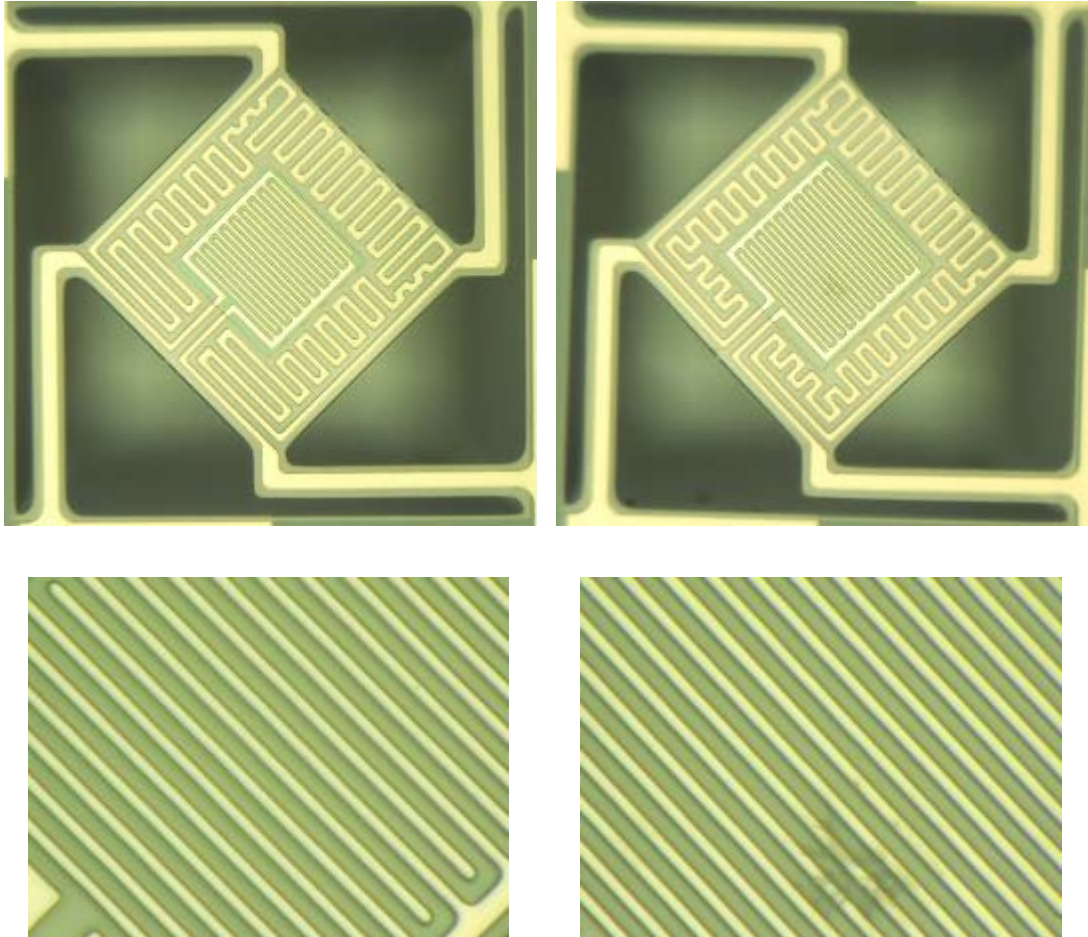


図 III-2-1-50 新基板構造

左上： $125\mu\text{m}\square$ ヒーターパターン A (125A)、右上： $125\mu\text{m}\square$ ヒーターパターン B (125B)

左下：125A 櫛型部拡大、右下：125B 櫛型部拡大



図Ⅲ-1-4-50 新基板構造（つづき）

左上：175 μ m \square ヒーターパターン A (175A)、右上：175 μ m \square ヒーターパターン B (175B)

左下：175A 櫛型部拡大、右下：175B 櫛型部拡大

新基板ヒーター機能検証

新基板構造で示した新基板に内蔵したヒーターの昇温特性を測定した。測定方法は以下の通りである。

- ① Au 引き出し配線電極を厚膜形成したセラミック基板上にヒーター内蔵基板をダイボンドし、ワイヤーボンドでヒーター内蔵基板のヒーター電極とセラミック基板の引き出し電極を電氣的に接合する。
- ② 放射率 0.94 の黒体スプレーをヒーター内蔵基板に塗布し、素子部の放射率を一定にする。
- ③ ヒーター電極に直流電源を接続し、通電することでヒーターを加熱する。
- ④ 赤外線サーモグラフィでヒーター内蔵基板の素子部の温度分布を計測する。

作製した 4 種類のヒーター内蔵基板についてヒーターの昇温特性を測定した。また電圧 - 温度特性も合わせて測定した。測定結果を図 III-2-1-4-51 に示した。

いずれのパターンにおいてもダイヤフラム中心部の温度が高くなっている様子が確認された。図中 X 点の温度を計測によると、芳香族系 VOC センサの駆動温度と想定している 400℃の加熱は十分可能であることがわかった。400℃の加熱に要する電力はダイヤフラムが 125 μm^2 の場合 54mW、79mW であり、175 μm^2 の場合 59mW、63mW であった。従って低消費電力でセンサを駆動することができることを確認できた。

今後は実際に新基板に WO_3 センサをアレイ化して形成し、内蔵したヒーターを用いて素子を加熱し VOC ガスに対する応答性を確認する必要がある。

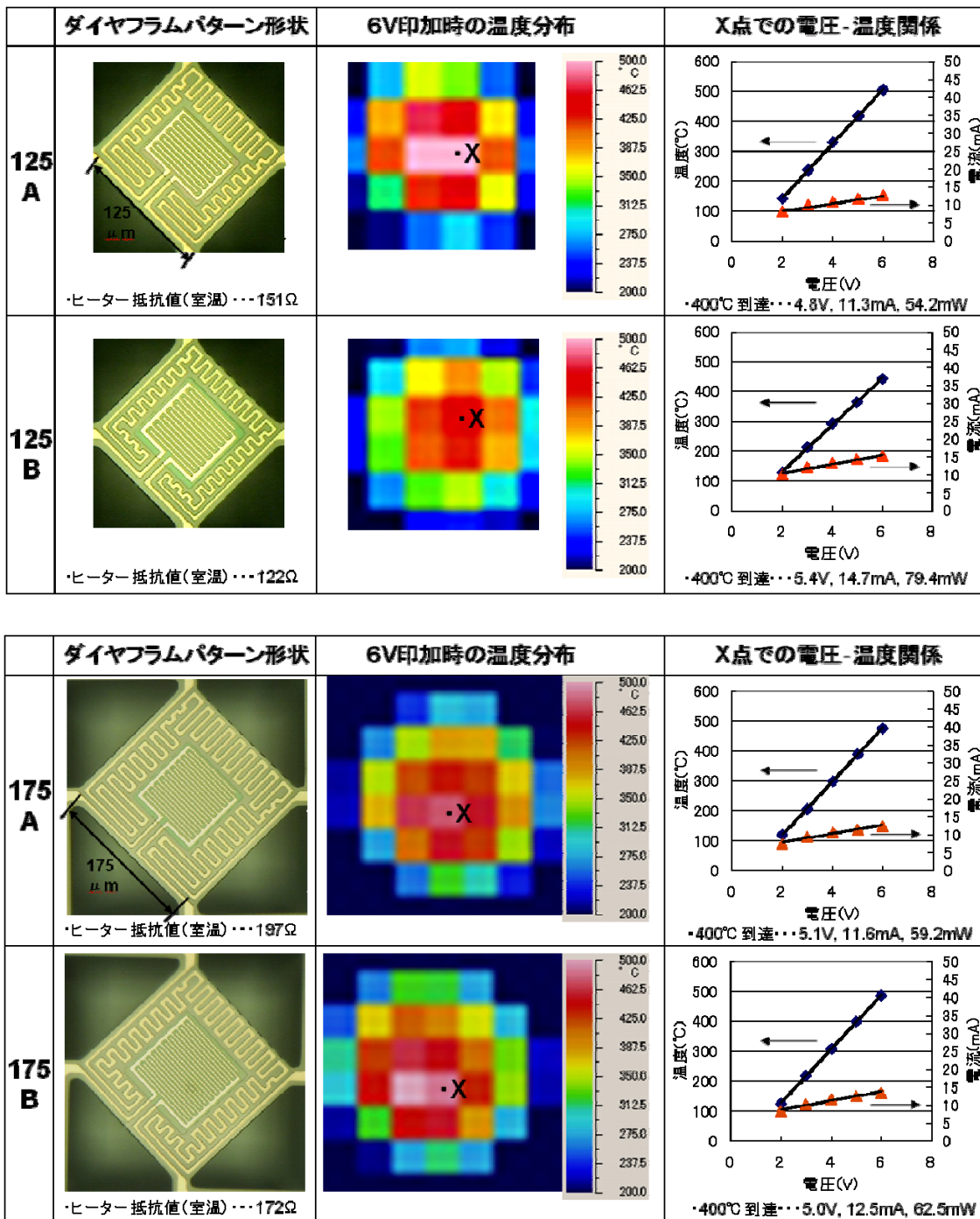


図 III-2-1-4-51 ヒーター内蔵基板のヒーター特性

センサ素子のアレイ化の基本技術

センサ素子のアレイ化の基本技術において次の2点の検討を実施した。

1. チップ実装法によるアルデヒド系 VOC センサのアレイ化

産業技術総合研究所が開発した2種類の有機無機ハイブリッドセンサ素子をチップ実装法によりアレイ化し、センサとしての評価を実施した。

2. 溶液法による MoO₃ 薄膜の形成

アルデヒド系 VOC センサ素子のアレイ化のため、センサ素子作成プロセスの一つである MoO₃ 薄膜の形成を溶液法により実施し、従来の CVD 法と比較することによりその有効性を検証した。

チップ実装法によるアルデヒド系 VOC センサのアレイ化

1. チップ実装法によるアレイ化

本プロジェクトの VOC センサはガス選択性を与えるため複数の異なるセンサ素子を集積化してパッケージング化する必要がある。チップ実装法は図 III-2-1-4-52 に示すように複数のセンサ素子を回路設計したマザー基板上に実装するアレイ化手法である。

平成17年度の研究開発によってこのプロセスを有機無機ハイブリッドセンサ素子に適用したときに生じると思われる、耐熱性と、接着剤からのアウトガスといった課題を評価して、実装プロセス条件を絞り込むことができた。平成18年度はこの実装プロセス条件を適用して実際にセンサ素子をアレイ化し、センサとしての評価を実施した。

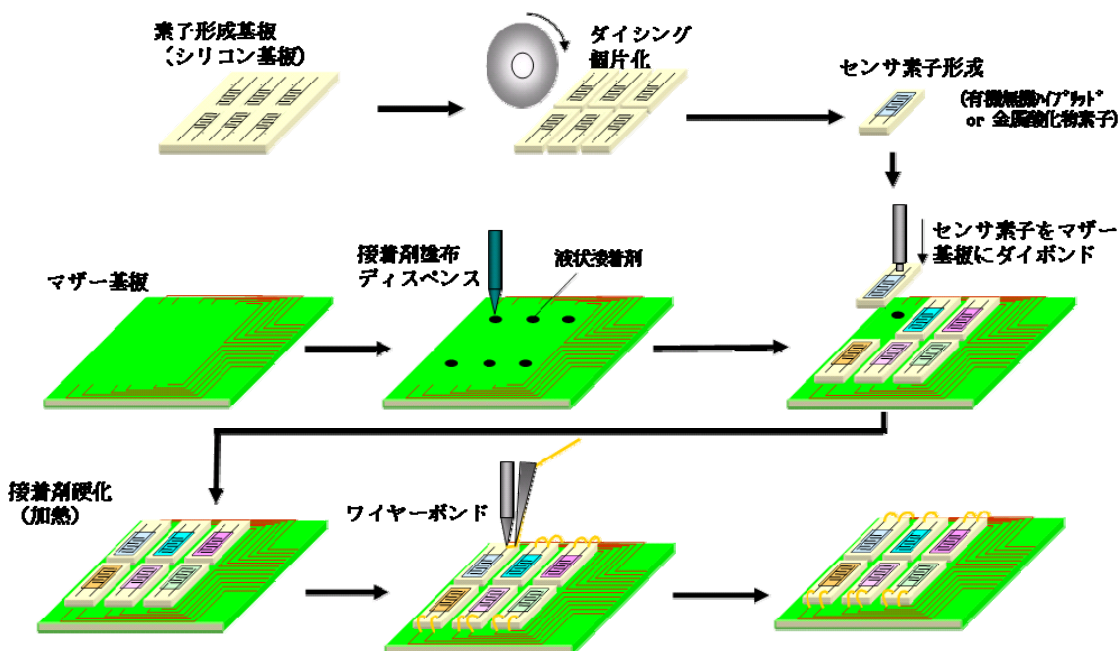


図 III-2-1-4-52 チップ実装法プロセス

チップ実装法試作

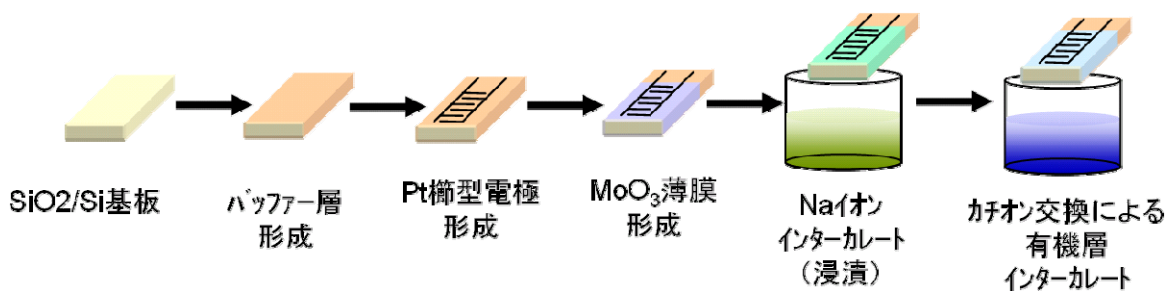
今回は産業技術総合研究所が開発した2種類の有機無機ハイブリッドセンサ素子をチップ実装法によりアレイ化し、アルデヒドセンサデバイスを試作した。有機無機ハイブリッドセンサ素子として、ポリアニリンを有機層とし酸化モリブデンを無機層とした $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ とポリオルトアニシジン(PoANIS)を有機層とし酸化モリブデンを無機層とした $(\text{PoANIS})_x\text{MoO}_3$ をセンサ材料とした2種の素子を用いた。

有機無機ハイブリッドセンサ素子の作製方法は以下の通りである。図Ⅲ-2-1-4-53に作製方法のプロセスを示した。

- ① 熱酸化膜付 Si 基板表面に LaAlO_3 バッファ層を形成後、白金櫛形電極を形成しセンサ素子基板とした。
- ② この基板に CVD 法にて MoO_3 薄膜を形成し、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 混合水溶液に浸漬し、 MoO_3 を還元し層間に Na^+ をインターカレートした。
- ③ ポリアニリン (PANI) 単量体もしくはポリオルトアニシジン(PoANIS)単量体の塩酸塩水溶液に重合剤 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加した溶液にセンサ素子基板を浸漬しイオン交換により PANI もしくは PoANIS をインターカレートした。

平成17年度に評価した接着剤(ダイボンド材)と表Ⅲ-2-1-4-6にまとめた。今回はアウトガス成分が見られず、硬化温度が有機無機ハイブリッド材料の耐熱性を考慮してできるだけ低い⑤番の接着剤を用いることにした。

図Ⅲ-2-1-4-53のプロセスに則りチップ実装法を実施した。試作したサンプルの概観図を図Ⅲ-2-1-4-35に示した。



図Ⅲ-2-1-4-53 有機無機ハイブリッドセンサ素子作製プロセス

表Ⅲ-2-1-4-6 接着剤（ダイボンド材）の物性と発生するア

接着剤	①	②	③	④
硬化温度(°C)	常温	80	80	100
硬化時間(min)	60~480	30	30	30
粘度 (Pa・s)	90	2	12	2
Tg(°C)	-63	60	130	90
熱膨張係数(ppm)		40	65	45
弾性率(MPa)		6000	3000	
その他	湿気硬化	フィラー少	フィラー無	
樹脂	アクリルシリコン	エポキシ	エポキシ	エポキシ
ア				
アウトガス成分				
評価温度：80°C	methanol	<i>toluene</i>	-	<i>methanol</i>
	<i>acetone</i>			
評価温度：150°C	<i>methanol</i>	2-propenol	propanenitrite	<i>methanol</i>
	<i>acetone</i>	<i>toluene</i>	?	<i>acetone</i>
	ethanol			2-pentene
	1-butanol			<i>3-heptene</i>
	<i>2-propenonic-acid</i>			2-heptene
				3-decene
			toluene	

接着剤	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
硬化温度(°C)	100	150	150	100+150	180
硬化時間(min)	60	30	40	60+180	60
粘度 (Pa・s)	40	15	39	180	15
Tg(°C)	110	88	225	190	
熱膨張係数(ppm)	56	30		11	
弾性率(MPa)	2800	2000		20000	840
その他		導電性		フィラー多	導電性
樹脂	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ
ア					
アウトガス成分					
評価温度：80°C	-	-	-	-	butylated hydroxy toluene
					?
評価温度：150°C	-	-	-	-	-

※「？」は未同定成分
 ※太い斜字は強いピーク

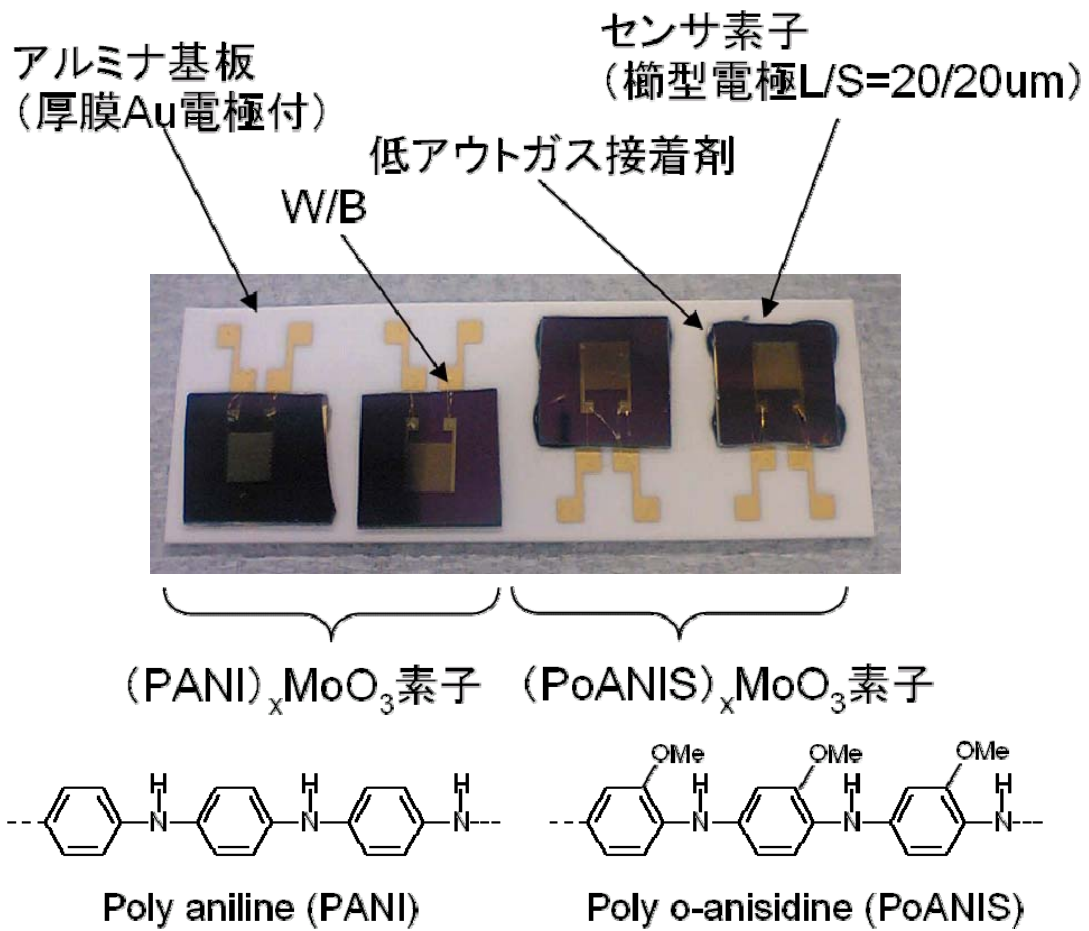


図 III-2-1-4-54 チップ実装法試作品概観図

センサ評価

チップ実装法試作で作製したアレイ化センサデバイスのセンサ応答性を評価した。

外熱式で約 100°C に保持し、N₂ をキャリアガスとして HCHO を 75、100、200、400ppb をそれぞれ 20 分間流した（インターバルは 30 分）ときの抵抗変化を記録した。

センサ応答結果を図 3-2-1-4-55 に示した。図 3-2-1-4-55 は HCHO75ppb 導入時の抵抗値を 1 とした規格化された抵抗値の変化を示している。図 3-2-1-4-55 から HCHO が導入されると抵抗値の上昇が観測され、センサとして応答していることが確認された。応答感度はチップ実装法を実施していないセンサ素子の状態で計測したものと同様であった。また、抵抗値のベースラインが徐々に減少するドリフト現象が起きているがこれはセンサ素子の状態においても観測される現象である。従ってアレイ化によるセンサ応答の影響はないものと考えられる。

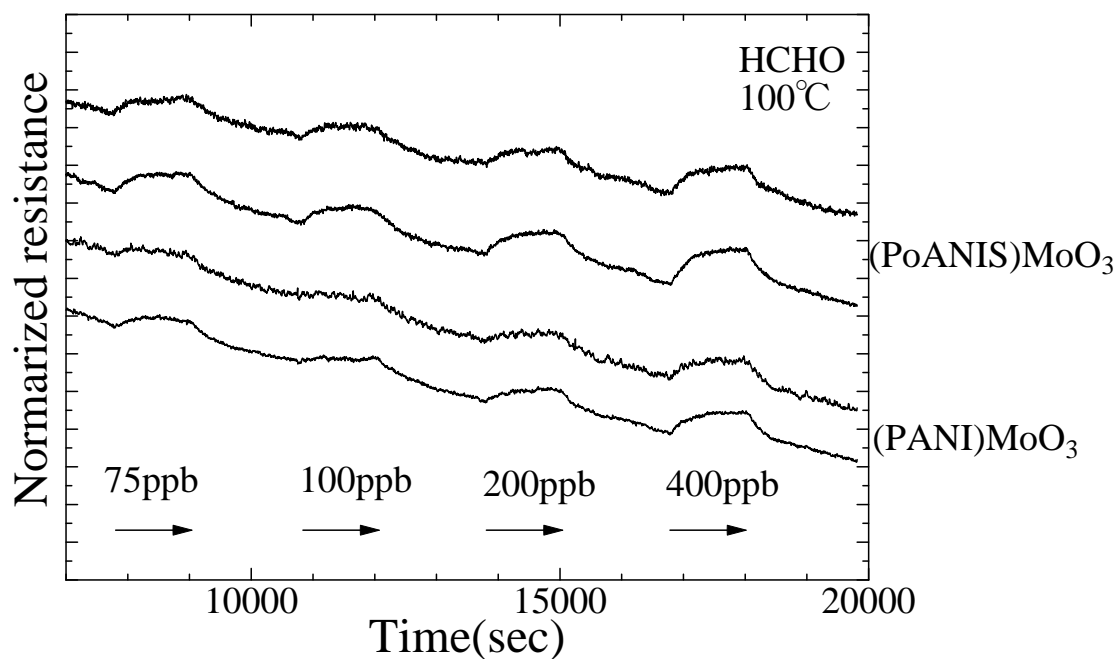


図 3-2-1-4-55 チップ実装法試作サンプルのセンサ応答性

溶液法による MoO₃ 薄膜の形成

<背景及び目的>

酸化モリブデン (MoO₃) は層状構造を有する化合物であり、化学的操作により層間に様々な有機物を挿入することが可能であり、インターカレート型の有機無機ハイブリッド材料を形成することができる。

有機無機ハイブリッド材料は無機化合物の優れた機械特性や熱的安定性と、有機化合物の優れた化学的特性を併せ持つ新しいタイプの材料であり、発光素子、トランジスタ、電池、化学センサに応用されうる。特に本プロジェクトではホルムアルデヒドセンサとして応用することを目的としている。

有機無機ハイブリッド材料を素子として上記の用途に使用するためには薄膜化することが重要である。インターカレート型の有機無機ハイブリッド薄膜の作製方法としては、主に 2 種類の方法が挙げられる。

ひとつの方法は層状構造を持ちホストとなる無機化合物とゲストとなる有機化合物を溶媒中でコロイド状態にして、これを基板上に自己集合現象を利用して製膜する方法である (Delamination / Reassembling Process)。しかしながらこの手法ではホストとゲストを一層ずつ交互に積層するため、1 層の厚みがオングストロームオーダーと非常に薄いホスト、ゲストから素子を形成するのに十分な厚みを構築するには非常に手間がかかってしまうという問題がある。

もうひとつの方法は無機化合物と格子定数が類似した金属酸化物基板上に無機化合物膜を高配向に成膜し、水和ナトリウムイオンをインターカレートし、更に、導電性ポリマーあるいは有機イオンと置換する方法である。図 III-2-1-4-56 にこのプロセスの模式図を示す。この方法を用いて酸化モリブデンを高配向に成膜する手法としては、共同研究先の産業技術総合研究所 (産総研) では CVD 法のプロセスが用いられてきた。

しかしながら、CVD による成膜法には、量産化を想定した場合、難しい問題があった。図 III-2-1-4-57 に CVD 装置の模式図を示した。原料である Mo (CO)₆ の蒸気が酸素雰囲気下、高温で反応し、基板上に酸化モリブデン MoO₃ として成膜される。このときの MoO₃ の成膜条件として、基板の温度が高く、原料ガス温度が低いことが求められる。この条件を実現させるためには成膜室の端部に基板を配置しなくてはならないが、ヒーターの中心部からずれるために温度の安定性に乏しくなり、結果として膜厚や粒径などの成膜状況が安定しない。

本研究ではまったく新しいプロセスにより、簡易に高配向の MoO₃ 薄膜を作製することを開発し、アルデヒド系センサに応用することを目的にした。

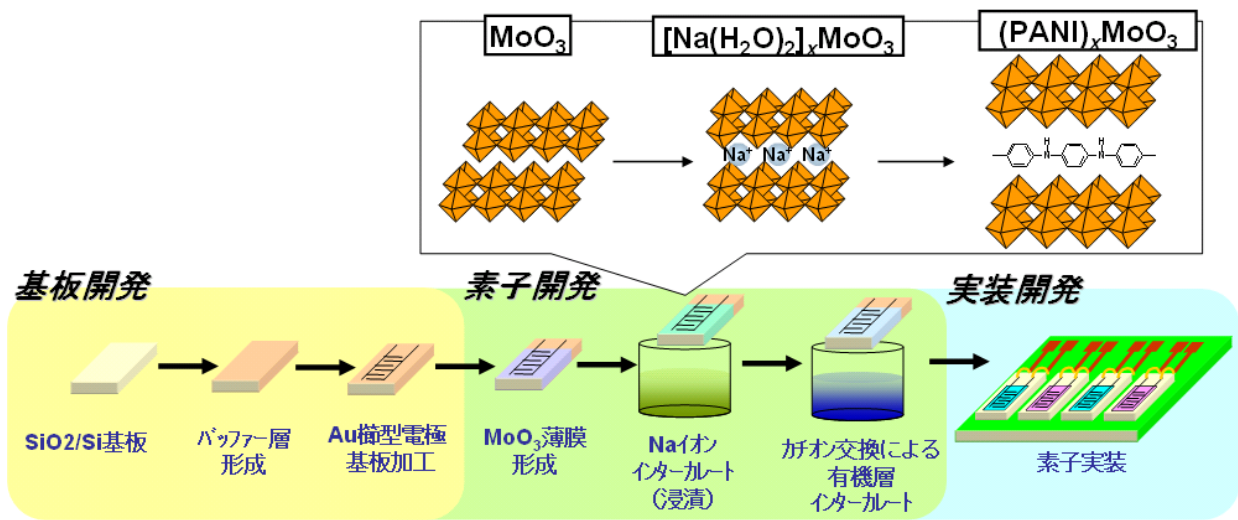


図 III-2-1-4-56 有機無機ハイブリッドセンサ素子作製プロセス

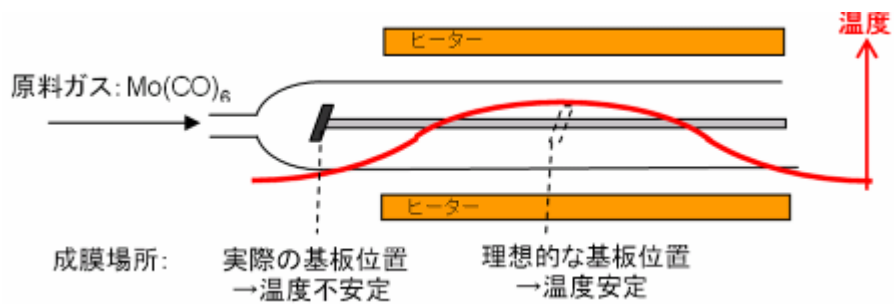


図 III-2-1-4-57 CVD 装置模式図

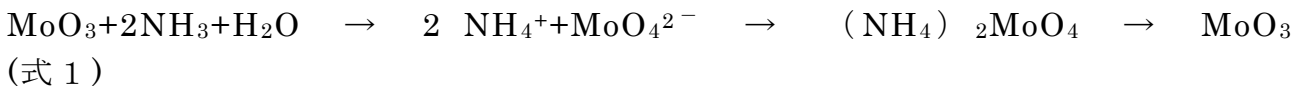
<アプローチ>

特殊な装置が不要な溶液プロセスによる MoO₃ 薄膜作製を検討した。MoO₃ がアンモニア水に溶解することを利用した。

MoO₃ アンモニア水溶液のコート

原理

式 1 の反応式を仮定した。MoO₃ をアンモニア水に溶解させ、基板に塗布、乾燥、焼成を経て MoO₃ 薄膜を形成させる。



(式 1)

乾燥

焼成

実験

- MoO₃ 膜作製 (プロセスの模式図を図 III-2-1-4-58 に示した)

25%アンモニア水に MoO₃ をモル比で NH₃:MoO₃=2:1 となるように添加し、30分攪拌し溶解させた。マイクロピペットで溶解液を基板に塗布し、90°C 30分乾燥後、500°C 2時間焼成した。尚、基板として熱酸化膜付 Si 基板表面に LaAlO₃ ゼル溶液をスピコートし 1100°C 1時間焼成することで LaAlO₃ バッファー層を形成したものをを用いた。

また作製した MoO₃ 膜に有機物のインターカレーションが可能かを確認するため、以下の実験を行った。

・ Naイオンのインターカレーション

MoO₃ 薄膜を形成した基板を、モリブデン酸二ナトリウム二水和物 (Na₂MoO₄ · 2H₂O) 6 g, 次亜硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₄) 0.4 g, 蒸留水 15 ml の溶液に浸漬した。蒸留水による洗浄と 90°C 30分の乾燥を実施した。

・ PANI (ポリアニリン) をインターカレーション

蒸留水 15 ml に N₂ でバブリングしながらアニリン 1.5 ml (16.5 mmol), 濃塩酸 1.5 ml を添加した。均一になるまで攪拌した。過硫酸アンモニウム ((NH₄)₂S₂O₈) 0.05 g (0.22 mmol) を重合開始剤として加え、攪拌した。バブリングを止め、[Na(H₂O)₂]_xMoO₃ 薄膜を浸漬した。蒸留水による洗浄と 90°C 30分の乾燥を実施した。

結果

XRD 測定結果を図 III-2-1-4-59 に、SEM 観察結果を図 III-2-1-4-60 に示した。

XRD 測定から 500°C 2時間焼成後に MoO₃ に起因する回折ピークを観測した。従って MoO₃ が生成したことが確認された。ただ膜に配向性は見られなかった。

また、Na イオンインターカレーション時には 9.6 Å の層間距離に起因するピークが観測された。MoO₃ の状態では 6.9 Å の層間距離なので Na イオンが酸化

モリブデンの層間にインターカレーションされ、層間距離が増大したことが確認された。

さらに PANI と Na をカチオン交換することで層間距離が 13.6\AA に増大し、PANI が酸化モリブデンの層間にインターカレーションされたことが確認された。

SEM 観察結果から MoO_3 は緻密に成膜されていることが確認された。

ただし問題点としては MoO_3 に配向性がないこと、溶液の基板への濡れが悪いことが挙げられる。

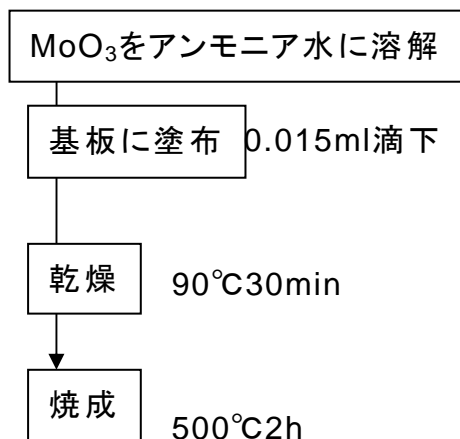


図 III-2-1-4-58 プロセス模式図

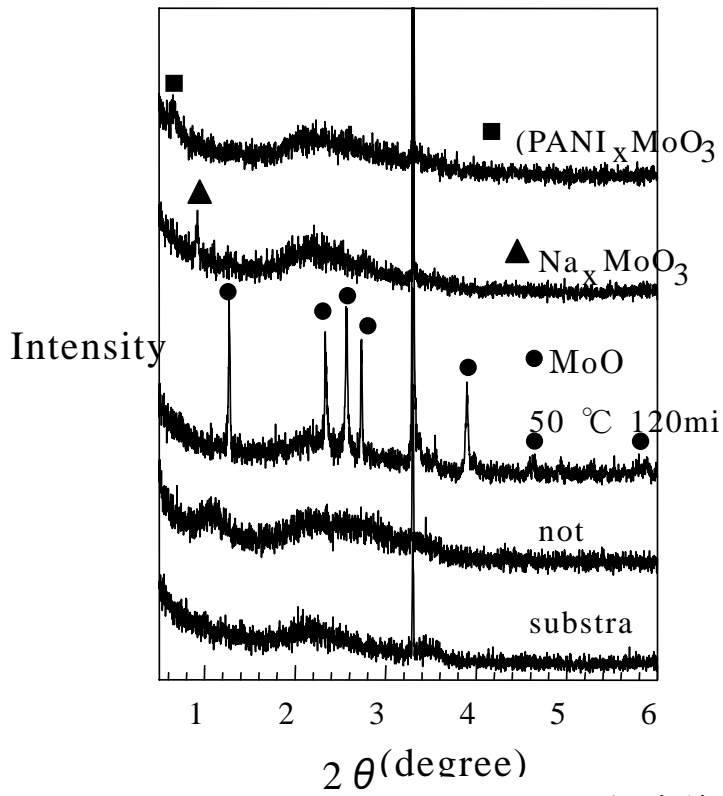


図 III-2-1-4-59 XRD 測定結果

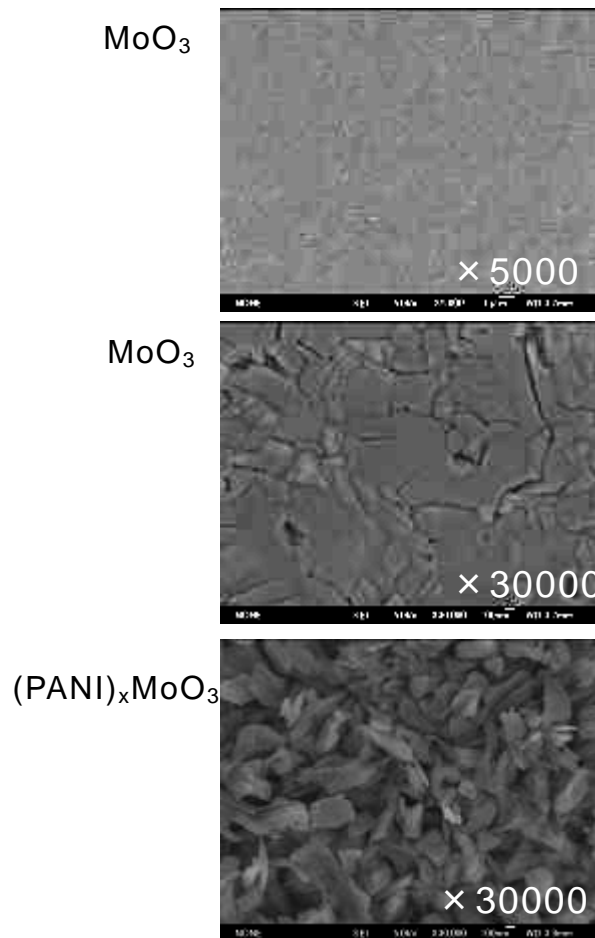


図 III-2-1-4-60 SEM 観察結果

MoO₃ アンモニア水溶液中和析出物のコート

原理

MoO₃ をアンモニア水に溶解させ硝酸で中和する際に析出する生成物を溶媒に分散し、基板に塗布、乾燥、焼成を経て MoO₃ 薄膜を形成させる。

実験

- ・ MoO₃ 膜作製（プロセスの模式図を図Ⅲ-2-1-4-42 に示した）

MoO₃ 粉末を 25wt%アンモニア水に Mo:NH₃ がモル比で 1:4 となるように混合、攪拌し MoO₃ を溶解させた。MoO₃ アンモニア溶液に 70wt%硝酸を Mo:HNO₃ がモル比で 1:2 となるように添加し、攪拌すると H₂MoO₄ と推測される白い析出物が生成した。この析出物をろ過、少量の水で洗浄した後、90℃で 12 時間乾燥した。乾燥後の析出物をエチレングリコールに 20g/l となるよう加え、1 時間攪拌し、エチレングリコール中に析出物を分散した。分散後の液体をマイクロピペットにて基板上に滴下した。滴下後、基板を 180℃1 時間乾燥させた後 400℃3 時間焼成した。尚、基板として熱酸化膜付 Si 基板表面に LaAlO₃ ゴル溶液をスピコートし 1100℃1 時間焼成することで LaAlO₃ バッファ層を形成したものをを用いた。

結果

XRD 測定結果を図Ⅲ-2-1-4-61 に、SEM 観察結果を図Ⅲ-2-1-4-62 に示した。

XRD 測定から 400℃2 時間焼成後に MoO₃ に起因する回折ピークを観測した。従って MoO₃ が生成したことが確認された。(0k0) に起因するピークが非常に大きく b 軸に配向した膜であることがわかった。

また、Na イオンインターカレーション時には 9.7 Å の層間距離に起因するピークが観測された。MoO₃ の状態では 6.9 Å の層間距離なので Na イオンが酸化モリブデンの層間にインターカレーションされ、層間距離が増大したことが確認された。

さらに PANI と Na をカチオン交換することで層間距離が 13.6 Å に増大し、PANI が酸化モリブデンの層間にインターカレーションされたことが確認された。

SEM 観察結果から MoO₃ は板状の粒子が重なった状態で成膜されていることが確認された。

また基板への濡れ性は溶媒をエチレングリコールにしたことにより向上した。

従って、MoO₃ をアンモニア水に溶解させ硝酸で中和する際に析出する生成物を溶媒に分散し、基板に塗布、乾燥、焼成を経て MoO₃ 薄膜を形成させる方法は MoO₃ アンモニア溶液を直接乾燥焼成する方法に比べて有機無機ハイブリッド薄膜を作製しやすいと考えられる。しかしながら図Ⅲ-2-1-4-62 で観察されるように膜にクラックが入るといった問題もあることからより最適な成膜条件を検討する必要がある。

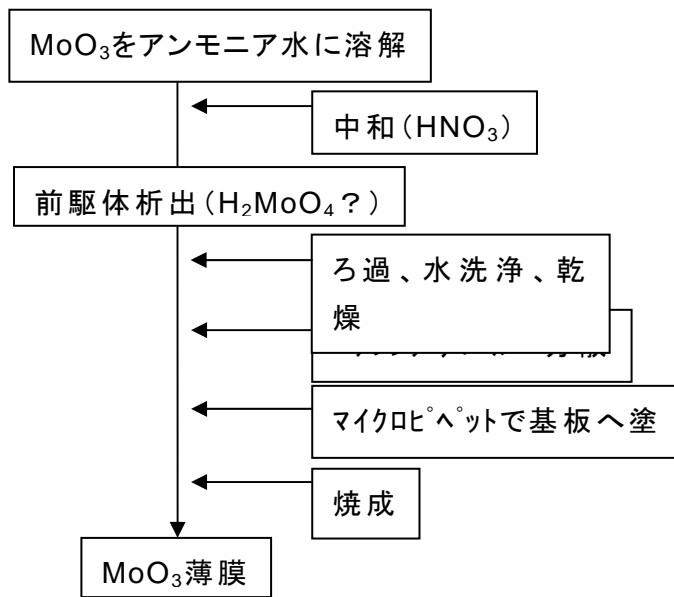


図 III-2-1-4-61 プロセス模式図

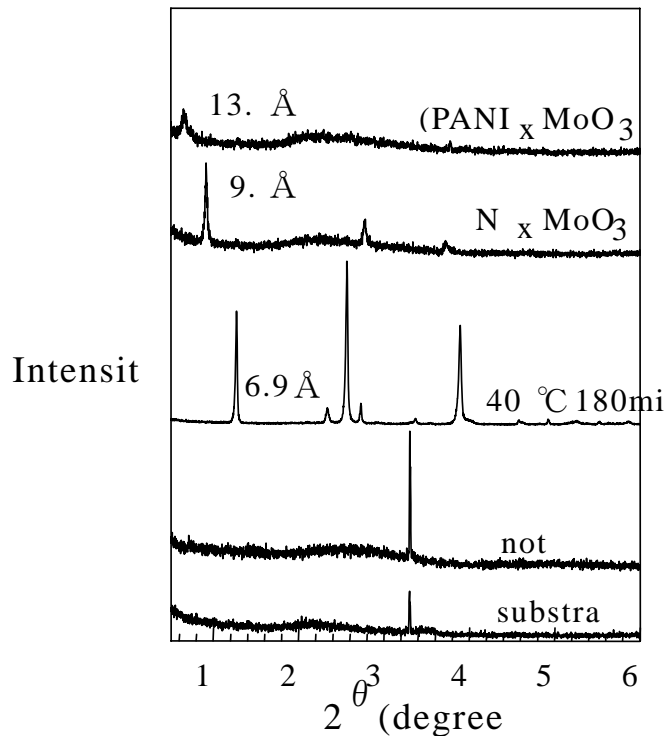


圖 III-2-1-4-61 XRD測定結果

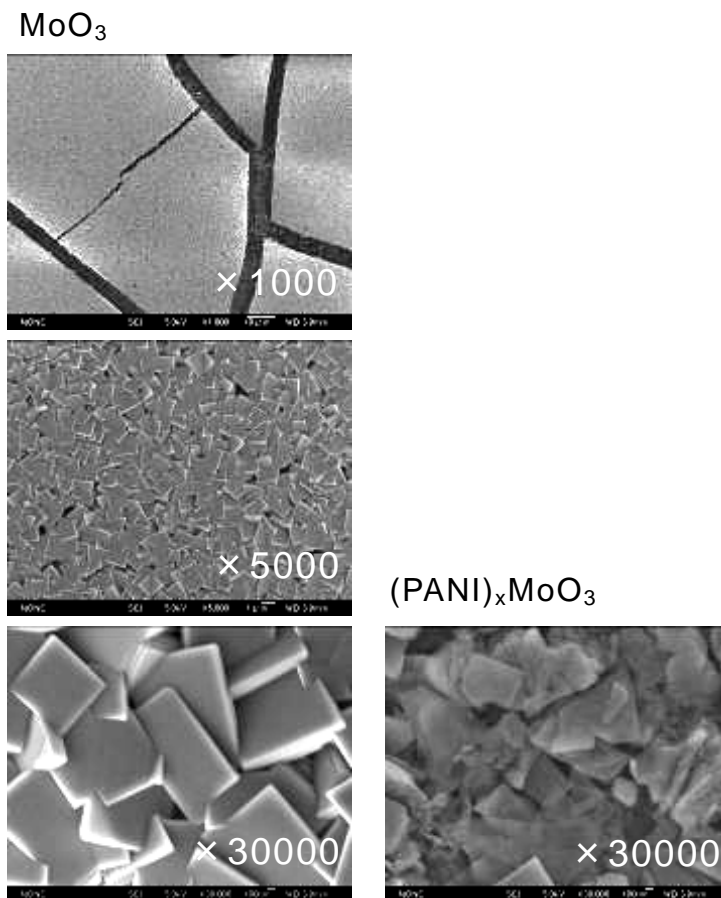


圖 III-2-1-4-62 SEM觀察結果

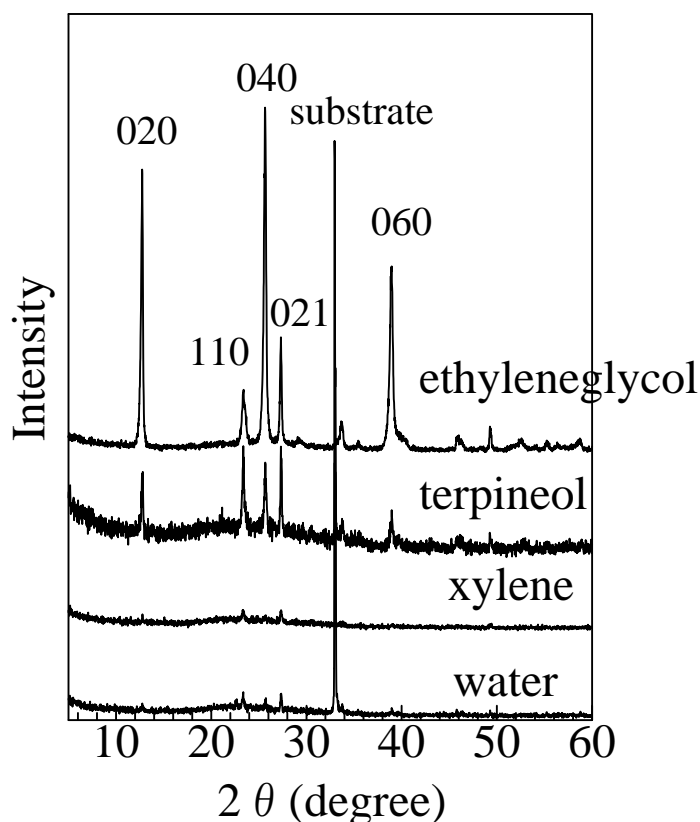
塗布法 MoO₃ 薄膜作製の最適条件検証

溶媒の検討

MoO₃ 膜作製の実験操作の中で溶媒をエチレングリコールとしたが、溶媒を水、キシレン、テルピネオールとし、他の操作を図Ⅲ-2-1-4-61 と同じ条件で試した。作製したMoO₃ 膜のXRD測定結果を図Ⅲ-2-1-4-63 に、SEM観察結果を図Ⅲ-2-1-4-64 に示した。

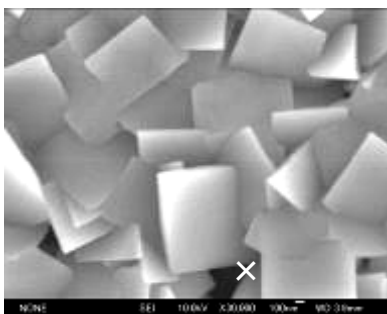
XRD 結果からエチレングリコールやテルピネオールが MoO₃ に起因するピークを観測したことから、アルコールを溶媒とすることで結晶性の MoO₃ が析出することが示唆された。中でもエチレングリコールがもっとも配向性が高くなることがわかった。SEM 観察から溶媒によって析出形状が異なることがわかった。前駆体分散後の乾燥、加熱による再析出状態が溶媒種で異なることから結晶性や配向性に差異が生じているものと考えられる。

以上から配向性の高い MoO₃ 膜を得るためには溶媒としてエチレングリコールを用いることが良いということがわかった。

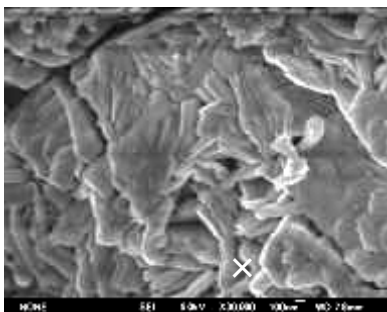


図Ⅲ-2-1-4-63 XRD測定結果

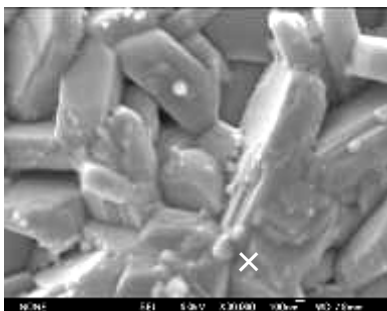
エチレングリコール



キシレン



水



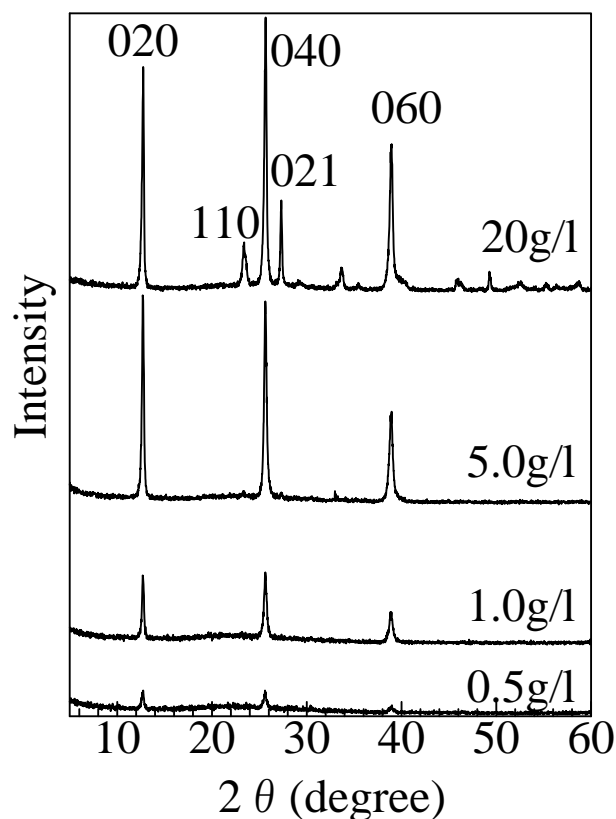
図Ⅲ-2-1-4-64 SEM観察結果

前駆体分散量の検討

MoO₃ 膜作製の実験操作の中で溶媒に対して分散する前駆体を 20g/lとしたが、それを 0.5,1.0,5.0 g/lとし、他の操作を 2-2 と同じ条件で試した。MoO₃ 薄膜のXRD測定結果を図Ⅲ-2-1-4-65 に示した。

XRD 測定結果から 0.5~5.0g/l は (0k0) に起因するピークのみ観測したことから配向性が高くなることがわかった。0.5~5.0g/l の XRD ピークの差異は膜厚の要因が大きいと考えられる。特に 5.0g/l が最もピーク強度が強くなることから十分な膜厚が得られていると考えられる。

広範囲な SEM 観察においても 5.0g/l ではクラック等は見られないことから前駆体分散量としては 5.0g/l が適していると考えられる。



図Ⅲ-2-1-4-65 XRD測定結果

焼成温度の検討

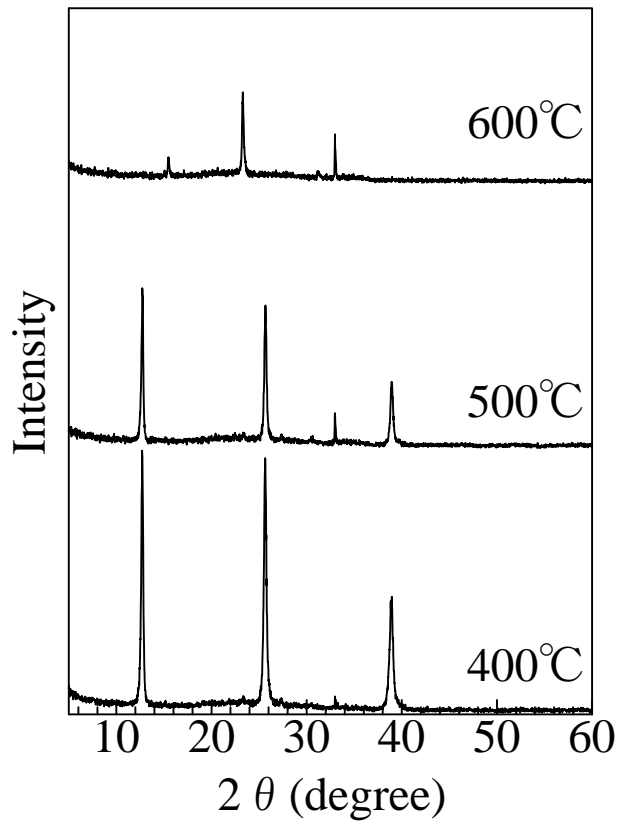
・MoO₃ 膜作製の実験操作の中で焼成温度を 400℃ 3 時間としたが、これを 400℃ 5 時間、500℃ 5 時間、600℃ 5 時間とし、また溶媒に対して分散する前駆体を 20g/l としたがそれを 5.0 g/l とし、他の操作を図Ⅲ-2-1-4-61 と同じ条件で試した。MoO₃ 薄膜のXRD測定結果を図Ⅲ-2-1-4-66 に示した。

また、MoO₃ 薄膜の密着性を評価するためにNaイオンをインターカレーションさせそのときの剥がれ落ち具合をXRDで検査した。Naインターカレーション反応の工程は1-2の・Naイオンのインターカレーションと同じ条件で行った。NaをインターカレーションしたMoO₃ 薄膜のXRD測定における(010)のピークの様子を図Ⅲ-2-1-4-67 に示した。

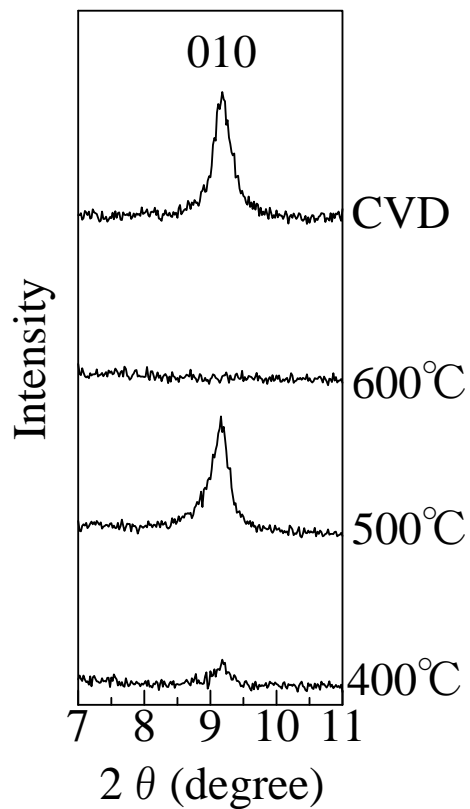
図Ⅲ-2-1-4-66 の XRD 測定結果によると、400℃、500℃で焼成した場合と 600℃で焼成した場合で結果が異なった。400℃、500℃では(0k0)に起因するピークが見られるものの 600℃では見られなくなった。これは MoO₃ は還元性があるため、600℃において酸素が欠損してしまい、層状構造が崩れた結晶相が生成してしまうためであると考えられる。従って層状構造を保つためには少なくとも600℃未満で焼成することが求められる。

図Ⅲ-2-1-4-67 の XRD 測定結果から Na インターカレーション後 MoO₃ 薄膜の(010)を比較すると、500℃が最もピーク強度が高かった。またこの条件ではCVDで作製したサンプルとほぼ同等であった。

500℃で焼成することで400℃のときと比べてNaインターカレーション時の剥がれが少なくなり、密着性が高くなったと考えられる。すなわち層状構造が崩れない範囲でできるだけ高温で焼成するのが最も良い焼成条件であることがわかった。



図Ⅲ-2-1-4-66 MoO₃薄膜XRD測定結果



図Ⅲ-2-1-4-67 Naインターカレーション後MoO₃薄膜XRD測定結果

塗布法 MoO₃ 薄膜の成膜安定性評価

塗布法 MoO₃ 薄膜作製の最適条件検証で最適化した塗布法の条件で作製し、有機無機ハイブリッドセンサ素子を作製したときの成膜安定性を評価した。

実験

MoO₃ 膜作製

MoO₃ 粉末を 25wt%アンモニア水に Mo:NH₃ がモル比で 1:4 となるように混合、攪拌し MoO₃ を溶解させた。MoO₃ アンモニア溶液に 70wt%硝酸を Mo:HNO₃ がモル比で 1:2 となるように添加し、攪拌すると、白い析出物が生成した。この析出物をろ過、少量の水で洗浄した後、90°Cで 12 時間乾燥した。乾燥後の析出物をエチレングリコールに 5g/l となるよう加え、1 時間攪拌し、エチレングリコール中に析出物を分散した。分散後の液体をマイクロピペットにて基板上に滴下した。滴下後、基板を 180°C1 時間乾燥させた後 500°C5 時間焼成した。尚、基板として熱酸化膜付 Si 基板表面に LaAlO₃ ゴル溶液をスピコートし 1100°C1 時間焼成することで LaAlO₃ バッファ層を形成しスパッタとフォトリソグラフィにより楕形電極(Pt)を作製 (ライン/スペース=20 μ m/20 μ m) したものをを用いた。

比較として CVD 法で作製した MoO₃ 膜の条件は以下のとおり⇒ソース : Mo(CO)₆、ソース温度 : 40 ° C、基板温度 : 420 ° C、真空度 : 0.8Torr、成膜時間 : 15 min、キャリアガス : O₂, 50 mL/min。

・ Naイオンのインターカレーション

MoO₃ 薄膜を形成した基板をモリブデン酸二ナトリウム二水和物 (Na₂MoO₄·2H₂O) 6 g, 次亜硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₄) 0.4 g, 蒸留水 15 ml の溶液に浸漬した。蒸留水による洗浄と 90°C30 分の乾燥を実施した。

・ PANI (ポリアニリン) をインターカレーション

・ 蒸留水 15 ml に N₂ でバブリングしながらアニリン 1.5 ml(16.5 mmol), 濃塩酸 1.5 ml を添加した。均一になるまで攪拌した。過硫酸アンモニウム ((NH₄)₂S₂O₈) 0.05 g(0.22mmol)を重合開始剤として加え、攪拌した。バブリングを止め、[Na(H₂O)₂]_xMoO₃ 薄膜を浸漬した。蒸留水による洗浄と 90°C30 分の乾燥を実施した。

結果

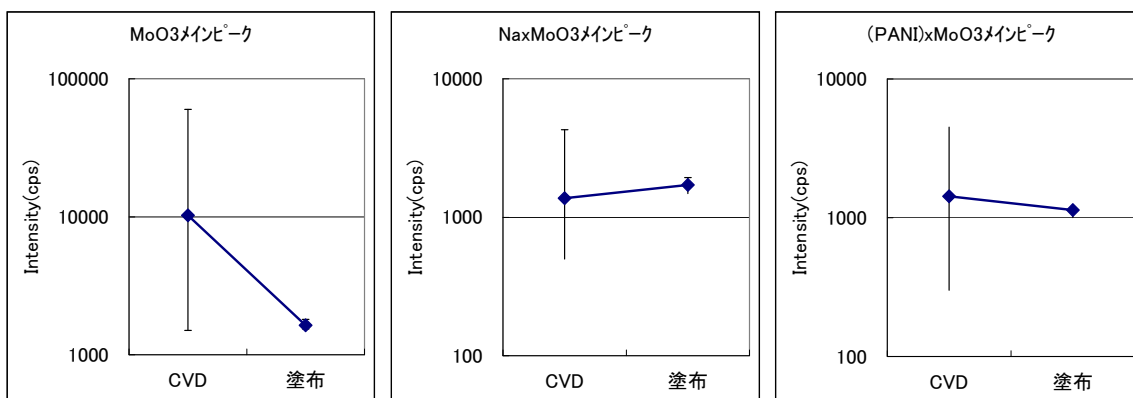
CVD 法 N=30 (5 ロット)、塗布法 N=5 (1 ロット) の XRD ピーク強度 (MoO₃ は (020) その他は (010)) と (PANI)_xMoO₃ 素子の抵抗値のバラツキをそれぞれ比較した結果を図Ⅲ-2-1-4-68 に示した。

XRD ピーク強度のバラツキは膜の配向性、膜厚、粒径の安定性を、素子抵抗値のバラツキは膜の緻密性の安定性を示すと考えられる。サンプル数に差があるものの、図からいずれの比較においても塗布法のほうがバラツキが抑えられてい

ることがわかり、塗布法の成膜プロセスが安定していることが実証された。今後塗布法のサンプルを増やし、より多くのデータを収集していきたい。

※CVD法N=30（5ロット）、塗布法N=5（1ロット）

XRDメインピーク比較結果



素子抵抗値比較結果

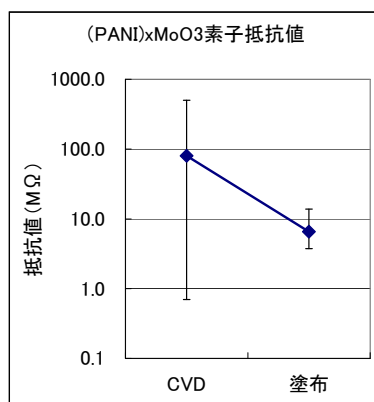


図 III-2-1-4-68 XRDメインピーク及び素子抵抗値比較結果

考察

塗布法で作製した膜が CVD で作製した膜に比べて安定した特性を示したのは膜の表面形状が影響していると考えられる。

MoO₃ 成膜状態での安定性については<背景及び目的>の項で述べたとおり、CVD では MoO₃ の成膜条件として、基板の温度が高く、原料ガス温度が低いことが求められる。この条件を実現させるためには成膜室の端部に基板を配置しなくてはならないが、ヒーターの中心部からずれるために温度の安定性に乏しくなることが成膜状態を不安定にしていると考えられる。一方塗布法の場合、基板への分散液の濡れ性が成膜性に影響していると考えられ、基板の表面状態が一定であれば MoO₃ の成膜性は安定すると考えられる。

PANI をインターカレートした後のハイブリッド膜の安定性について議論するために、塗布法及び CVD 法で成膜した有機無機ハイブリッドセンサ素子の SEM 像を図 III-2-1-4-69 に示した。図から塗布法のほうが CVD に比べてインターカレーション後の粒子の脱落が少ない様子が観察された。従ってインターカレーション後の抵抗値の安定性についても塗布法のほうが優れているものと考えられる。

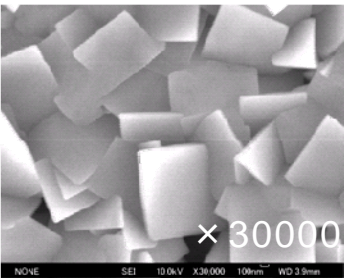
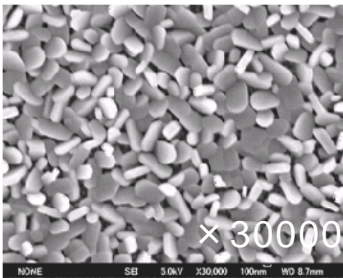
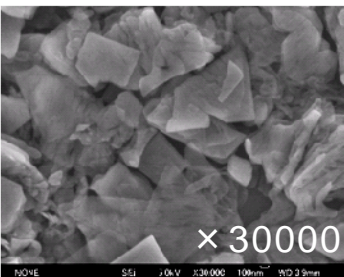
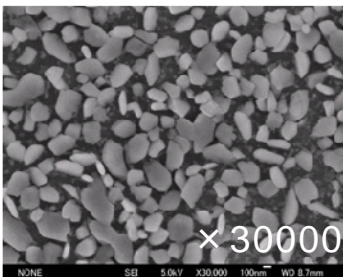
	塗布法	CVD
MoO ₃		
インターカレーション後 (PANI) _x MoO ₃		 — 500nm

図 III-2-1-4-69 塗布法で作製した膜とCVDで作製した膜の比較

塗布法 MoO₃ 薄膜のセンサ応答性評価

塗布法 MoO₃ 薄膜の成膜安定性評価で塗布法 MoO₃ により作製した (PANI)_xMoO₃ センサ素子の VOC 応答性を評価した。

計測温度 100℃、アセトアルデヒドガス 25,50,75,100,200,400ppb を 20 分導入したときの抵抗変化を計測した。結果を図 III-2-1-4-70 に示した。

図からアセトアルデヒドに対して抵抗の増加により応答を示していることが観察され、塗布法で作製した有機無機ハイブリッドセンサ素子であってもアルデヒドセンサとして機能することが確認された。ただし、その応答感度は 1~2% 程度であり、それほど高くない。またアルデヒドガスを導入していない状態のベースの抵抗値が時間が経過するごとに低下するドリフト現象が起きている。これらは CVD で作製した MoO₃ を用いたセンサ素子でも同様の現象が起きており、共通の課題である。

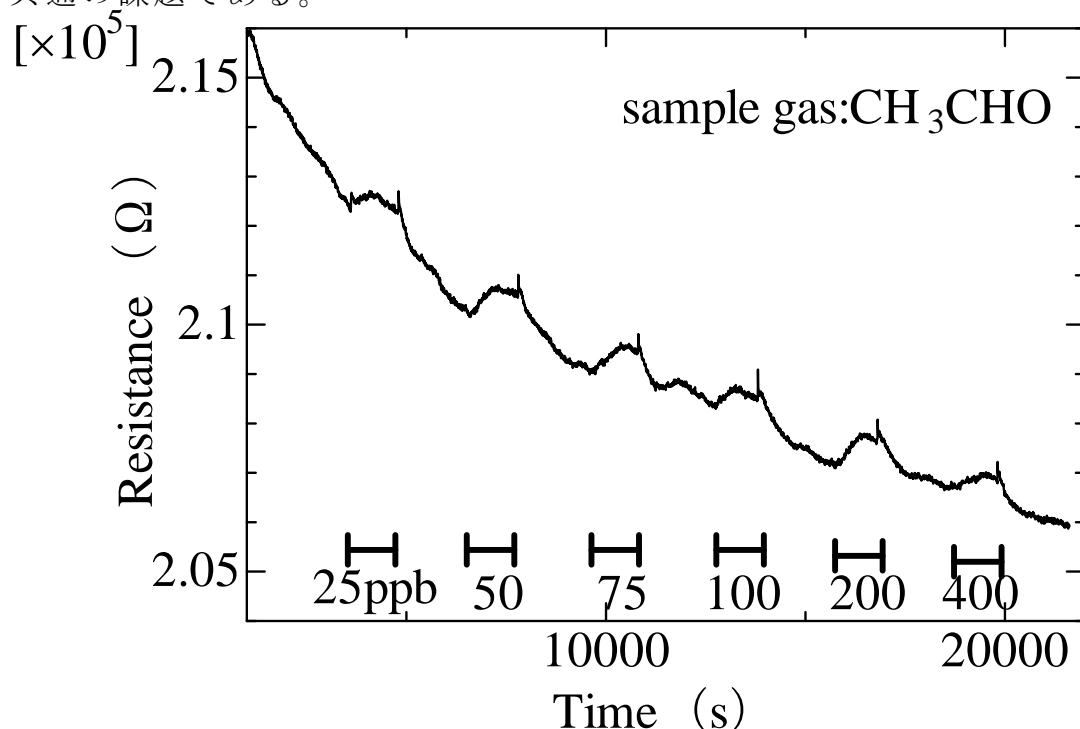


図 III-2-1-4-70 塗布法で作製した (PANI)_xMoO₃ センサ素子のアセトアルデヒドガス応答結果

従来の不安定な成膜を改善するために、新規に塗布法による MoO₃ 成膜技術を開発した。作製条件の最適化により、塗布法で形成した MoO₃ 薄膜の配向性は高く、成膜ばらつきを抑えることが可能となった。塗布法で作製した MoO₃ 薄膜を用いて作製した有機無機ハイブリッドセンサ素子は ppb レベルのアセトアルデヒドに対しても抵抗上昇による応答を示した。

センサ素子のデバイス化

センサ素子のパッケージング

産業技術総合研究所にて開発の芳香族系 VOC、T-VOC、アルデヒドセンサをパッケージングすることによりそれぞれデバイス化した。図 III-2-1-4-71 に各センサのデバイス化仕様を示した。

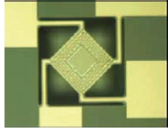

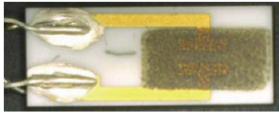
	芳香族系	アルデヒド系	TVOC系
			
材料	金属酸化物半導体 WO_3	有機無機ハイブリッド ①(PANI)x MoO_3 、②(PTHNA)x MoO_3	金属酸化物半導体 SnO_2 (Pt0.5%+Pd0.5%)
基板	ヒーター内蔵シリコン基板(MEMS)	シリコン基板(フラット)	ヒーター付アルミナ基板
ヒーター	ダイヤフラム部に形成	アレイ化基板(アルミナ)の裏面に形成	アルミナ基板の裏面に形成
温度	400°C	60°C	250°C
デバイス	ヒーター内蔵シリコン基板のダイヤフラム部にデイスベンサ法にてセンサ材料(WO_3)を直接形成 基板全体図 ダイヤフラム部拡大図 Ptヒーター Pt電極 WO_3 膜	アレイ化基板(アルミナ)にセンサ素子チップを低VOC接着剤でダイヤタッチ ①(PANI)x MoO_3 ②(PTHNA)x MoO_3 表面 裏面 Au電極 Ptヒーター	センサ素子の状態で使用 Au電極 SnO_2 (Pt0.5%+Pd0.5%) 表面 裏面 Ptヒーター

図 III-2-1-4-71 センサ素子のデバイス化仕様

芳香族 VOC 用センサ素子のデバイス化

芳香族系 VOC 用では、ヒーター内蔵基板の上にディスペンサー法によりセンサ素子を形成することによりデバイス作製を行った。ディスペンサー法は、センサ素子材料の前駆体液を基板上の複数の素子部にディスペンスすることにより、アレイ化デバイスを作製する方法である。

基板として H18 年度に開発した MEMS 技術を応用したシリコン基板を用いた。外形 2.5mm□の中に素子部を 2 個形成しアレイ構造としている。素子部にはヒーターパターンと櫛型電極パターンを形成した。ヒーターから発生した熱が基板裏面から損失することをできるだけ抑えるため、素子部をダイヤフラム構造とした。ダイヤフラムは 175 μm□である。中心部の櫛型電極は Pt を使い、ライン/スペース = 2 μm/2 μm である。素子部分は中心部分に実際にセンサ材料を形成する櫛型電極を配置し、外周部分にヒーターパターンを配置した。

シリコン基板を金属ステムに接着しワイヤーボンドにより電氣的に接続することでパッケージングした。

アルデヒド用センサ素子のデバイス化

アルデヒド用では、2 種類のアルデヒド用センサ素子 ((PANI)_xMoO₃、(PTHNA)_xMoO₃) を使い、チップ実装法によりセンサ素子をアレイ化することによりデバイス作製を行った。チップ実装法は、異なる種類の複数のセンサ素子を 1 枚の基板の上に実装することにより、アレイ化デバイスを作製する方法である。

H17 年度に開発した、センサ駆動条件でアウトガスの発生しないダイアタッチ材をセンサ素子とヒーター付きセラミックス基板の接着に用いた。

セラミック基板は、表面にセンサ素子接着面と抵抗測定用電極を備え、裏面にヒーターパターンを形成している。表面の抵抗測定用電極は、スルーホールによって裏面のはんだ接続用電極につながっている。

セラミック基板は角型の金属ステムに実装した。なお、セラミック基板の裏面にはヒーターパターンが形成されているため、電氣的接続のため電極にはんだ付けした 5 本のワイヤーを利用して、セラミック基板を金属ステム上に釣り上げた状態にすることで、セラミック基板の裏面と金属ステムが接触しないようにパッケージングした。

T-VOC 用センサ素子のデバイス化

T-VOC 用では複数のセンサ素子を必要としないことから、センサ素子をそのままステムに実装することでパッケージングした。センサ素子の表面に SnO₂ 系の膜が形成され、裏面にはヒーターパターンが形成されている。

芳香族 VOC センサ用ヒーター内蔵基板の特性

芳香族 VOC センサはガス感度を考慮した場合、 WO_3 膜を 400°C に加熱した状態で使用することが望ましい。そこでヒーターパターンを 400°C に加熱するのに必要な電圧印加条件を求めた。電圧印加条件を求めるには、電圧印加時の温度を赤外線サーモグラフィで測定する必要があるが、 WO_3 膜の放射率が不明なためセンサ素子を直接温度計測することはできない。そのため、次の方法をとった(図 III-2-1-4-72 参照)。基板上に放射率既知の黒体スプレーを塗布し、電圧印加に伴う電流値と温度を計測した。この測定により 400°C 到達に必要な Pt ヒーターの抵抗値を算出することができる($206.6\ \Omega$)。この 400°C 到達に必要な Pt ヒーターの抵抗値になるように、実際のセンサに用いる WO_3 膜を形成したセンサ素子の印加電圧を制御することで、正確にセンサ素子を 400°C に加熱することが可能になる。

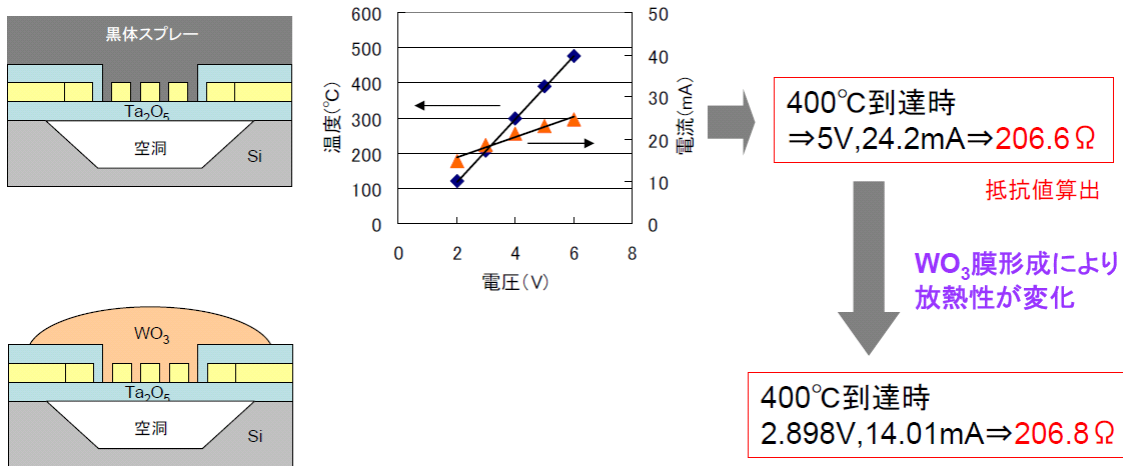


図 III-2-1-4-72 ヒーター電源設定値の決定

次に時間的なヒーター通電条件を求めるため、オシロスコープを用いて温度の立ち上がり速度の計測を行った。ヒーターに 400°C 加熱に必要な電圧を印加したときに電圧が安定化するのに要する立ち上がり時間と、電圧印加を中止したときに電圧が 0 に戻るまでに要する減衰時間を計測した(図 III-2-1-4-73 参照)。その結果、立ち上がりは約 16msec、減衰は約 0.16msec とどちらも高速であることが確認された。従ってヒーターへの通電は抵抗測定時のみ実施すればよいことがわかった。

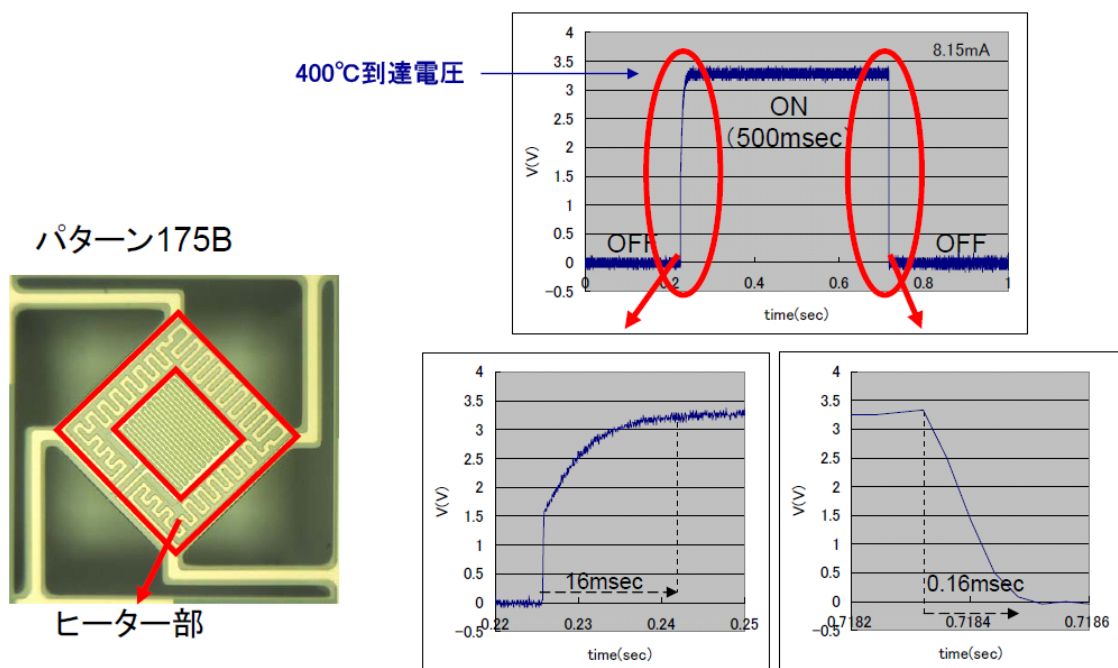


図 III-2-1-4-73 ヒーター温度立ち上がり速度の測定

WO₃ 膜形成条件検討

芳香族系 VOC センサの感度に直接影響する WO₃ 膜の最適化を行った。基本的なプロセスは産業技術総合研究所により開発された手法を踏襲し、ここでは主に WO₃ 前駆体分散濃度を調整することにより膜厚の最適化を図った。WO₃ 膜作製プロセスを図 III-2-1-4-74 に示した。タングステン酸アンモニウム水溶液に硝酸を添加することでタングステン酸の沈殿物が生成した。生成物をエチレングリコール中に分散した懸濁液をマイクロマンピレーターで基板上にディスペンスし、乾燥・焼成することにより WO₃ 膜を形成した。

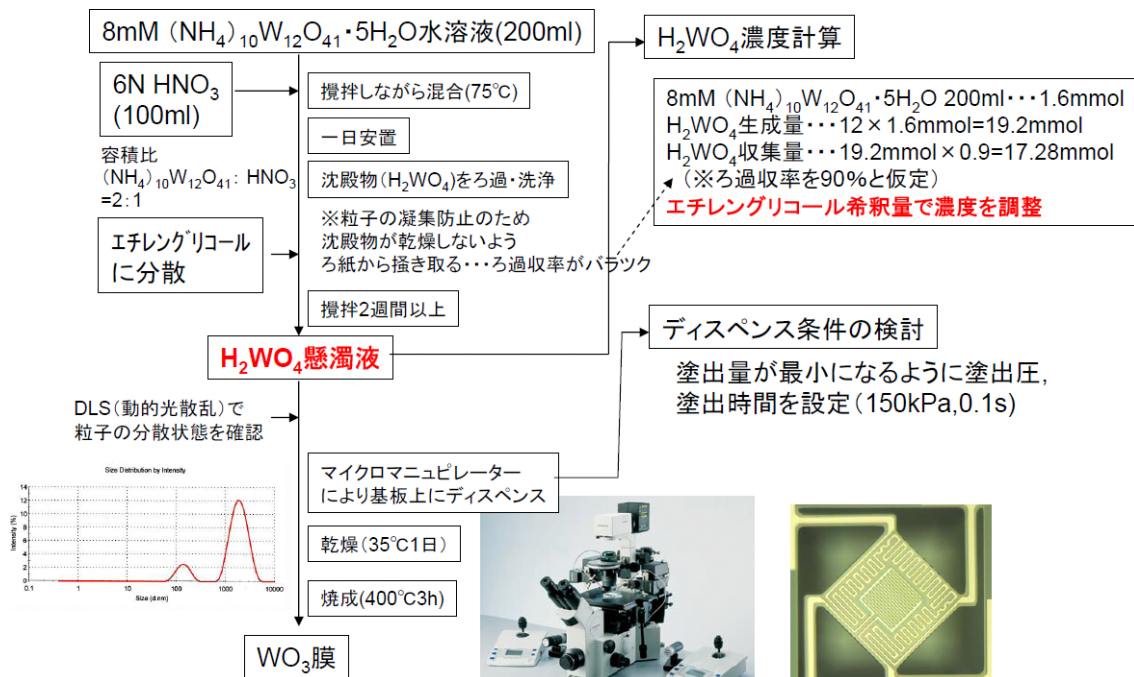


図 III-2-1-4-74 WO₃ 膜形成プロセス

タングステン酸分散液濃度を 1.728、0.864、0.432、0.216、0.108、0.054 mol/l としたときの膜の状態をマイクロスコープにより観察した。その様子を図 III-2-1-4-75 に示した。タングステン酸の濃度が高いと膜のひび割れが発生した。一方タングステン酸の濃度を薄くすると、基板上の櫛型電極がはっきり見えてくることから、膜の櫛型電極へのカバレッジが悪化することがわかった。

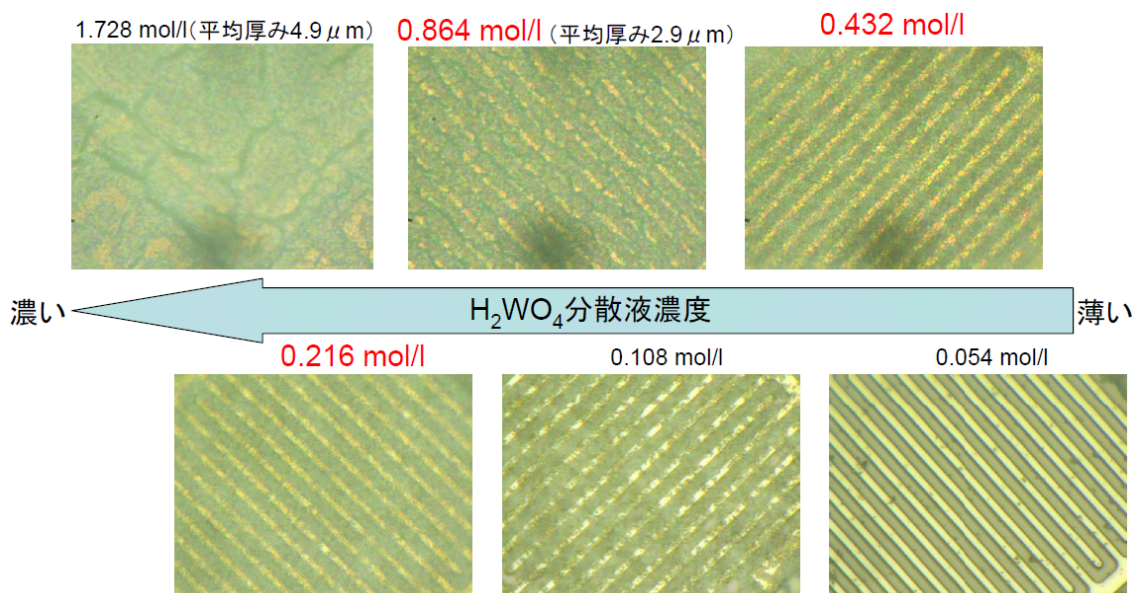
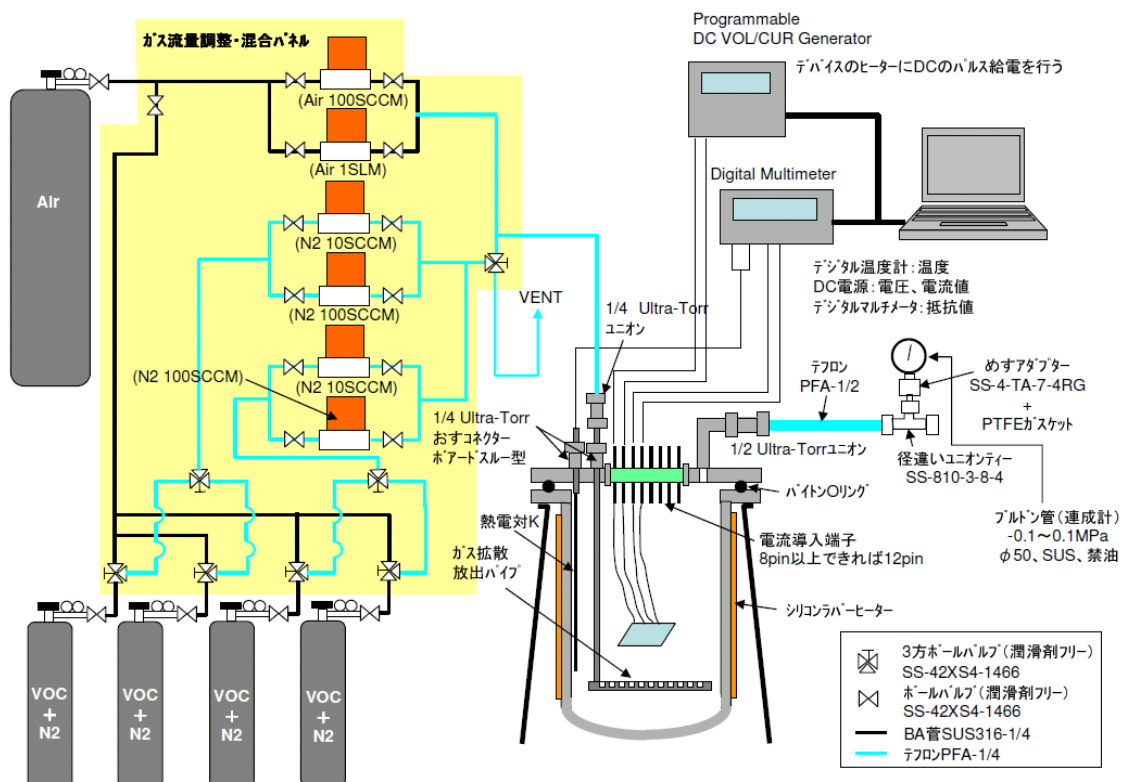


図 III-2-1-4-75 マイクロスコープ観察結果

0.864~0.216mol/l のときのセンサの感度を測定した。センサ評価は、図Ⅲ-2-1-4-76、図Ⅲ-2-1-4-77 に示したセンサ評価装置を用いて実施した。図Ⅲ-2-1-4-78 にトルエンを評価ガスにしたときのセンサ感度を示した。タングステン酸分散液の濃度が濃いほどセンサが高感度になることが確認された。また同条件で作製された素子は特性がほぼ同一であることから、この濃度範囲ではひび割れによる感度低下の影響は見られなかった。

以上からひび割れによる影響がなく、最もトルエンに関して高感度であった0.864 mol/l を最適条件として採用した。

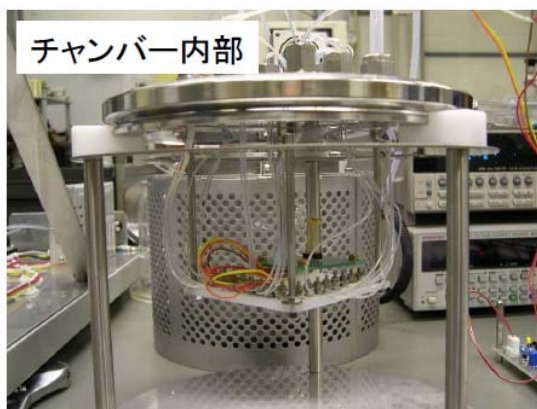


図Ⅲ-2-1-4-76 センサ評価装置概要 (ガス流路、抵抗測定回路、電源回路)

ガス流量調整パネル



チャンバー内部



チャンバー外観

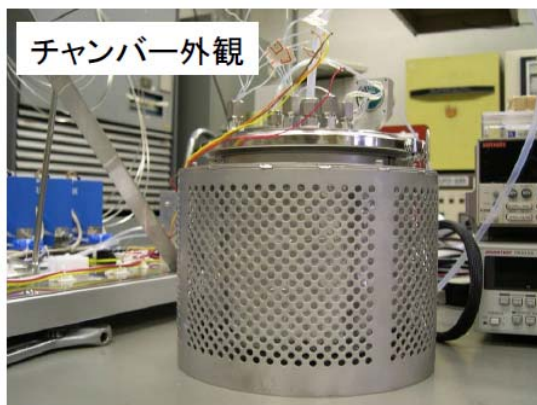


図 III-2-1-4-77 センサ評価装置外観

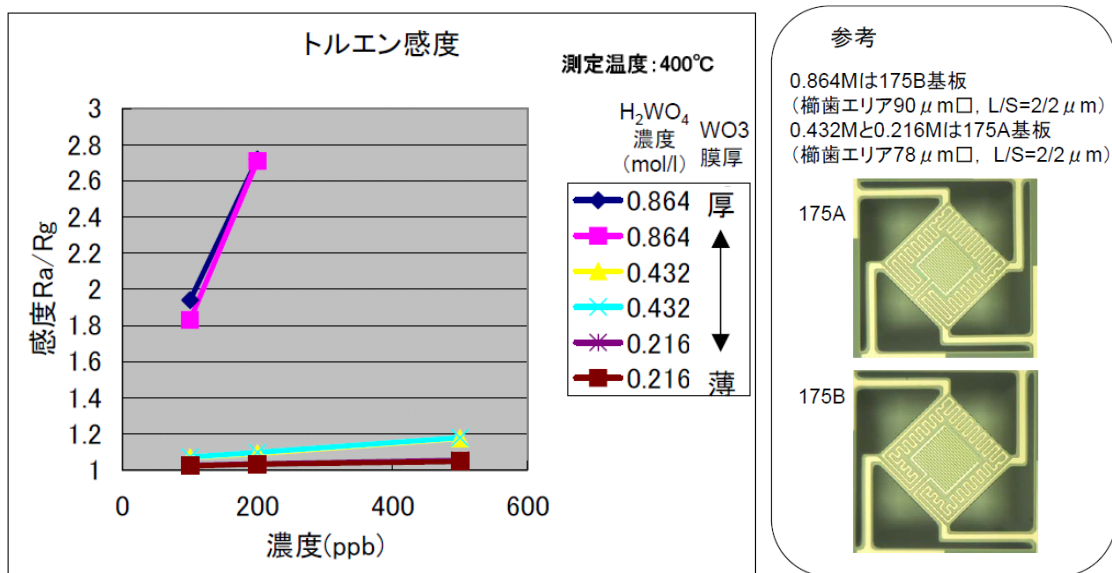
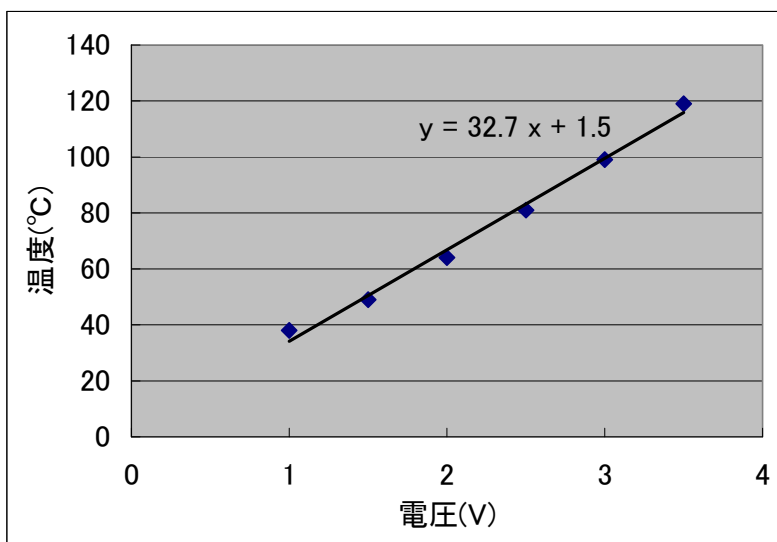


図 III-2-1-4-78 タングステン酸の濃度差によるセンサ特性の違い

アルデヒドセンサ用ヒーター付き基板の特性

アルデヒドセンサを駆動するには、40～100℃程度に加熱した状態が望ましい。そこでヒーターパターンを加熱制御するのに必要な電圧印加条件を求めた。

熱電対をセンサ表面に貼付し、ヒーターパターンへの印加電圧とセンサ表面の温度の関係を計測した。計測結果を図Ⅲ-2-1-4-79に示した。温度と電圧が直線関係となり、任意の温度に制御できることがわかった。

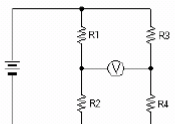
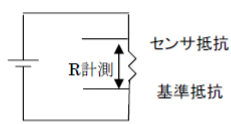



図Ⅲ-2-1-4-79 アルデヒドセンサ用ヒーター付き基板のヒーター特性

プロトタイプ of 作製

抵抗測定回路の設定

今回のプロジェクトで用いる全てのセンサは抵抗変化型であるので、抵抗を測定するための回路を設計する必要がある。抵抗測定回路は図Ⅲ-2-1-4-80に示したように、ブリッジ方式、定電流方式、電圧降下方式の3種類が挙げられる。

種類	ブリッジ方式	定電流方式	電圧降下方式
測定原理	 <p>$R1 \times R4 = R2 \times R3$により センサ抵抗値を計測</p>	 <p>一定の電流を入力し センサ抵抗を計測</p>	 <p>一定の電圧を入力し基準抵抗の 電圧値からセンサ抵抗を算出</p>
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・電源の影響を受けない ・測定精度が高い ・各抵抗の電流、電圧が一定ではない 	<ul style="list-style-type: none"> ・定電流を印加 ・高抵抗になると微小電流を印加する必要がある・・・電源安定性必要 	<ul style="list-style-type: none"> ・定電圧を印加 ・抵抗変化の許容幅大 ・安価 ・高精度測定には電源の安定性必要

図Ⅲ-2-1-4-80 抵抗測定回路の種類

どの方式の抵抗測定回路を使うかを決定するために、センサ素子の V-I 特性を測定した。その結果を図 III-2-1-4-81 に示した。芳香族用とアルデヒド用は V-I の関係が非線形となる非オーミックな特性を示し、電流値を一定にしないと抵抗が安定しないため、定電流方式を選択した。一方、TVOC 用は V-I が線形関係となるオーミックな特性を示したため、センサの抵抗測定回路としては一般的な電圧降下方式を選択した。

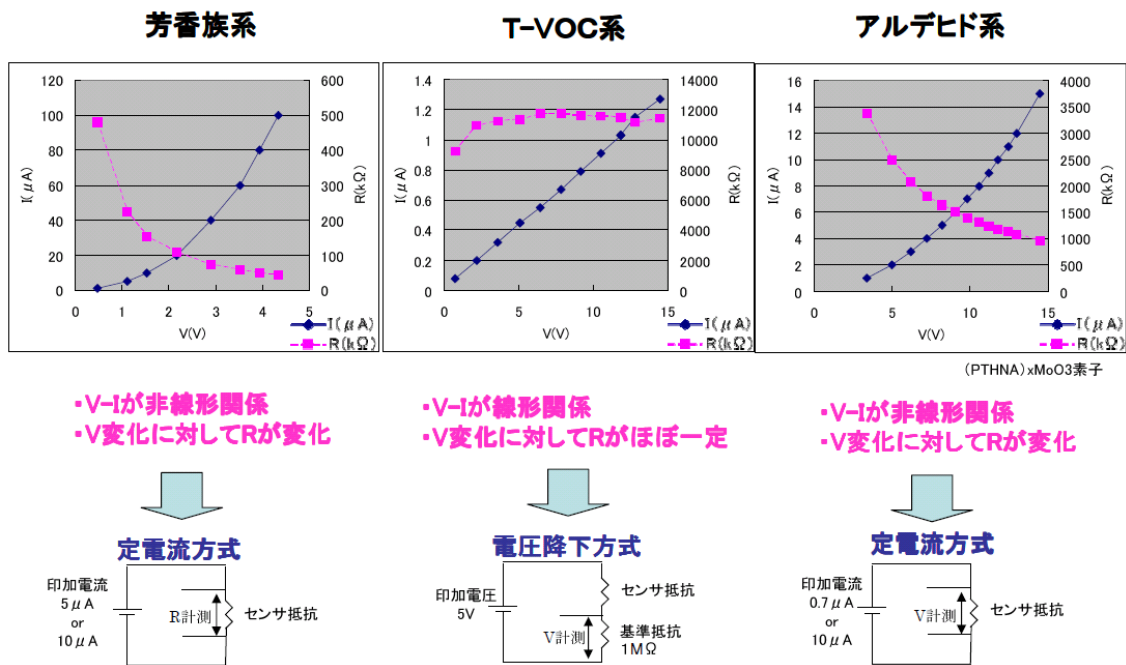


図 III-2-1-4-81 センサ素子の V-I 特性比較

芳香族系 VOC センサのプロトタイプ

作製したプロトタイプの回路図と写真を図 III-2-1-4-82 に示した。抵抗測定回路は LPF と AD 変換を介して CPU 回路に接続し、ヒーター回路は直接 CPU 回路に接続した。測定データの蓄積と詳細な測定パラメーターを設定するため CPU 回路とパソコンを接続した。抵抗測定回路は定電流方式を選択した。

測定パラメーターの設定事項は主に、抵抗測定回路への電流印加条件、ヒーター回路への電圧印加条件、検量線データ、測定間隔、平均化回数、AD 変換分解能である。ここで検量線データとはセンサ素子の抵抗値と VOC ガス濃度の関係であり、抵抗測定回路で読み取った素子の抵抗値は検量線データによって VOC ガス濃度に変換できる。従ってプロトタイプを駆動させるためにはまず検量線データを取得する必要がある。

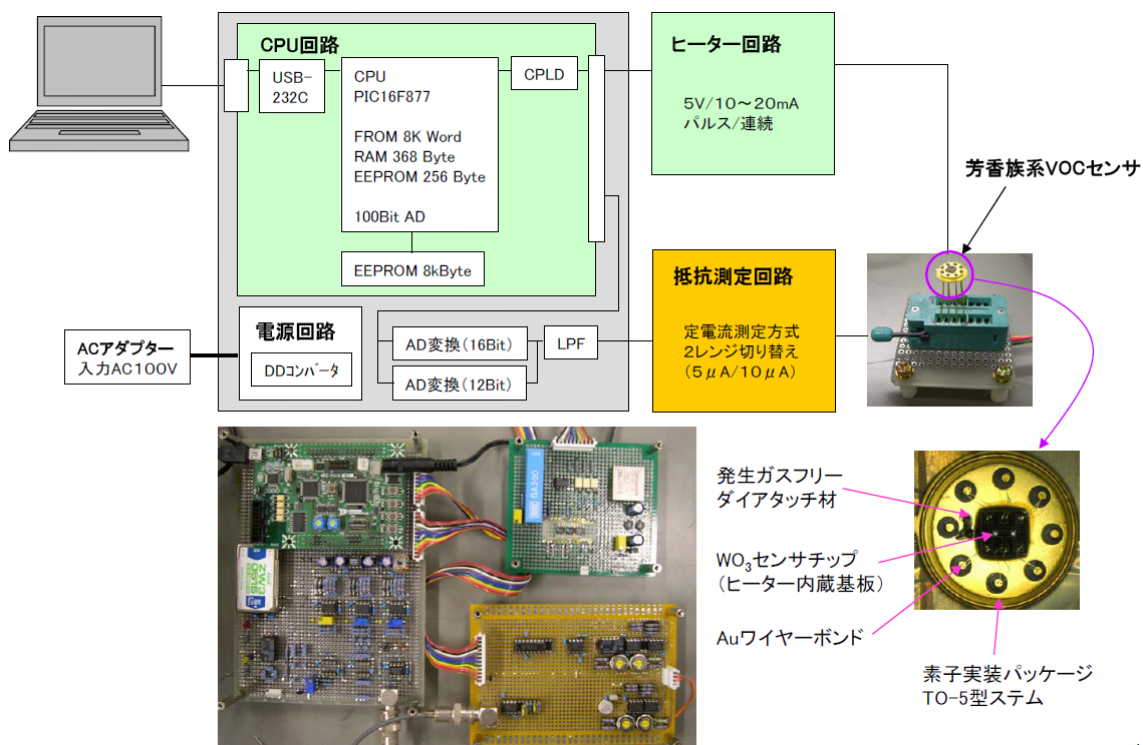


図 III-2-1-4-82 芳香族系 VOC センサプロトタイプの回路図と写真

トルエンの計測

プロトタイプを用いてトルエンの計測を試みた。まず検量線データを取得するためプロトタイプを用いて VOC ガス濃度と素子抵抗値の関係を求めた。トルエンの濃度が 0、20、100、200ppb のときの素子抵抗値を求めた。その結果を図 III-2-1-4-83 に示した。

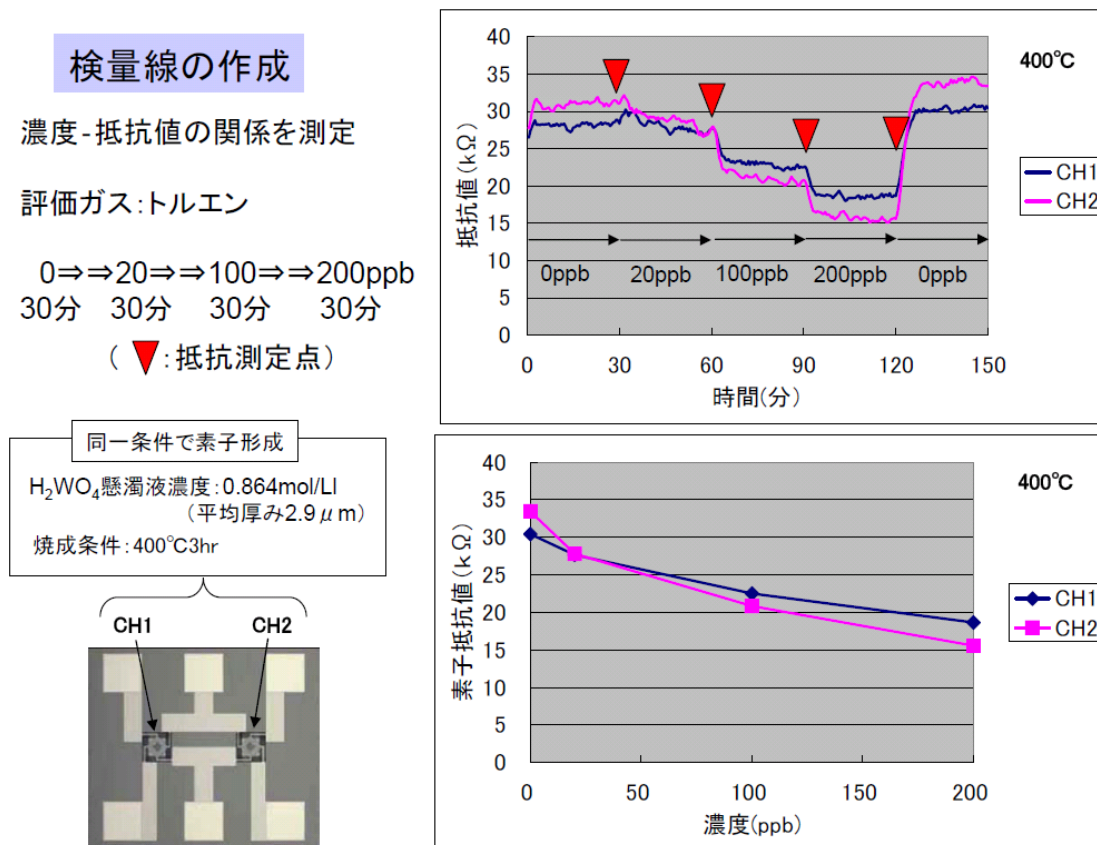
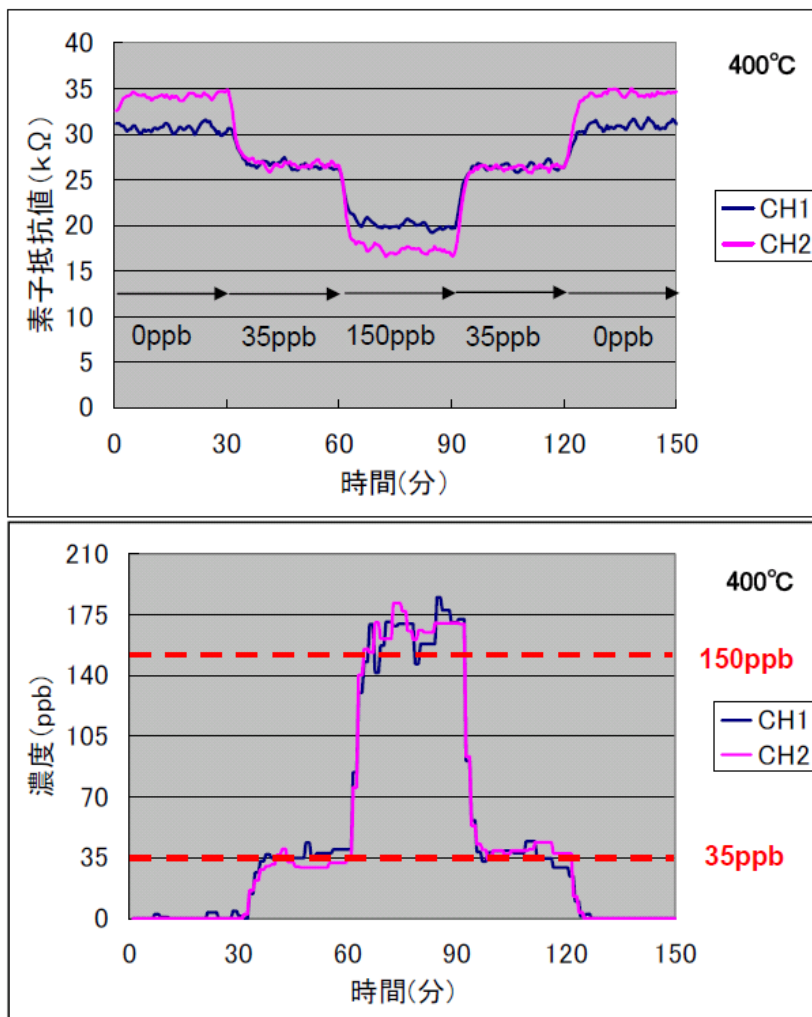


図 III-2-1-4-83 検量線の作成(トルエン)

図Ⅲ-2-1-4-83 の検量線をプロトタイプに入力して、実際にトルエンを 35→150→35ppb 各 30 分間流してプロトタイプを駆動させたときのプロトタイプから算出される濃度を図Ⅲ-2-1-4-84 に示した。なお、トルエン 35ppb は厚生労働省指針値の 1/2 の濃度である。図Ⅲ-2-1-4-65 から 35、150ppb とともに精度良く計測されていることが確認された。



図Ⅲ-2-1-4-84 対象ガスをトルエンとしたときのプロトタイプによる計測結果

キシレンの計測

トルエンと同様にキシレンについてもプロトタイプによる濃度計測を試みた。

図Ⅲ-2-1-4-85 にキシレンの濃度が 0、50、150、300ppb のときの素子抵抗値を計測し作成した検量線を示した。

図Ⅲ-2-1-4-85 の検量線をプロトタイプに入力して、実際にキシレンを 100→200→100ppb 各 30 分間流してプロトタイプを駆動させたときのプロトタイプから算出される濃度を図Ⅲ-2-1-4-86 に示した。なお、キシレン 100ppb は厚生労働省指針値の 1/2 の濃度である。図Ⅲ-2-1-4-86 から 100、200ppb とともに精度良く計測されていることが確認された。

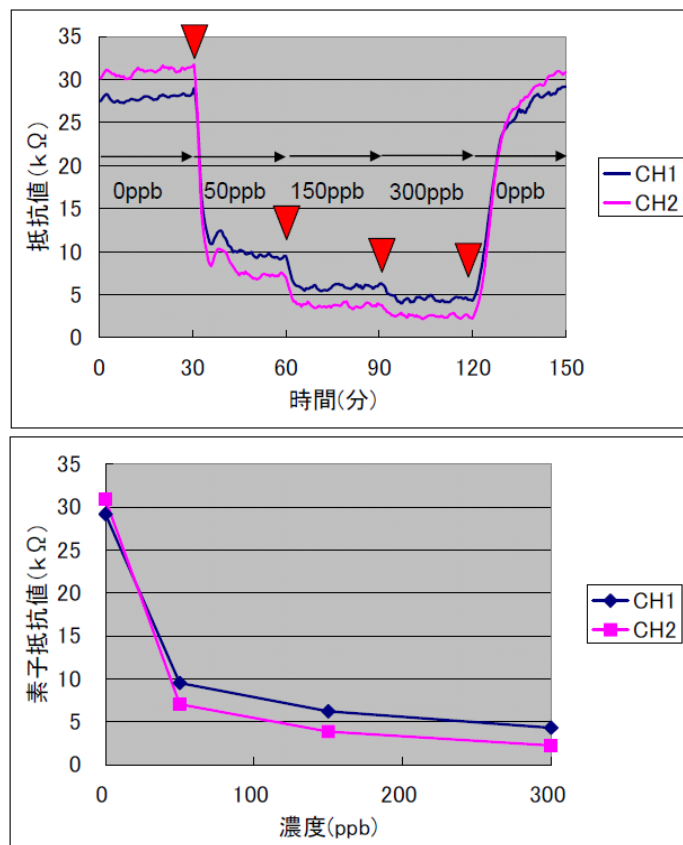
検量線の作成

濃度 - 抵抗値の関係を測定

評価ガス: キシレン

0⇒⇒50⇒⇒150⇒⇒300ppb
30分 30分 30分 30分

(▼ : 抵抗測定点)



図Ⅲ-2-1-4-85 検量線の作成 (キシレン)

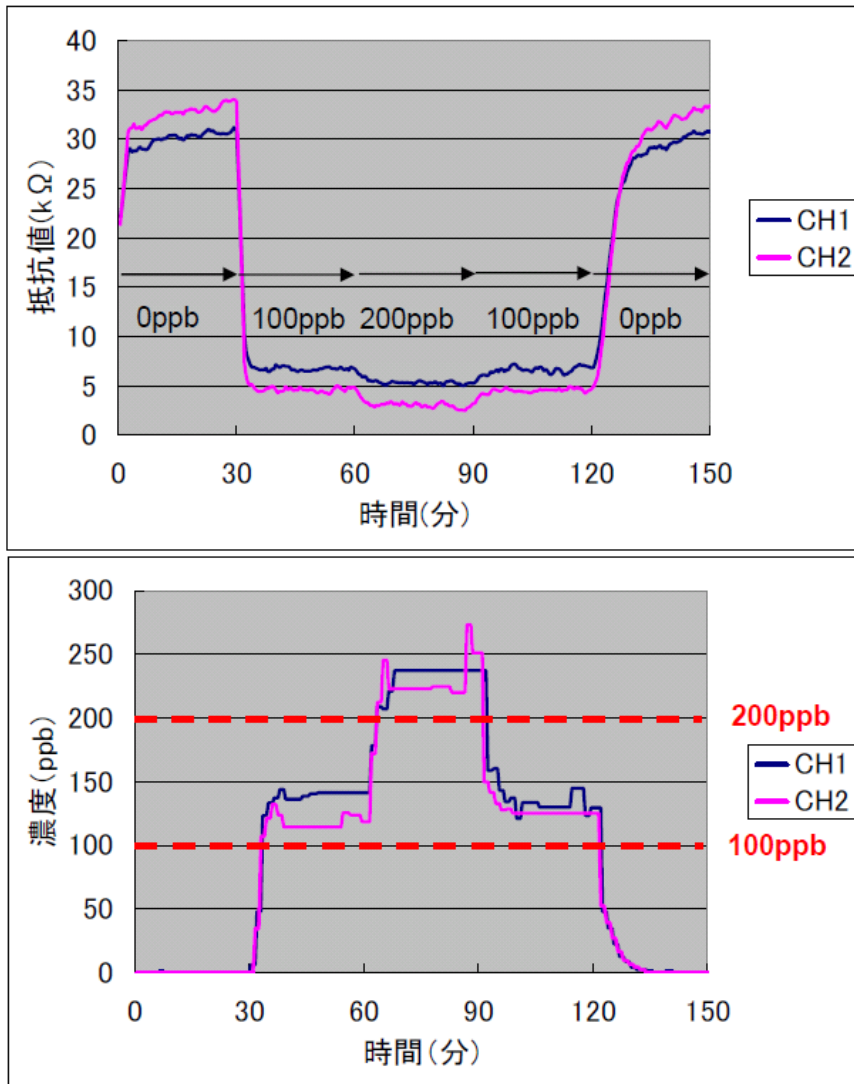


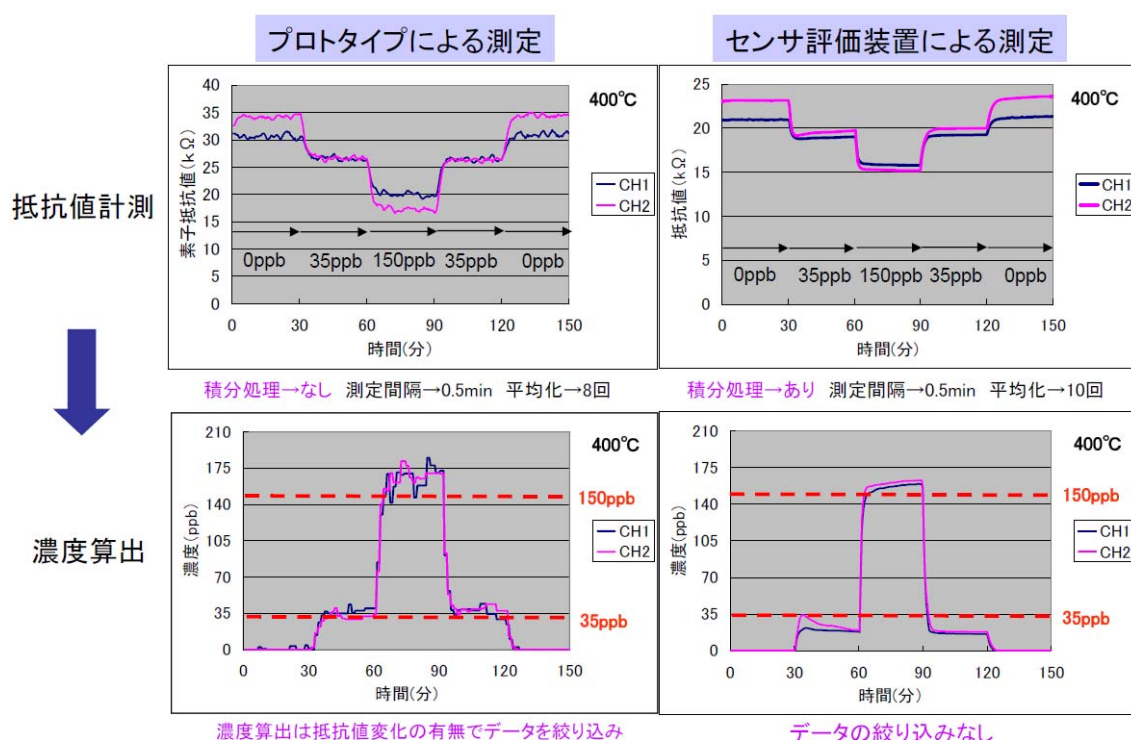
図 III-2-1-4-86 対象ガスをキシレンとしたときのプロトタイプによる計測結果

プロトタイプとセンサ評価装置の測定結果比較

プロトタイプの計測結果と一般のセンサ評価装置で測定した場合の結果を比較した。ここでいう一般のセンサ評価装置とは、抵抗測定回路にデジタルマルチメーターを、ヒーター回路に直流電源装置を使用した装置を示す。

トルエンを対象ガスにしたときの比較結果を図Ⅲ-2-1-4-87に、キシレンを対象ガスとしたときの比較結果を図Ⅲ-2-1-4-88にそれぞれ示した。

図Ⅲ-2-1-4-87、図Ⅲ-2-1-4-88から、トルエンとキシレンどちらも、若干プロトタイプの方のノイズが大きいものの、計測された濃度はほぼ同程度の精度を持っていることが確認された。プロトタイプのノイズが大きくなった理由としては、センサ評価装置のデジタルマルチメーターは高価な積分回路を搭載しており、ノイズが小さくなったためと考えられる。



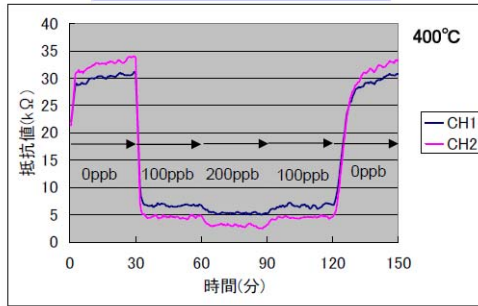
図Ⅲ-2-1-4-87 トルエンを対象ガスにしたプロトタイプとセンサ評価装置の比較結果

抵抗値計測



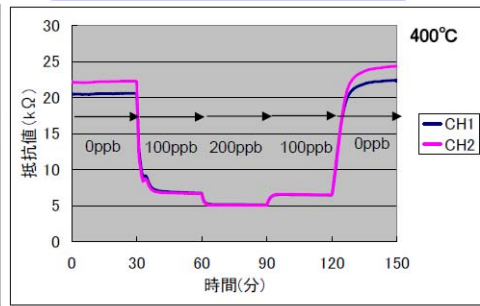
濃度算出

プロトタイプによる測定

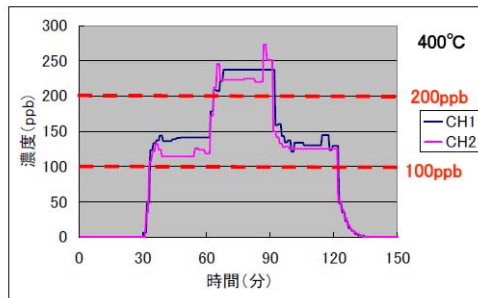


積分処理→なし 測定間隔→0.5min 平均化→8回

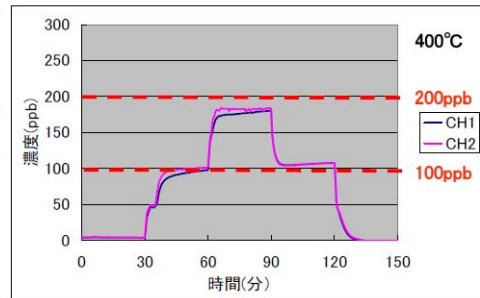
センサ評価装置による測定



積分処理→あり 測定間隔→0.5min 平均化→10回



濃度算出は抵抗値変化の有無でデータを絞り込み



データの絞り込みなし

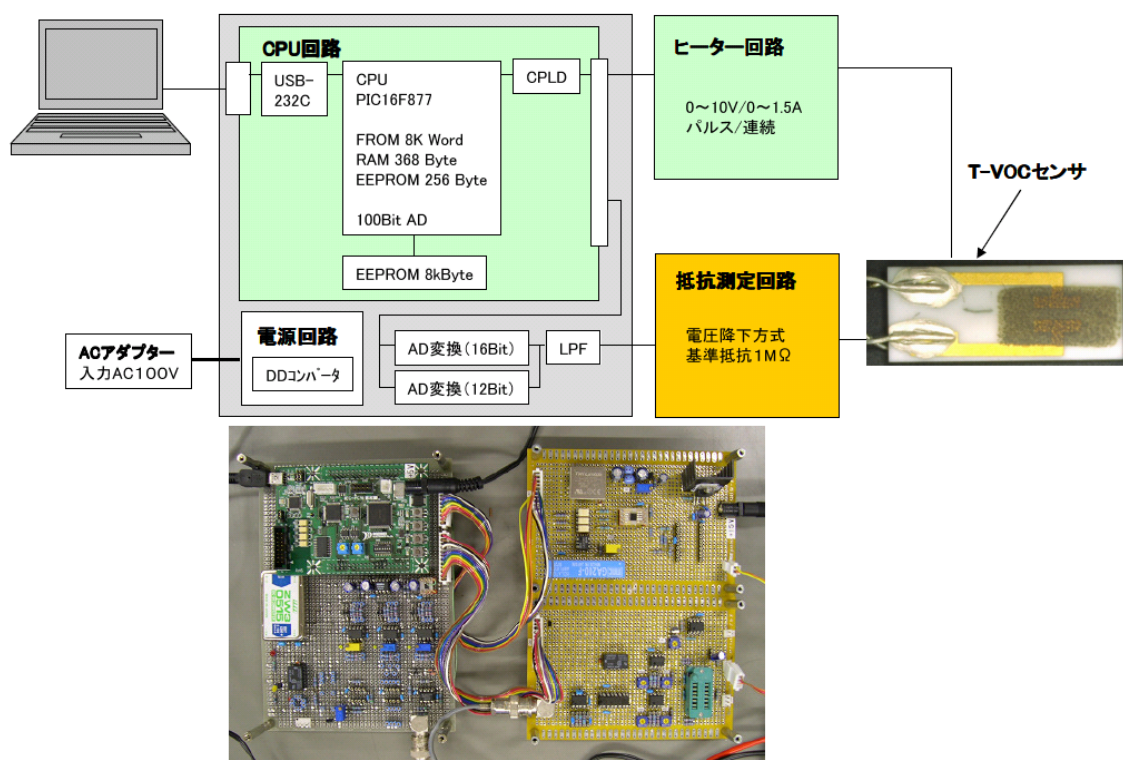
図 III-2-1-4-88 キシレンを対象ガスにしたプロトタイプとセンサ評価装置の比較結果

T-VOC センサのプロトタイプ

作製したプロトタイプの回路図と写真を図Ⅲ-2-1-4-89 に示した。抵抗測定回路は LPF と AD 変換を介して CPU 回路に接続し、ヒーター回路は直接 CPU 回路に接続した。測定データの蓄積と詳細な測定パラメーターを設定するため CPU 回路とパソコンを接続した。抵抗測定回路は電圧降下方式を選択した。

測定パラメーターの設定事項は主に、ヒーター回路への電圧印加条件、検量線データ、測定間隔、平均化回数、AD 変換分解能である。

プロトタイプを駆動させる手順としては、芳香族系 VOC センサのときと同様に、検量線データを取得し、パラメーターを入力した後に T-VOC 濃度計測を実施した。



図Ⅲ-2-1-4-89 T-VOC センサプロトタイプの回路図と写真

プロトタイプによる T-VOC の計測

まず検量線データを取得するため、プロトタイプを用いて VOC ガス濃度と素子抵抗値の関係を求めた。基準 T-VOC の濃度が 0、100、300、500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のときの素子抵抗値を求めた。この基準 T-VOC とは、独立行政法人建築研究所による実住宅での T-VOC 成分計測結果に基づき、産業技術総合研究所が設定した 17 種類の VOC を混合したガスである。

次に検量線をプロトタイプに入力して、実際に基準 T-VOC を 200→400→200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 各 30 分間流してプロトタイプを駆動し、プロトタイプから濃度を算出した。なお、T-VOC200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ は厚生労働省指針値の 1/2 の濃度である。計測結果を図 III-2-1-4-90 に示した。図 III-2-1-4-90 から 200、400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とともに精度良く計測されていることが確認された。

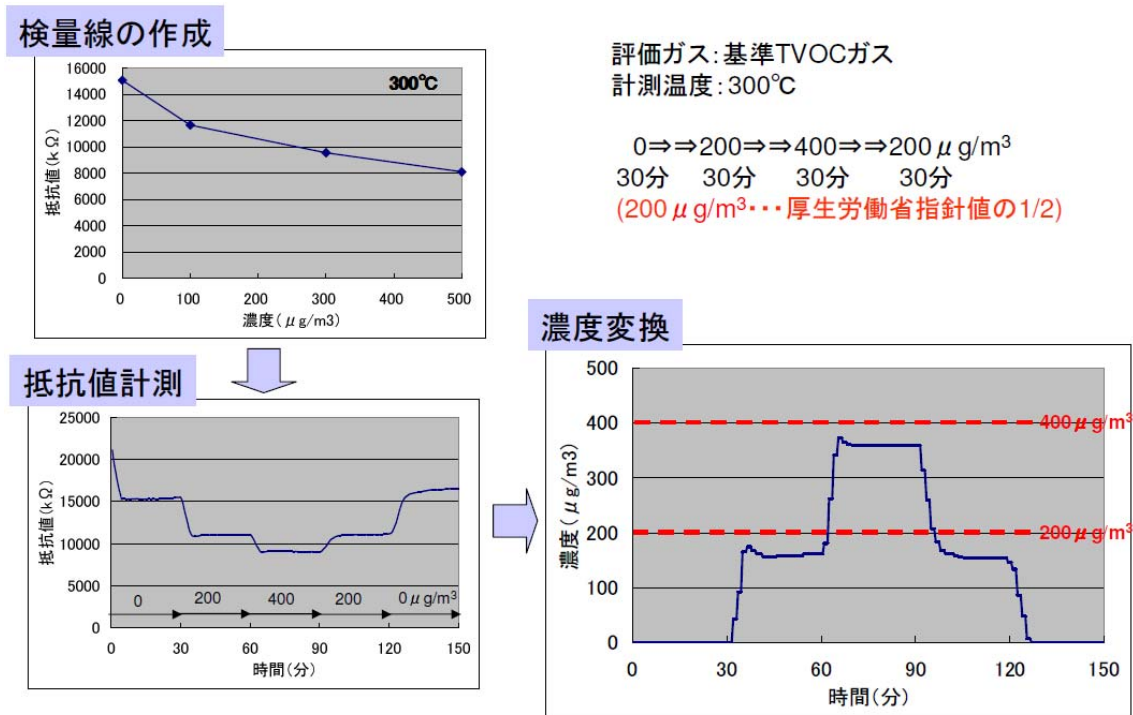
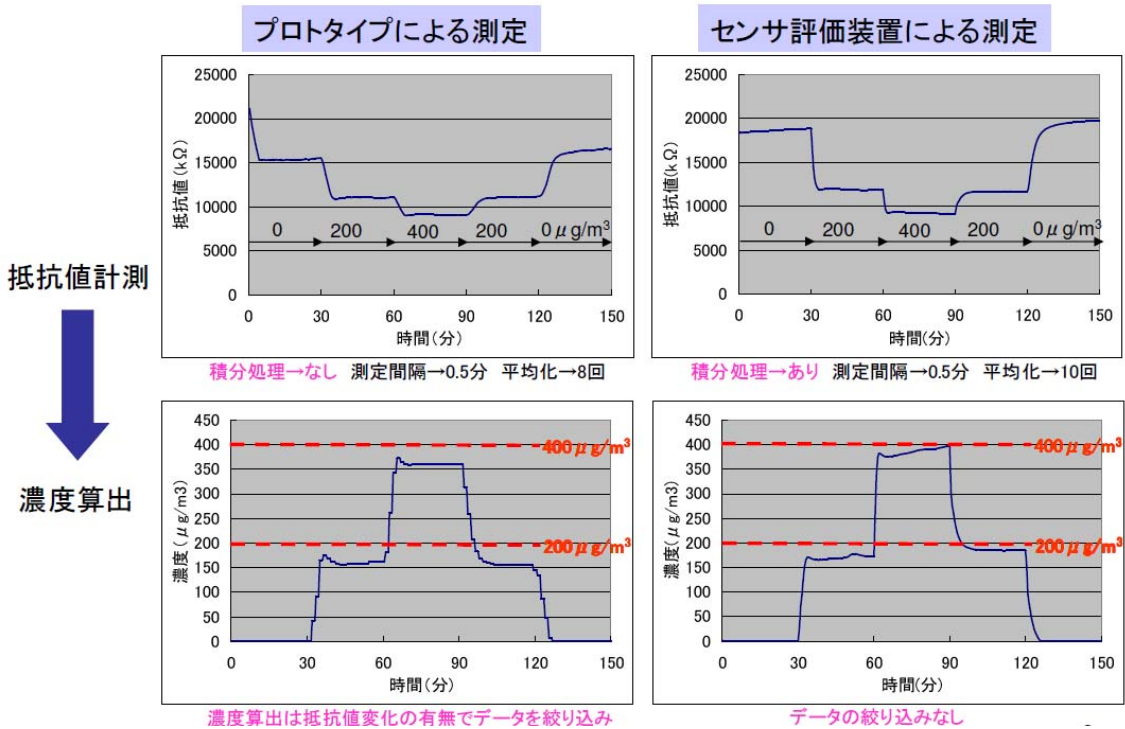


図 III-2-1-4-90 T-VOC センサプロトタイプによる T-VOC 濃度計測

プロトタイプとセンサ評価装置の比較結果

プロトタイプの計測結果と一般のセンサ評価装置で測定した場合の結果を比較した。比較結果を図Ⅲ-2-1-4-91示した。

図Ⅲ-2-1-4-91 から、若干プロトタイプの方のノイズが大きいものの、計測された濃度はほぼ同程度の精度を持っていることが確認された。プロトタイプのノイズが大きくなった理由としては、センサ評価装置のデジタルマルチメーターは高価な積分回路を搭載しており、ノイズが少なくなるためと考えられる。



図Ⅲ-2-1-4-91 プロトタイプとセンサ評価装置の比較結果

検量線の校正（ゼロ点校正）

抵抗変化型センサは、同じガス濃度でも素子抵抗値が変化してしまうという、抵抗値のドリフトが大きな問題となっている。ドリフトにより検量線にずれが生じてしまうことからプロトタイプによる濃度計測にも悪影響を及ぼしてしまう。そこで簡易にそのズレを補正するために、濃度 0 のときの素子抵抗値が検量線作成時と濃度計測時で異なる場合、検量線の抵抗値を補正することを試みた。

実際に図 III-2-1-4-90 で測定したときは濃度 0 のときの抵抗値が検量線よりも +469k Ω ずれていることが確認された。全ての濃度において +469k Ω 校正した検量線を用いて、濃度算出しなおすと図 III-2-1-4-92 のような結果が得られた。図 III-2-1-4-92 から校正無しに比べ、校正有りの方がより正確に濃度を算出していることが確認できた。従って、ゼロ点校正の効果が実証できた。

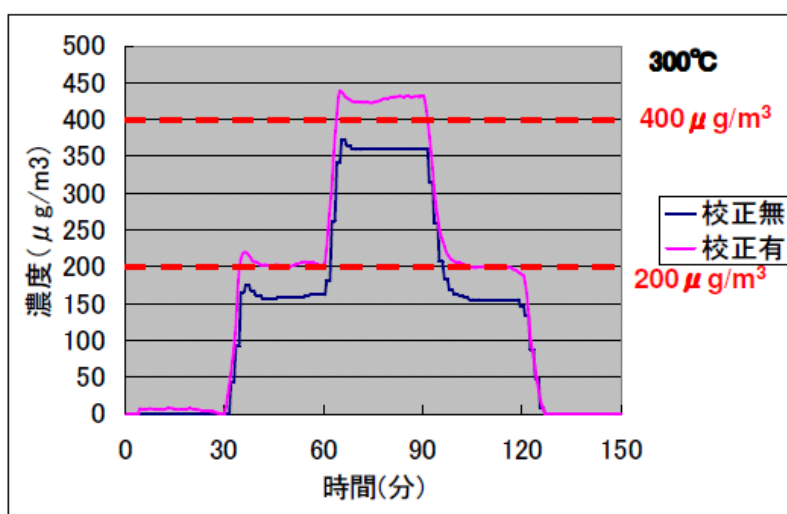
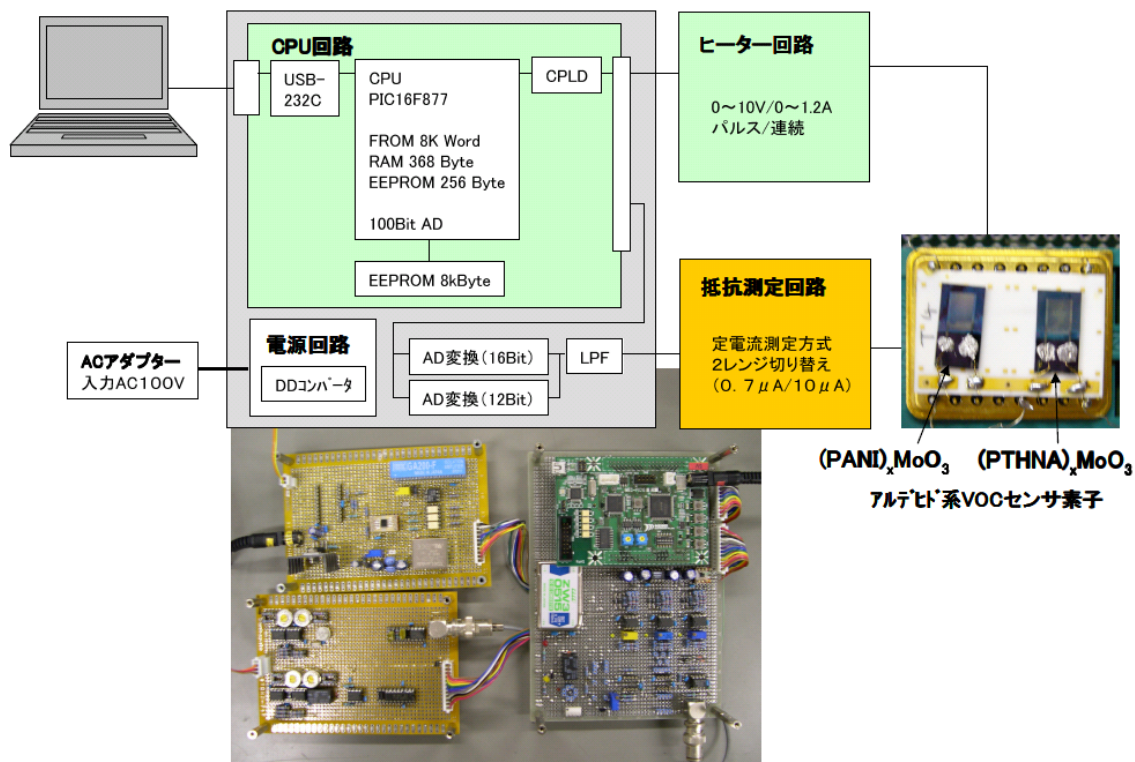


図 III-2-1-4-92 ゼロ点校正の効果

アルデヒド系プロトタイプ

作製したプロトタイプの回路図と写真を図Ⅲ-2-1-4-93 に示した。抵抗測定回路は LPF と AD 変換を介して CPU 回路に接続し、ヒーター回路は直接 CPU 回路に接続した。測定データの蓄積と詳細な測定パラメーターを設定するため CPU 回路とパソコンを接続した。抵抗測定回路は定電流方式を選択した。

測定パラメーターの設定事項は主に、抵抗測定回路への電流印加条件、ヒーター回路への電圧印加条件、検量線データ、測定間隔、平均化回数、AD 変換分解能である。



図Ⅲ-2-1-4-93 アルデヒドセンサプロトタイプの回路図と写真

複合ガスの濃度検出のアルゴリズム開発

産業技術総合研究所の研究により、 $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ センサ素子と $(\text{PTHNA})_x\text{MoO}_3$ センサ素子は、ホルムアルデヒドに対しては $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ の方が $(\text{PTHNA})_x\text{MoO}_3$ よりも強く応答し、逆にアセトアルデヒドに関しては $(\text{PTHNA})_x\text{MoO}_3$ の方が $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ よりも強く応答する傾向があることがわかっている。この違いを利用して、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを任意の濃度で混合したガスに対して、あらかじめ各アルデヒドガスに対する検量線を作成した両センサを用いて応答値を測定し、その応答値が各アルデヒドガスに対する応答値の足し合わせであると仮定すれば、 $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ と $(\text{PTHNA})_x\text{MoO}_3$ の応答に対して 2 元連立 1 次方程式を解くことによって各アルデヒドガスの濃度が分離できる。

本プロトタイプではその理論を適用してホルムアルデヒドとアセトアルデヒド混合ガスの個別ガス濃度を検出するアルゴリズムを導入した。その理論の概要図を図 III-2-1-4-94 に示した。

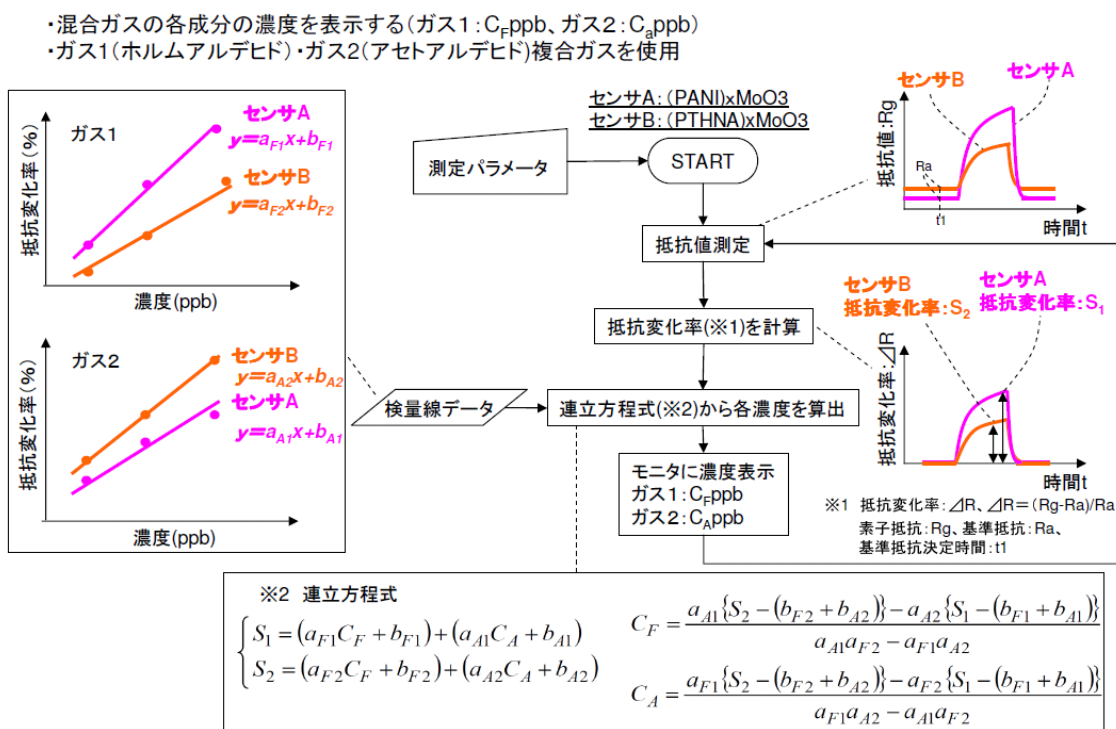
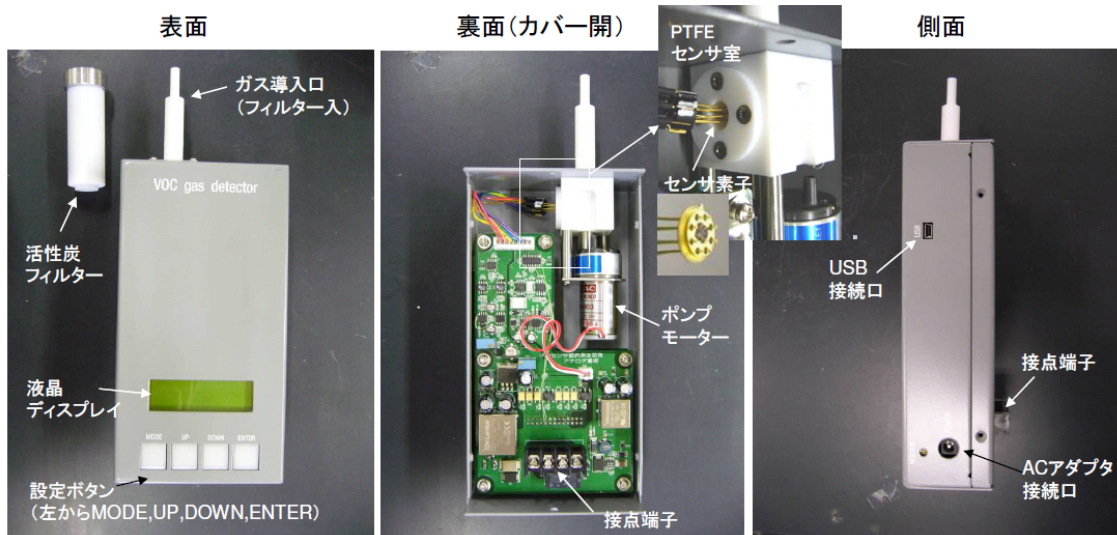


図 III-2-1-4-94 複合ガス濃度検出のアルゴリズム

小型プロトタイプの開発

小型プロトタイプの概要

芳香族系 VOC センサのプロトタイプについては、より実用に近い小型サイズのプロトタイプを作製した。図Ⅲ-2-1-4-95 に小型プロトタイプの写真を示した。従来のプロトタイプよりも回路基板を小型化し、筐体を新たに設計した。



図Ⅲ-2-1-4-95 小型プロトタイプ写真

さらに小型プロトタイプでは従来のプロトタイプにはない、種々の機能を付与した。その内容は以下の通りである。

- A、動作モードについては、センサの駆動条件の詳細設定及び、データの保存、加工ができるよう、パソコンと接続して動作するモードと、パソコンとは接続せず、単独で動作するモードを備えた。
- B、ガスのサンプリングについては、ポンプによる吸引方式を採択した。
- C、VOC 濃度を測定する前に、センサ素子を通常の測定温度よりもやや高い温度に加熱することにより、センサ素子表面に吸着したガス成分を除去するリフレッシュ機能を付与した。
- D、センサ素子の抵抗値のドリフト現象に対応するため、センサのゼロ点校正を行うことができる機能を追加した。ゼロ点校正とは、濃度 0 のときの素子抵抗値が検量線作成時と濃度計測時で異なる場合、検量線の抵抗値を補正することである。
- E、D で説明した、濃度 0 のときの素子抵抗値（ゼロ点）を計測するために、清浄な空気でのセンサ素子の抵抗値を測定する機能を追加した。活性炭を充填したフィルターをガス導入口に接続することにより、清浄化な空気をセンサ室に導入することでゼロ点を測定できるようにした。
- F、換気システムとしての応用を想定して、無電圧 a 接点を新たに設け、任意のしきい値以上の芳香族系揮発性有機化合物濃度を検出した際に、接続した換気装置が作動するようにした。

この小型プロトタイプの電源は AC100V で DC5V に変換される。また消費電力は 2.76W である。

小型プロトタイプの操作フローを以下に示し、図 III-2-1-4-96 に図示した。

- A、測定ガスの選択（トルエン or キシレン）→検量線の選択する
- B、リフレッシュ加熱→センサ吸着成分を除去する（450°C 30 分）
- C、ゼロガス測定→ゼロ点を計測する（400°C 30 分）
- D、リセット→検量線のゼロ点補正を行う
- E、閾値設定→接点 ON、OFF を切り替える濃度を設定する
- F、ガス測定→400°C 連続通電
- G、換気扇 ON/OFF→閾値、閾値判断測定回数に基づき接点を ON/OFF する

閾値判断回数を設定する意味は、ガス濃度が閾値を跨いだとき、接点の ON/OFF を切り替えるのだが、設定した閾値判断回数の測定点で連続して跨いだ状態になったときに初めて接点の ON/OFF を切り替えるようにするためである。これはノイズの影響により閾値を跨いでしまっても接点が切り替わってしまう誤作動の恐れをなくするためである。

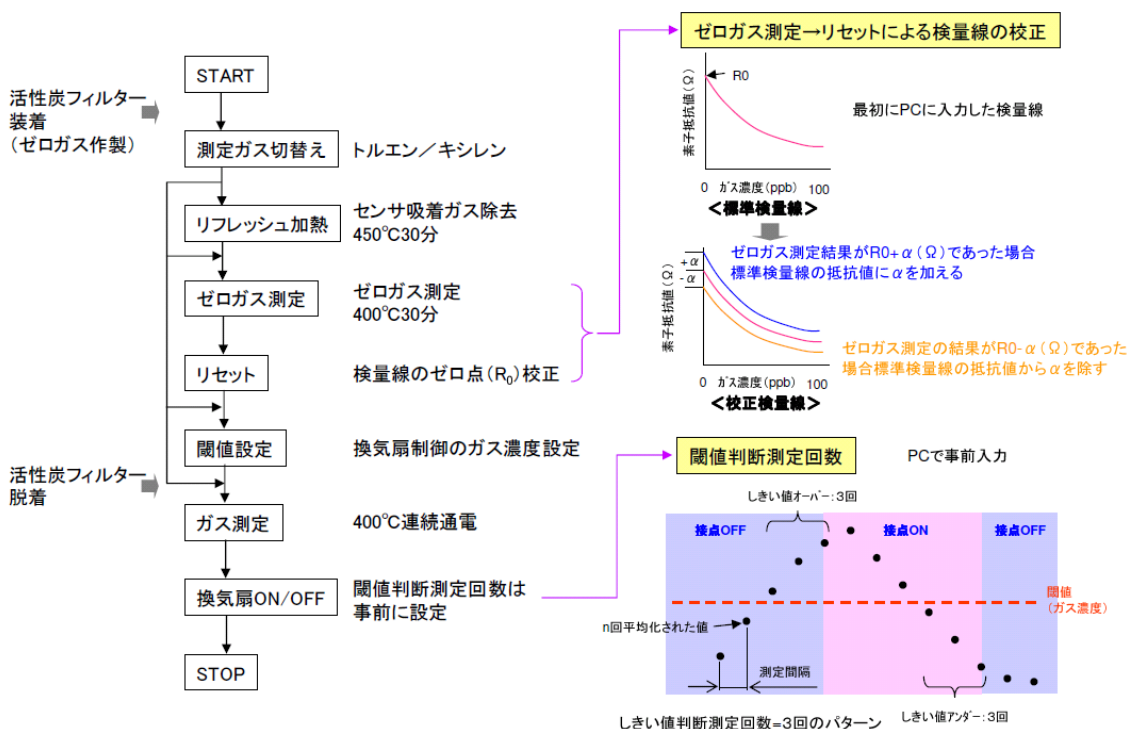


図 III-2-1-4-96 小型プロトタイプ操作フロー

小型プロトタイプによる VOC 計測

検量線の作成と活性炭フィルターの効果

小型プロトタイプを用いて検量線を作成した。評価ガスはトルエンで 0、20、50、100、200ppb のときの素子抵抗値を測定した。その結果を図 III-2-1-4-78 に示した。図 III-2-1-4-97 では活性炭フィルターを通した大気と通していない大気の素子抵抗値も合わせて検量線内に示した。

活性炭フィルターを通していない大気が $86.5\text{k}\Omega$ だったのに対して、活性炭フィルターを通した大気は $136.5\text{k}\Omega$ であり、合成空気の $135.8\text{k}\Omega$ に非常に近いことがわかった。これは大気から活性炭フィルターにより合成空気に近いゼロガスが得られていることを示している。

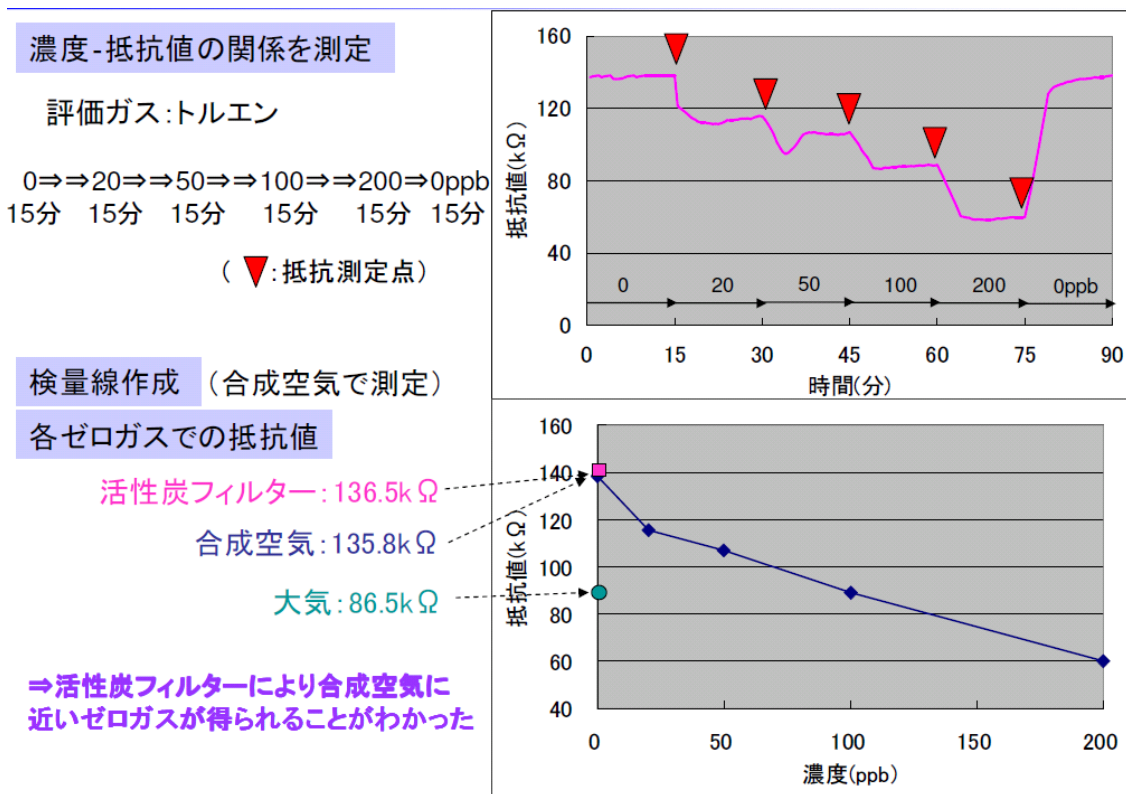
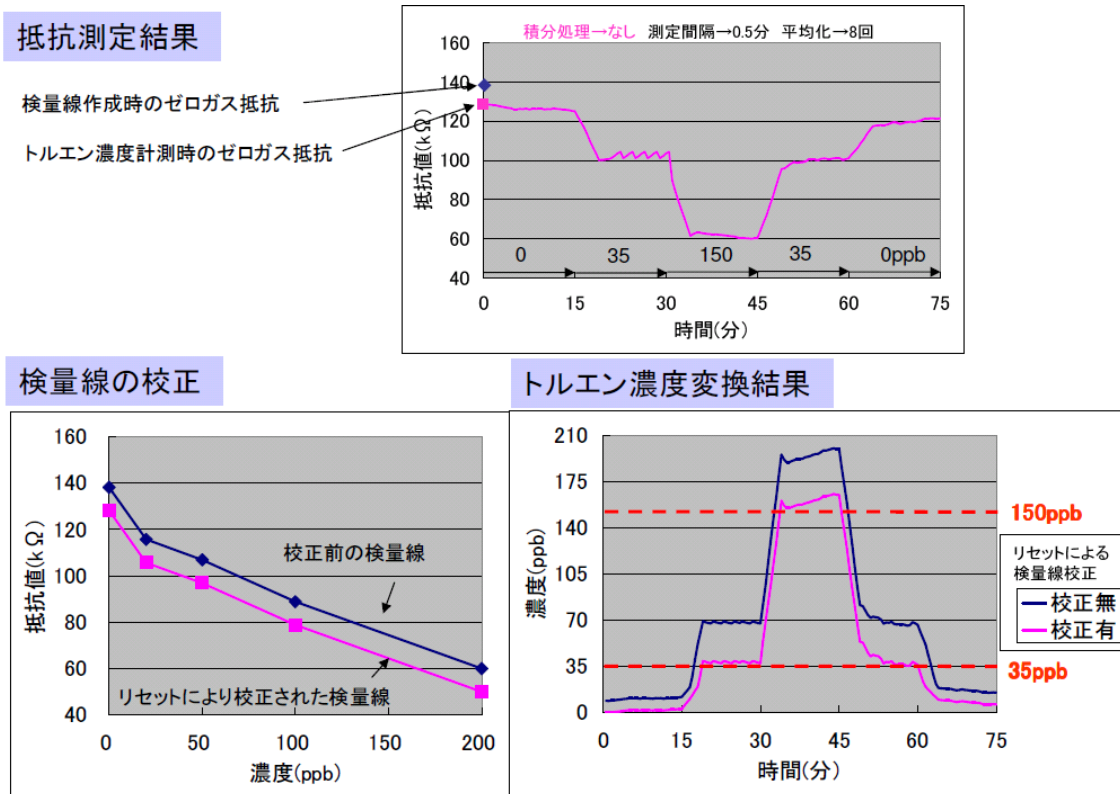


図 III-2-1-4-97 小型プロトタイプによるトルエン検量線の作成と活性炭フィルターの効果

小型プロトタイプによるトルエン濃度測定

図Ⅲ-2-1-4-78の検量線を小型プロトタイプに入力して、実際にトルエンを35→150→35ppb各15分間流して小型プロトタイプを駆動させたときに、計測した抵抗値と算出される濃度を図Ⅲ-2-1-4-79に示した。なお、トルエン35ppbは厚生労働省指針値の1/2の濃度である。図Ⅲ-2-1-4-79から35、150ppbとも精度良く計測されていることが確認された。特にリセットで検量線を校正することにより、さらに精度良く計測できることが示された。

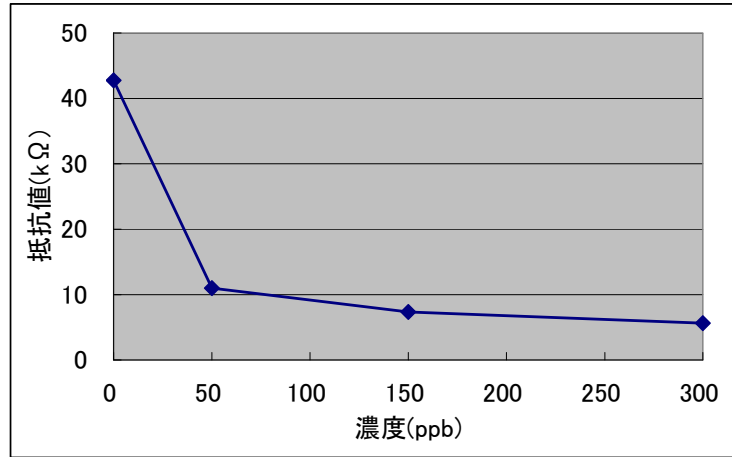


図Ⅲ-2-1-4-79 小型プロトタイプによるトルエン濃度計測結果

小型プロトタイプによるキシレン濃度測定

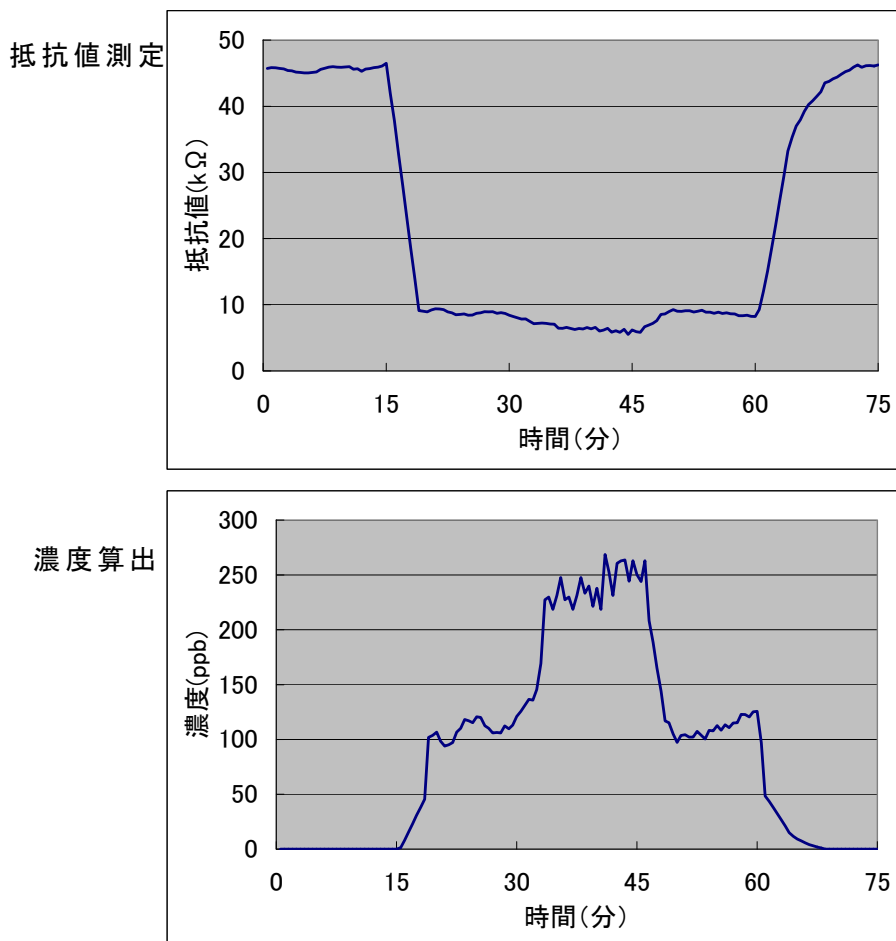
小型プロトタイプによるキシレン濃度測定を実施した。

まず検量線を作成した。キシレン 0、50、150、300ppb のときの素子抵抗値を測定した。その結果を図Ⅲ-2-1-4-99に示した。



図Ⅲ-2-1-4-99 小型プロトタイプによるキシレン検量線の作成

図Ⅲ-2-1-4-99の検量線を小型プロトタイプに入力して、実際にキシレンを100→200→100ppb各15分間流して小型プロトタイプを駆動させたときに、計測した抵抗値と算出される濃度を図Ⅲ-2-1-4-100に示した。なお、キシレン100ppbは厚生労働省指針値の1/2の濃度である。図Ⅲ-2-1-4-100から100、200ppbとも精度良く計測されていることが確認された。



図Ⅲ-2-1-4-100 小型プロトタイプによるキシレン濃度計測結果

まとめ

芳香族系 VOC、T-VOC、アルデヒド用計 3 種のセンサをデバイス化し、抵抗測定回路やヒーター回路などと組み合わせることによりプロトタイプを作製した。各センサ素子の能力を損なうことなく、プロトタイプを組み上げることができたと考えられる。従って今後さらに VOC センサを発展させるためには、センサ素子自体の性能向上が不可欠である。特に、素子の安定性向上(ドリフト対策)、感度向上、ガス選択性の向上が不可欠である。本プロジェクトで作製したプロトタイプは、そのような問題点を克服したセンサ素子に対しても適用可能であり、汎用性の高い技術であると考えられる。