

「揮発性有機化合物対策用高感度検出器の開発」 センサ素子・デバイス化の研究開発 事後評価 分科会

2009年12月2日

産業技術総合研究所
立命館大学
富山県工業技術センター
パナソニック電工

1

研究の背景

公開

- ◆ 塗料、壁紙、建材、家具等から放散されるVOC → 健康被害
- ◆ 化学物質管理の観点からも早急な対策が必要

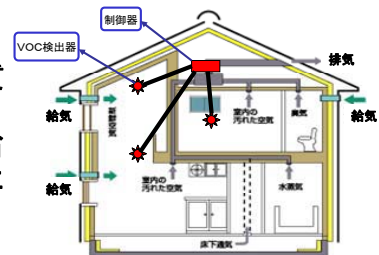
揮発性有機化合物対策用 高感度検出器の技術開発

- ▶ リアルタイムモニタリング
- ▶ ガス種別での定量的検知
- ▶ ガス総量検出
- ▶ ppbレベルのVOCの検知

小型で安価な検出器として実現

VOC検出器制御換気システムに展開

- ・ 健康的な室内空気質環境の実現
- ・ 換気量制御による省エネルギー化推進に貢献



革新的センサ素子の開発

抵抗変化型の素子を開発

利点：構造や原理上、常時モニタ、
安価な製造が可能

課題：ガス選択性、高感度化の達成

- 新材料技術（有機無機ハイブリッド材料）
- 金属酸化物半導体（表面修飾技術）

既存の主なVOC検知法

- 光イオン化法： 高価（約100万円）
- 定電位電解法： ランニングコスト高
常時モニタ難
- 水素炎イオン化法： ランニングコスト高
- ガスクロマトグラフィー： 高価、常時モニタ難

4年間の開発担当内容

センサ素子の研究開発	H17年度	H18年度	H19年度	H20年度
<ul style="list-style-type: none"> ホルムアルデヒドセンサ素子の開発 産業技術総合研究所 	高選択性・高感度化		安定性・信頼性向上	小型プロトタイプ用素子作製
<ul style="list-style-type: none"> 芳香族センサ素子の開発 立命館大学 産業技術総合研究所 (測定の一部を担当) 	高選択性・高感度化		安定性・信頼性向上	小型プロトタイプ用素子作製
<ul style="list-style-type: none"> T-VOCセンサ素子の開発 富山県工業技術センター 産業技術総合研究所 (評価ガスの作製と測定の一部を担当) 	高選択性・高感度化		安定性・信頼性向上	小型プロトタイプ用素子作製
デバイス化の研究開発 <ul style="list-style-type: none"> 基板作製・アレイ化技術 小型プロトタイプ開発 フィールドテスト パナソニック電工 産業技術総合研究所 	楕形電極・ヒータ内蔵基板設計	素子のアレイ化技術	小型プロトタイプ作製	フィールドテスト (東京大学と共同実施)

3

研究開発予算

	H17年度	H18年度	H19年度	H20年度
<ul style="list-style-type: none"> 産業技術総合研究所 ホルムアルデヒドセンサ素子の開発 芳香族センサ素子の開発 T-VOCセンサ素子の開発 ↳T-VOCセンサ評価用ガスの作製 小型プロトタイプ開発 フィールドテスト 	43,932 千円	45,900 千円	11,158 千円	22,176 千円
<ul style="list-style-type: none"> 立命館大学 芳香族センサ素子の開発 	5,000 千円	8,925 千円	8,085 千円	3,045 千円
<ul style="list-style-type: none"> 富山県工業技術センター T-VOCセンサ素子の開発 	5,000 千円	8,400 千円	6,405 千円	2,835 千円
<ul style="list-style-type: none"> パナソニック電工 基板作製・アレイ化技術 小型プロトタイプ開発 	37,641 千円	30,100 千円	34,849 千円	
				※産総研 予算にて 実施

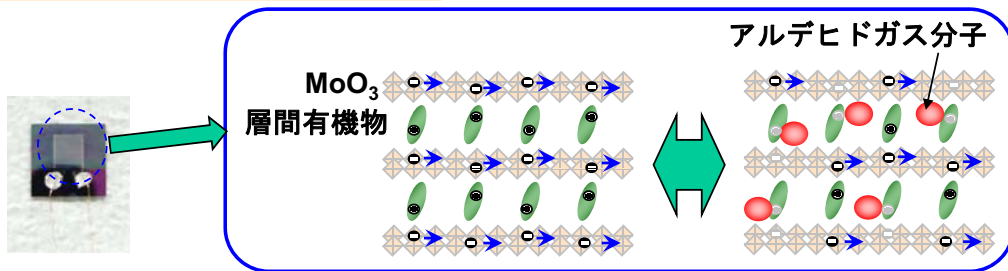
4

センサ素子の研究開発

ホルムアルデヒドセンサ素子の開発

➤ 高選択性・高感度化

層状有機/MoO₃ハイブリッド



ホルムアルデヒドセンサ素子の提案

課題

アプローチ

(1) 応答性の制御技術

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド
に対する応答性の異なる材料の探索

有機物の変換

MoO₃層間の有機物を変化させセンサ
特性を評価

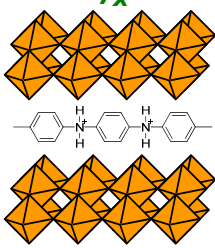
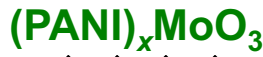
(2) 高感度化技術

作製プロセスの最適化

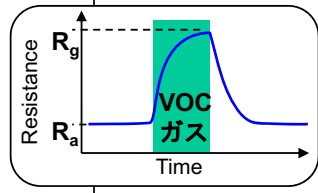
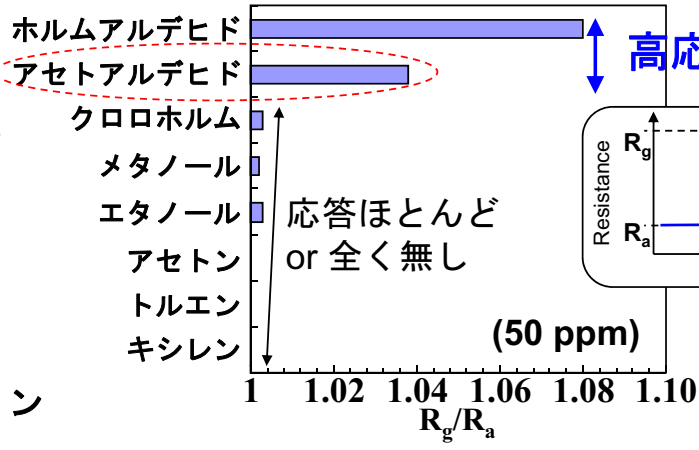
ガス濃縮素子の導入

PJ前の基本技術と課題

基本技術



PANI = ポリアニリン



課題

- ホルムアルデヒドだけでなくアセトアルデヒドにも応答
- ppbレベル濃度検知のための高感度化が必要

アプローチ

- ホルムアルデヒドよりアセトアルデヒドに強く応答する素子を開発し、2種の素子を併用
- ガス濃縮素子を導入、または、素子自体の高感度化

溶解パラメータを用いた考察

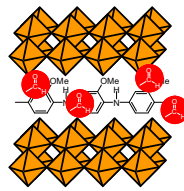
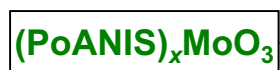
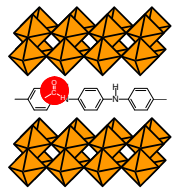
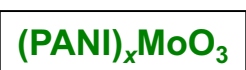
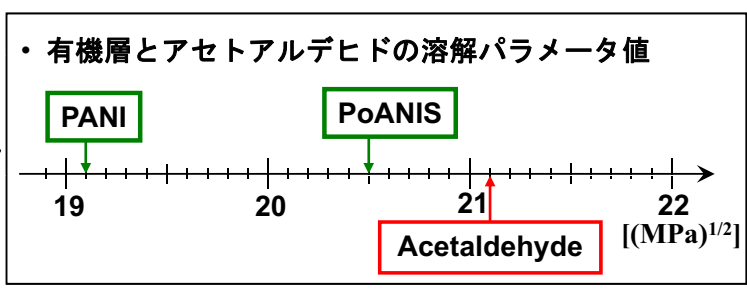
<溶解パラメータについて>

ポリマーと溶媒の溶解パラメータが一致するとき溶解性が増大する。
 → VOCと層間有機ポリマーの溶解パラメータが一致するとき
 VOC分子が層間へ拡散し易くなる

ポリマーの溶解パラメータ計算式

$$\delta = \frac{\rho}{M} \times \sum_j F_j$$

δ : 溶解度パラメータ[(MPa)^{1/2}]
 ρ : 密度[g·cm⁻³]
 M : 高分子繰り返し単位の分子量
 F_j : 官能基 j の寄与率 (引力定数) [(MPa)^{1/2}·cm³·mol⁻¹]
 1) Small, P. A. J. Appl. Chem. 1953, 3, 71.

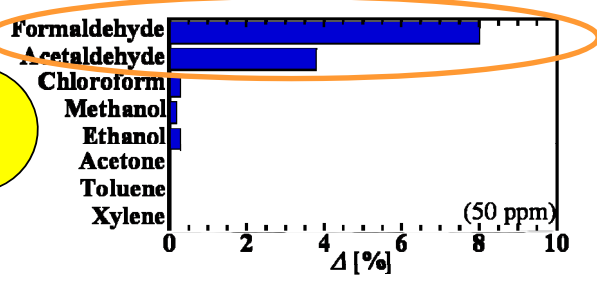
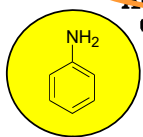
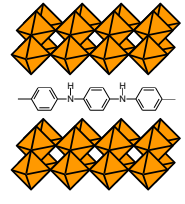


アセトアルデヒド分子が層間の有機層に拡散し易い
 →アセトアルデヒドに対する応答値が強く得られた。

● = acetaldehyde molecule

VOCに対する応答特性

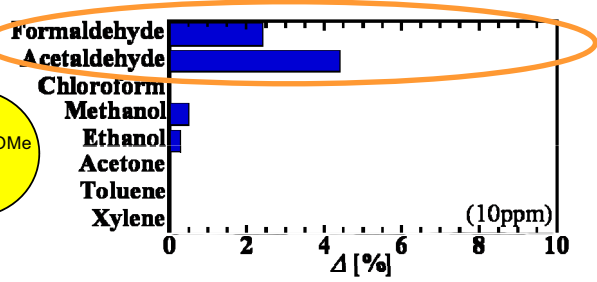
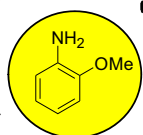
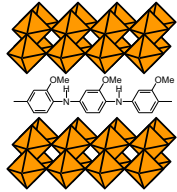
(PANI)_xMoO₃



感度

ホルムアルデヒド
▼
アセトアルデヒド

(PoANIS)_xMoO₃



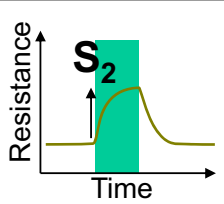
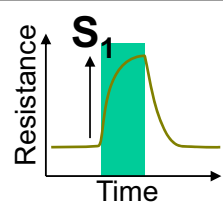
ホルムアルデヒド
▲
アセトアルデヒド

分離検出試験法と結果

(PANI)_xMoO₃
(センサ 1)

(PoANIS)_xMoO₃
(センサ 2)

濃度既知の
混合ガス
曝露



混合ガスに
対する応答
を得る

信号処理

ホルムアルデヒド(C_F): ○ ppb
アセトアルデヒド(C_A): △ ppb
濃度値が一致するか確認

$$\begin{cases} S_1 = (a_{F1}C_F + b_{F1}) + (a_{A1}C_A + b_{A1}) \\ S_2 = (a_{F2}C_F + b_{F2}) + (a_{A2}C_A + b_{A2}) \end{cases}$$

a, bはホルム,アセト単独ガスの応答から求めた検量線の傾き,切片

<試験結果>	混合ガス中の濃度 (ppb)	計算結果 (ppb)
ホルムアルデヒド	300	298
アセトアルデヒド	100	89

分離検出
を達成

高感度化に向けた検討

<当初の方針>

・ガス濃縮素子の併用



部品点数の増加
構造の複雑化

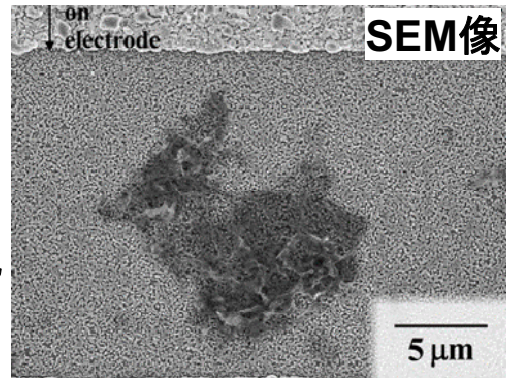
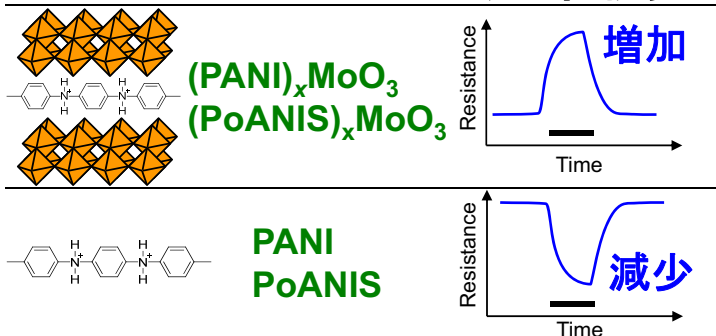
によるコスト高

センサ素子のみで検知可能な濃度を2~3桁下げる

～仮説～

負の応答を示す有機ポリマーが
応答を阻害しているのではないかと

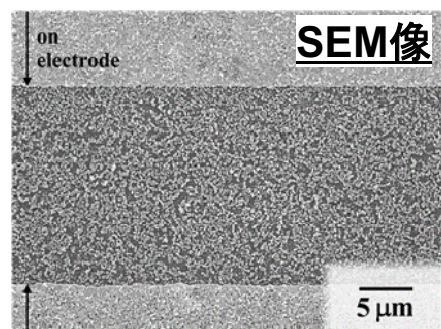
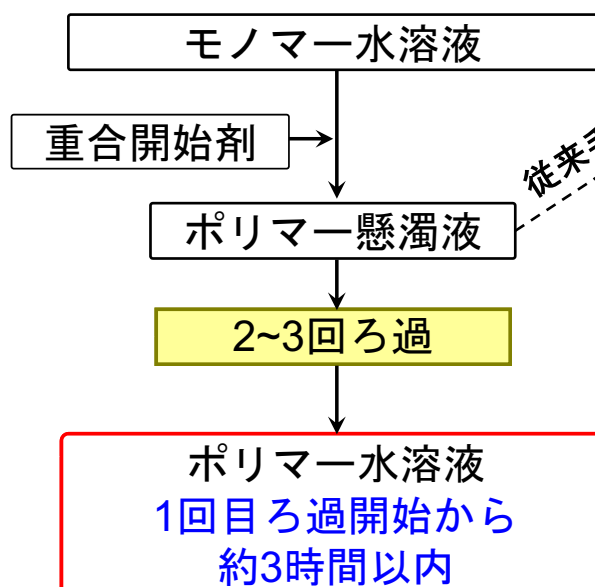
アルデヒドガス
に対する抵抗変化



インターカレートしない
有機物の付着を防げば
感度が向上するのでは
ないか？

有機物の付着を防ぐ新規手順

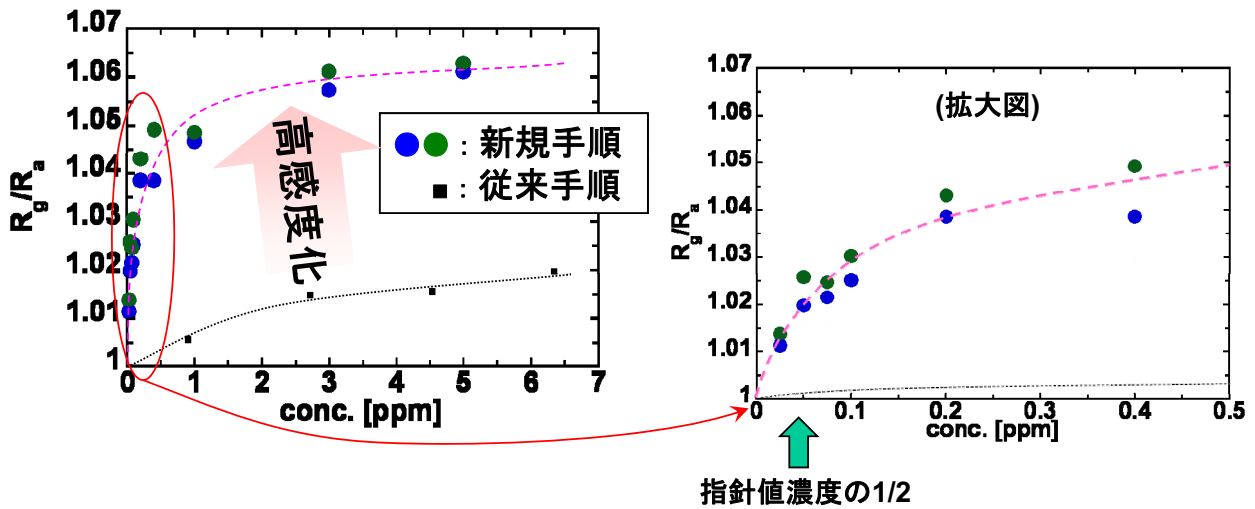
インターカレーション溶液の
作製手順



有機物の付着防止に成功

新規手順作製の(PANI)_xMoO₃の応答

ホルムアルデヒドに対する応答



新規作製手順により、濃縮素子を使用せずに指針値濃度の1/2のアルデヒドガスを検知

センサ素子の研究開発

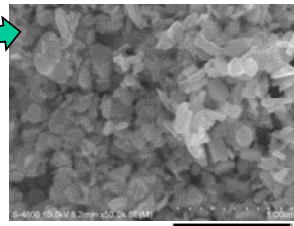
芳香族センサ素子の開発

高選択性・高感度化

WO₃系



WO₃粒子



1 μm

課題

アプローチ

(1) 応答性の制御技術

貴金属添加効果の検討

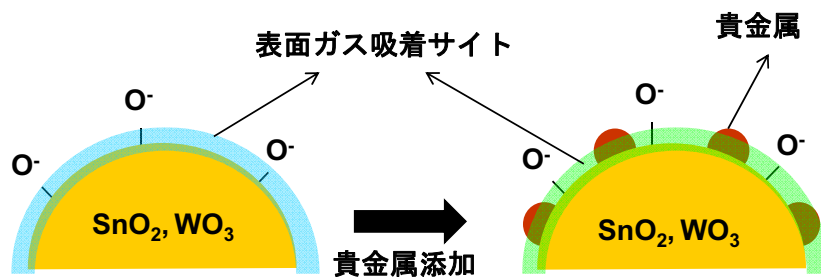
(2) 高感度化技術

電極間隔効果の検討

動作電流値の検討

15

貴金属添加効果の検討



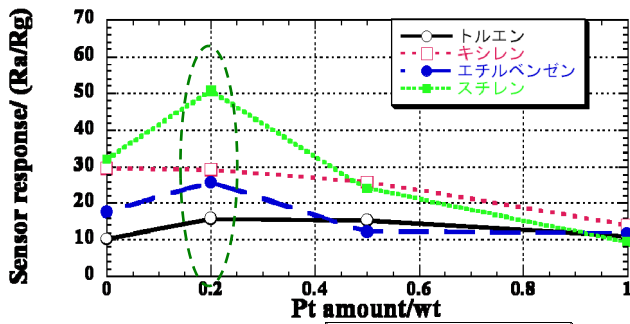
期待される効果

貴金属の添加により、材料表面のガス吸着サイトの状態を変化させることで特定ガスが優先的に吸着させる

→ 選択性付与

選択性の向上 (Pt(0.2 wt%)-WO₃ センサ)

Pt添加量と各ガス1 ppmのセンサ応答 (350°C)

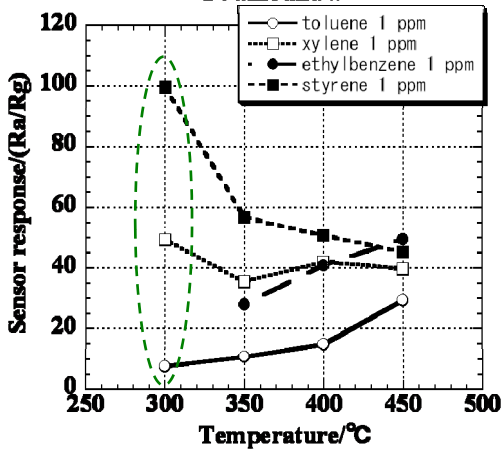


◆ 選択性が小さくなるのが課題



白金添加量効果の検証

◆ 白金添加量を小さくする(0.2wt%)ことで選択性が改善された



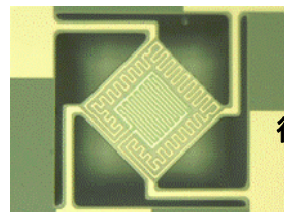
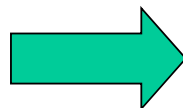
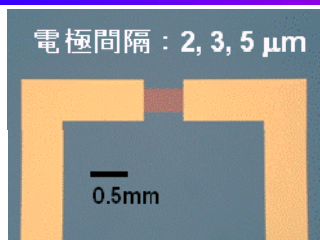
◆ 300°Cにおける選択性

$$S_{\text{スチレン}}/S_{\text{トルエン}} = 12$$

◆ スチレンに対して高い選択性

選択性の付与を
添加貴金属と温度の最適化により達成

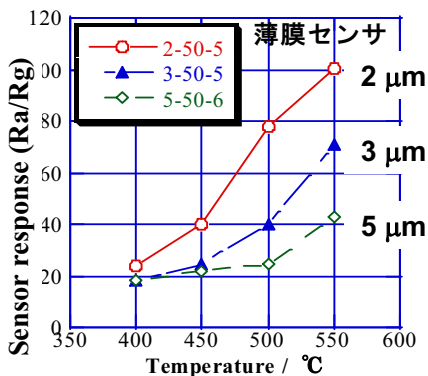
応答感度の電極間隔に基づく検討



電極間隔 : 2 μm

得られた結果に基づき
小型プロトタイプ用
MEMS基板を作製

キシレンに対する応答



・電極間隔の効果

$$2 \mu\text{m} > 3 \mu\text{m} > 5 \mu\text{m}$$

・検出感度

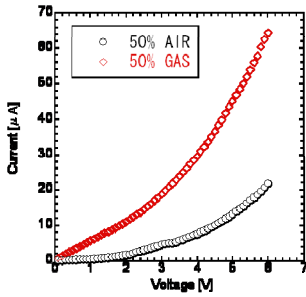
各種芳香族VOCの濃度指針値の1/2に対する感度 (2 μm, 500°C)

VOC	濃度目標値	センサ応答
トルエン	130 mg/m ³ (0.035 ppm)	5
キシレン	435 mg/m ³ (0.10 ppm)	17
エチル ベンゼン	1900 mg/m ³ (0.44 ppm)	50
スチレン	110 mg/m ³ (0.025 ppm)	8

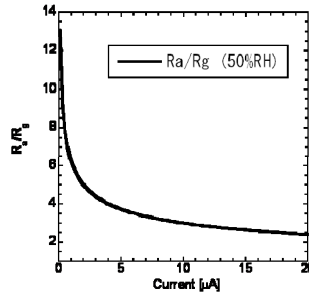
指針値濃度の1/2の芳香族ガスを検知

芳香族素子の応答値の測定電流依存性

トルエン0, 70ppb中の I-V特性 (50%RH)

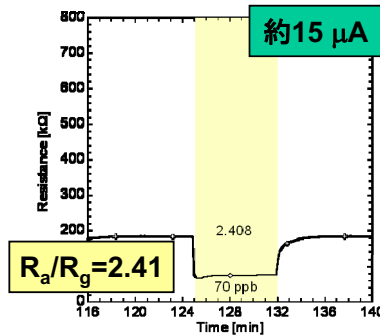
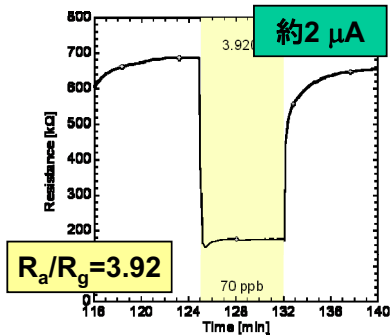


感度に変換



1 μA~の範囲では電流値が低い方が感度に有利

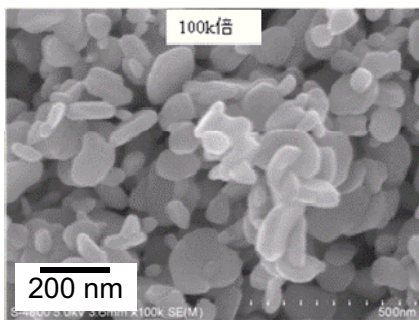
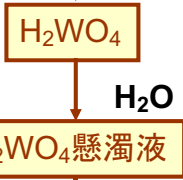
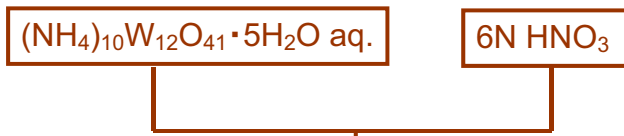
上記結果に基づき、定電流測定時の電流値を設定する



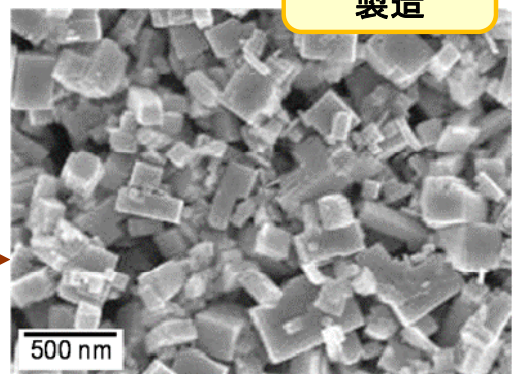
電流値の詳細な設定で感度向上の効果が得られた

Cuboid状WO₃粒子の合成 (芳香族素子)

従来使用していた粉末 : Disk状WO₃ → Cuboid状WO₃



Disk状WO₃(三斜晶)

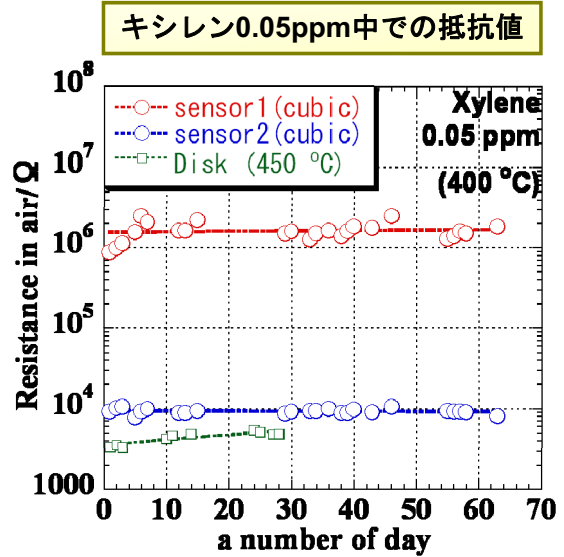
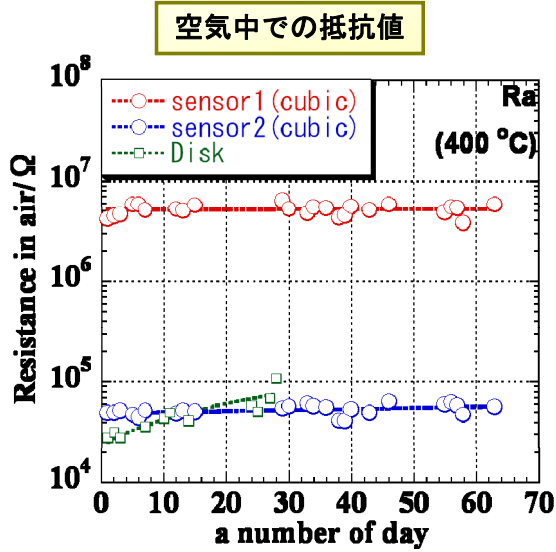


Cuboid状WO₃(単斜晶)

世界初の製造

焼成 500°C、3h 水熱処理 150°C、10h

Cuboid状WO₃粒子による芳香族素子の長期評価



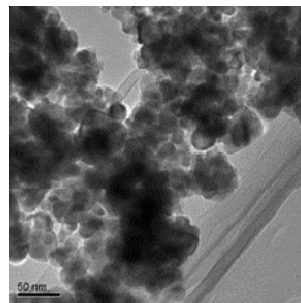
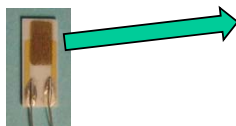
- Cuboid状粒子を用いた素子は、Disk状粒子の場合に比べ、ゼロガス中、ガス中共にドリフトがほとんど見られない。
- 2ヶ月間、空気中・キシレン中共に安定である。

センサ素子の研究開発

T-VOCセンサ素子の開発

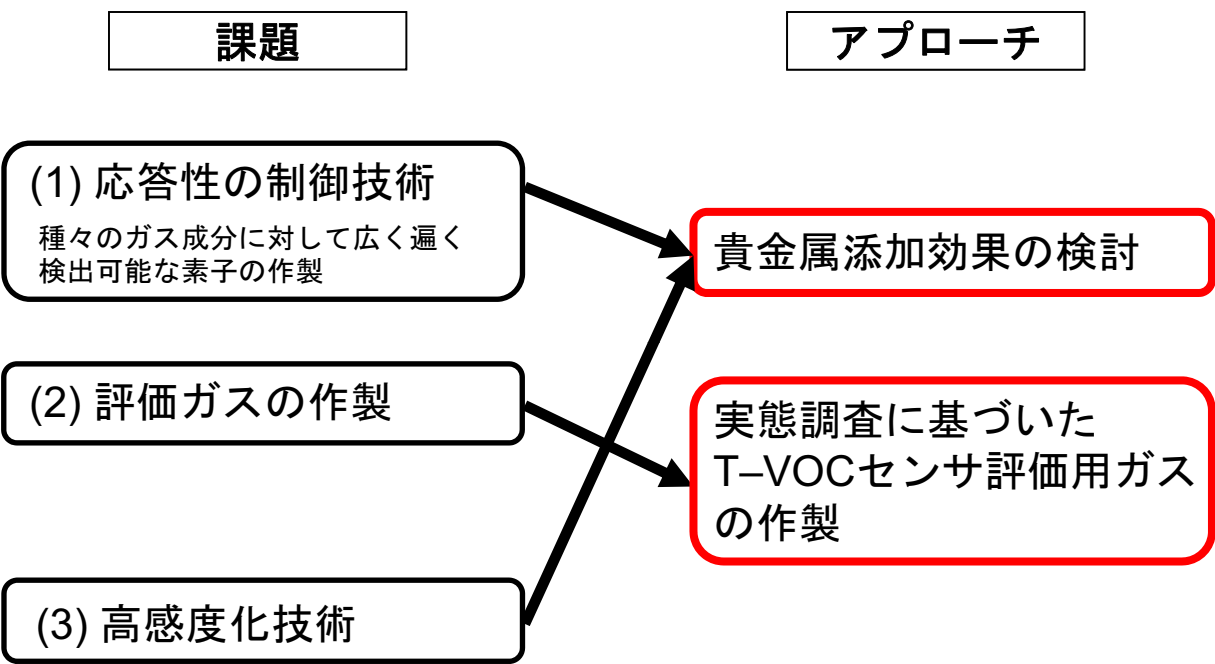
➢ 高選択性・高感度化

SnO₂系

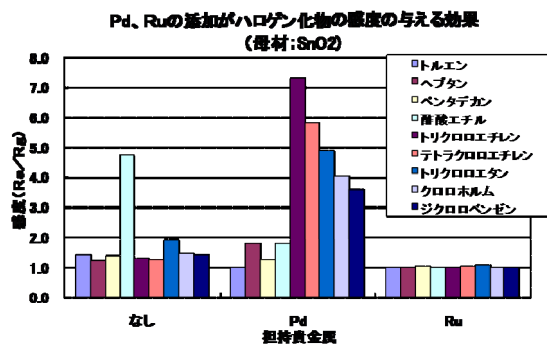
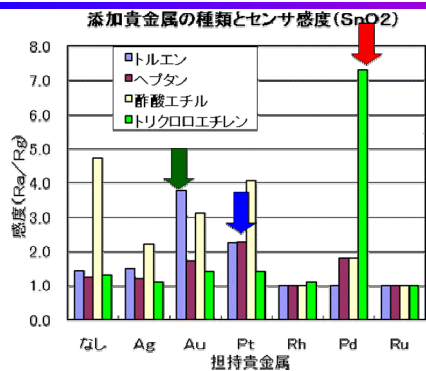


50 nm

T-VOCセンサ素子と評価ガスの提案



酸化スズへの各種貴金属触媒の添加効果



- 数十種の個別ガスに対するSnO₂の応答特性の結果を取得
- この結果の傾向から、SnO₂によるT-VOCセンサの応答特性は、ガス種を7種に分類することが出来る。

- ハロゲン化炭化水素類
- 脂肪族炭化水素類
- 芳香族炭化水素類
- オキシ炭化水素類
- テルペン類
- エステル類
- アルデヒド類

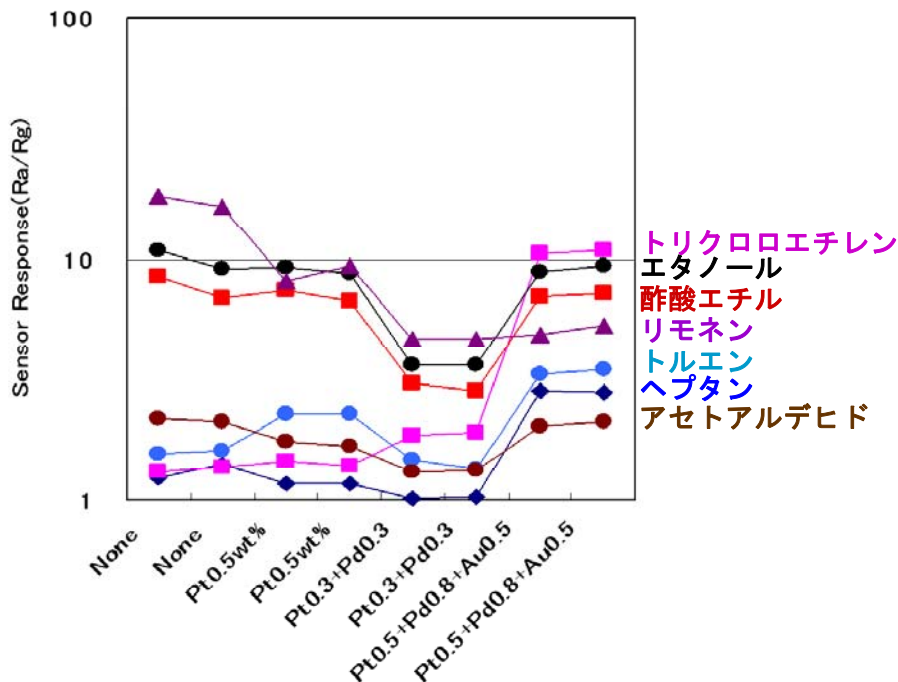
感度：低
感度：高



• 低感度の分類は、各貴金属を添加することで高感度化

ハロゲン化炭化水素類	Pd/SnO ₂
脂肪族炭化水素類	Pt/SnO ₂
芳香族炭化水素類	Au/SnO ₂

貴金属添加効果



◆Pt, Pd, Auを同時に添加することで感度の均一化が可能。

T-VOCセンサ評価用ガスの考え方

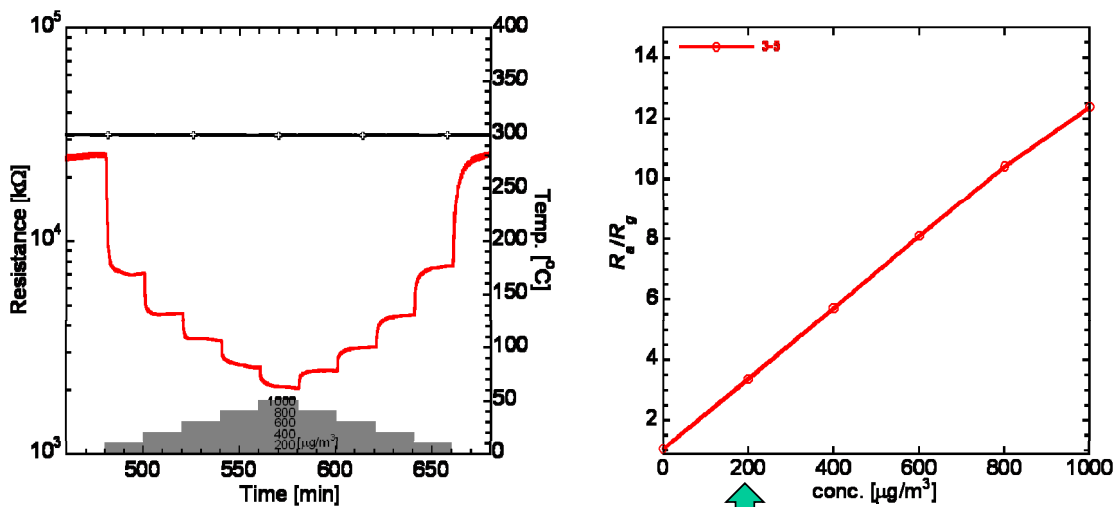
T-VOCセンサ評価用ガスの成分と濃度

- 実態調査から、室内の平均的なT-VOC状況を説明
 - 建築研究所より提供

- VOC成分とそれぞれの濃度比を再現したT-VOCセンサ評価用ガスを提案

	濃度	
	[ppm]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
アセトアルデヒド	0.93	1826
プロピオンアルデヒド	0.22	578
n-ブチルアルデヒド	0.50	1608
デカン	0.13	798
ベンゼン	0.20	680
トルエン	0.63	2587
キシレン	0.17	789
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.17	901
エチルベンゼン	0.14	668
p-ジクロロベンゼン	1.14	7473
酢酸エチル	1.09	4295
酢酸ブチル	0.69	3570
エタノール	1.60	3282
2-プロパノール	0.12	326
4-メチル-2-ペンタノン	0.20	870
アセトン	1.75	4535
2-ブタノン	0.58	1856
合計	10.29	36642

T-VOCセンサ評価用ガスに対する応答



暫定目標値濃度の1/2

- ◆ T-VOCセンサ評価用ガスに対して高い応答特性を示す。
- ◆ 暫定目標値濃度の1/2の検知達成

[1] - 1 研究開発成果について

27

センサ素子の研究開発

応答値の湿度の影響低減化

➤ 安定性・信頼性向上

- ホルムアルデヒドセンサ素子
- 芳香族センサ素子
- T-VOCセンサ素子

湿度の影響低減化に向けたアプローチ

素子

アプローチ

(1) ホルムアルデヒド
センサ素子

層間有機物の改質による
検討

(2) 芳香族センサ素子

高湿度雰囲気下エージング
効果の検討

(3) T-VOCセンサ素子

貴金属添加に伴う湿度の
影響の調査

29

ホルムアルデヒド

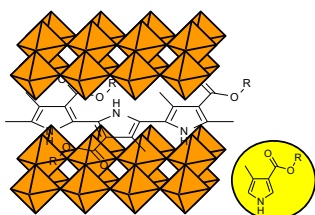
層間のポリマー改質

目的

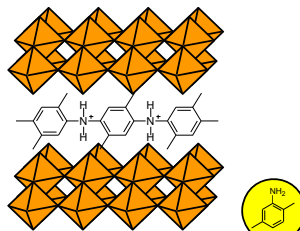
- MoO₃層間有機物を疎水化することで、湿度の影響を低減させる。

アプローチ

- 重合度の高いポリマーをインターカレート
 - 重合度の高いポリアニリンは不溶性のため、(PANI)_xMoO₃作製に用いる溶液には重合度の低いPANIしか存在しない。
 - 可溶性ポリマー溶液をインターカレーション溶液として用いる。
- ポリマーに疎水基を導入

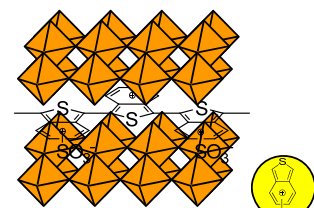


可溶性ポリピロール/MoO₃



(P25DMA)_xMoO₃

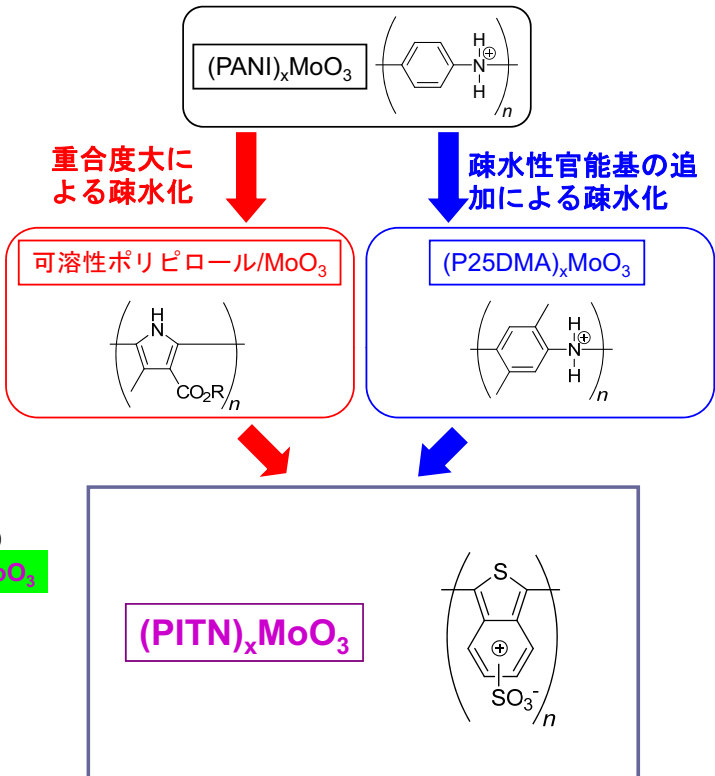
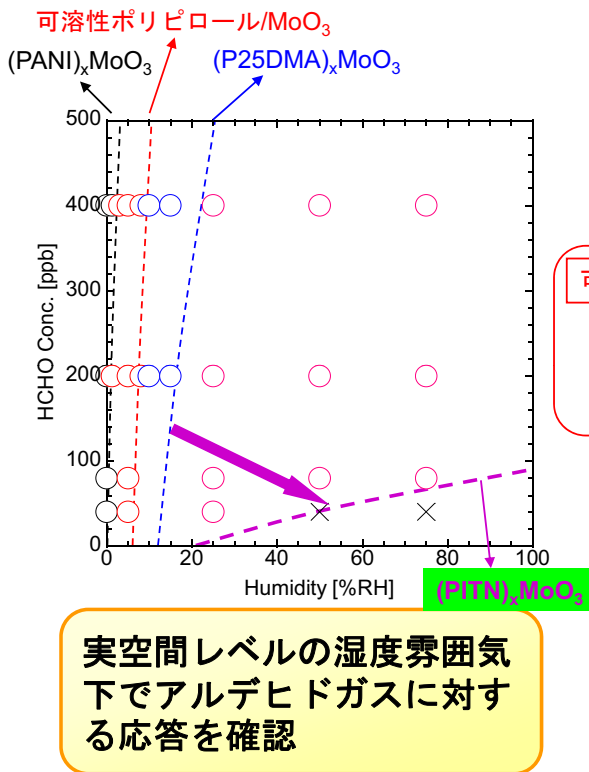
P25DMA
= poly(2,5-dimethylaniline)



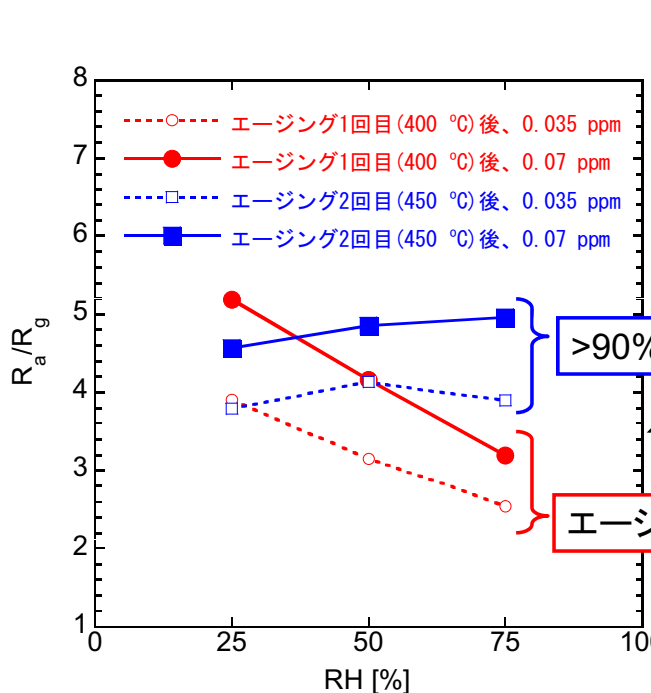
(PITN)_xMoO₃

PITN
= ポリイソチアナフテン誘導体

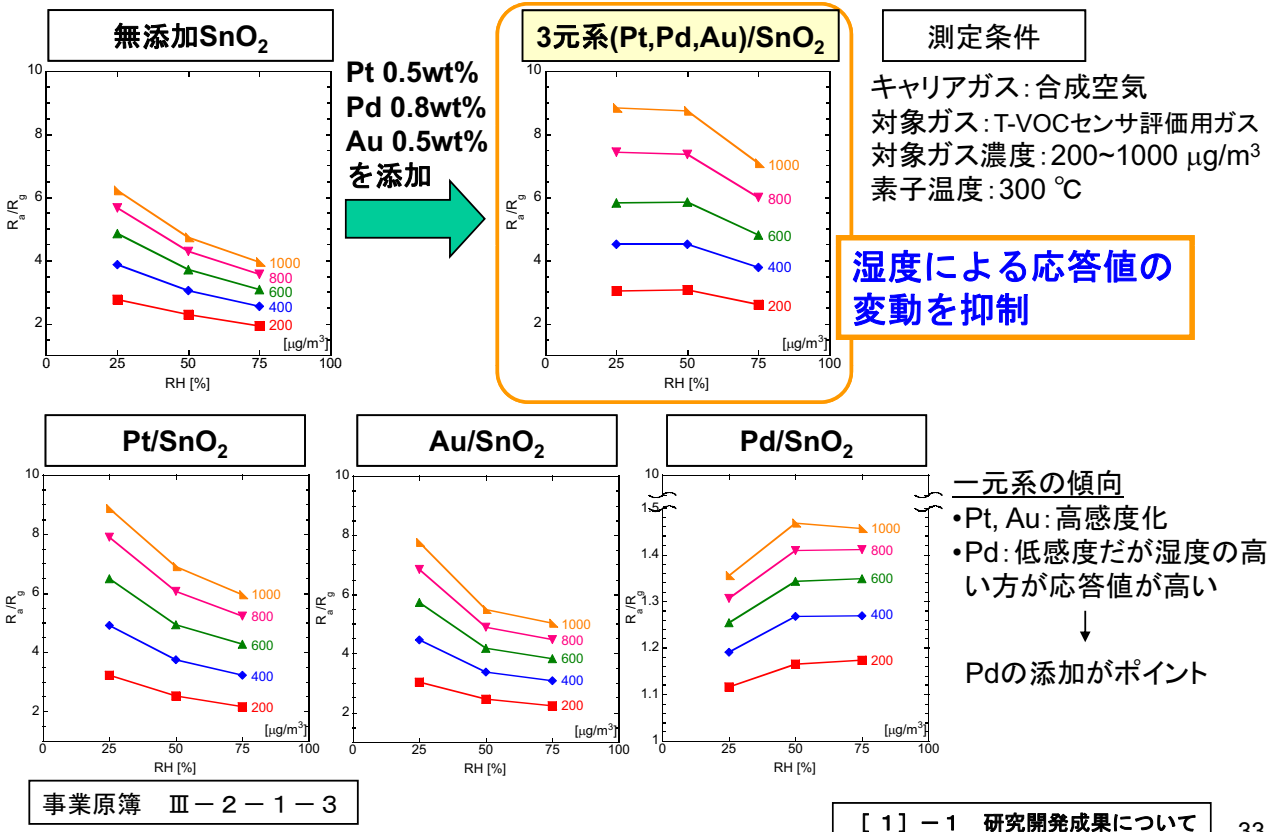
ポリマー改質による改善



高湿度下エージングによる湿度の影響低減



貴金属添加による湿度の影響低減



高湿度下エージングによる湿度の影響低減

測定条件

キャリアガス: 合成空気
 対象ガス: T-VOCセンサ評価用ガス
 対象ガス濃度: 200~1000 µg/m³
 素子温度: 300 °C

3元系(Pt,Pd,Au)/SnO₂

**3元系(Pt,Pd,Au)/SnO₂
>90%RHで400 °C, 16日間エージング**

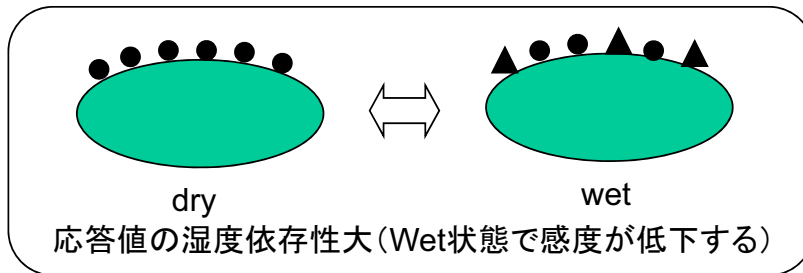
高湿度下エージングを行うことで湿度依存性がさらに抑制された。

事業原簿 Ⅲ-2-1-3

[1] - 1 研究開発成果について

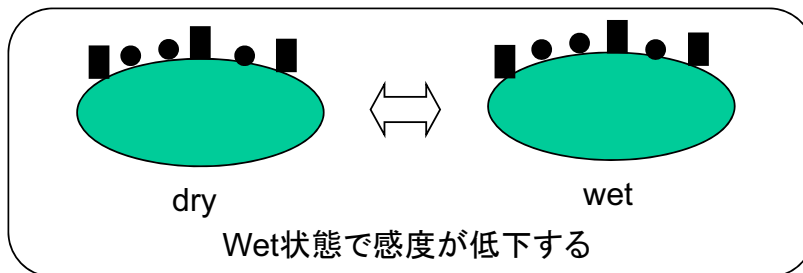
高湿度雰囲気下エージングによる現象の考察

* 湿度下ではdryに比べ、抵抗値が低下する。→酸素吸着サイトを水が占める。



- 可逆的酸素吸着サイト
応答に寄与
- ▲ 可逆的水酸基吸着サイト
応用に寄与せず

高湿度下高温アニール処理



- 可逆的酸素吸着サイト
応答に寄与
- ▲ 可逆的水酸基吸着サイト
応用に寄与せず
- 不可逆的水酸基吸着サイト
応用に寄与せず

* 高湿度下高温アニール処理により酸素も水酸基も可逆的に吸着するサイトをブロックする。
酸素のみ可逆的に吸着するサイトのみ残るため湿度の影響が低減する。

デバイス化の研究開発

小型プロトタイプ作製・フィールドテスト

- ホルムアルデヒド
- 芳香族
- T-VOC

小型プロトタイプ



主な仕様

- ・フラッシング機構付(最大2 min)
- ・マニュアルでヒーター電圧調整可能 (0.6~3.5V)
- ・マイクロエアポンプによる自動吸引 (約500 mL/min)
- ・測定可能抵抗値：最大50 MΩ
- ・本体表示は抵抗値を変換したレベル値
- ・検知器本体にデータ蓄積可能 (最大8188点のデータ記録、測定間隔は最大60 s、5.7日分に相当)
- ・検知器本体での記録とは独立して、測定中にPCでリアルタイムに抵抗値の表示が可能
- ・3段階の換気扇制御信号を出力する接点端子が本機と連動

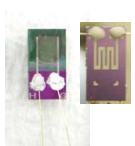
小型プロトタイプへの各素子の搭載

ホルムアルデヒド

・小型プロトタイプへ搭載



- ・溶接で電極とシステムを固定
- ・アロンセラミック、Inチップで溶接部を補強



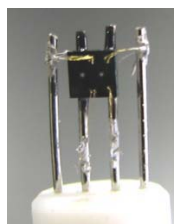
- ・基板サイズの縮小
- ・低抵抗化に向けた電極幅の縮小
- ・裏面白金ヒーターによる自己加熱化



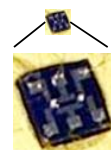
- ・初期のセンサ素子

芳香族

・小型プロトタイプへ搭載



- ・ワイヤボンダと銀ペーストで電極とシステムを固定
- ・基板はVOCフリー接着剤で固定



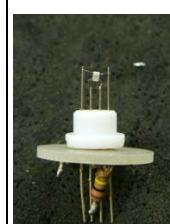
- ・円型の浮島を有するMEMS基板
- ・浮島上に楕形電極と白金ヒーターを設計



- ・初期のセンサ素子

T-VOC

・小型プロトタイプへ搭載



- ・溶接で電極とシステムを固定



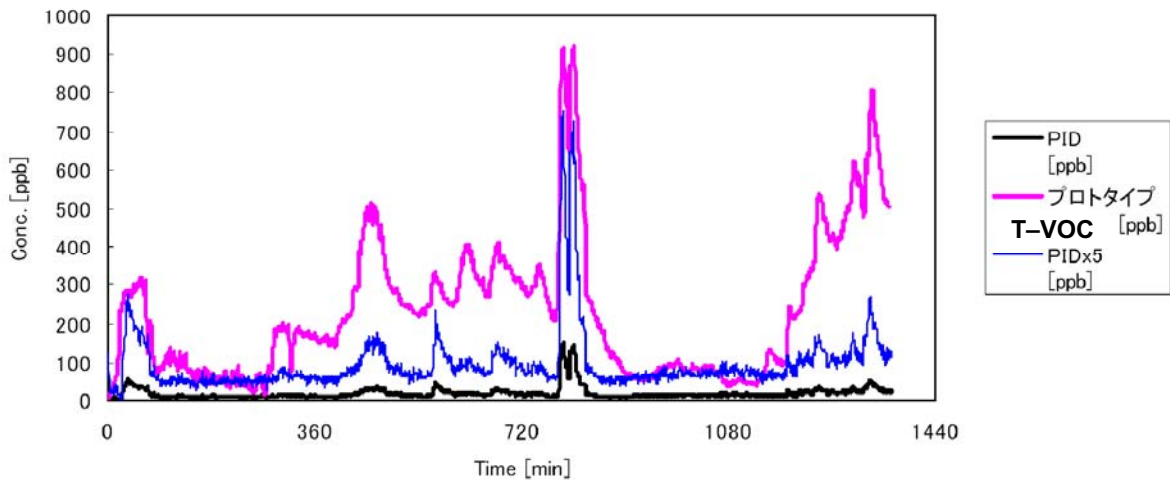
- ・表面に楕形電極、裏面に白金ヒーターを有する小型基板を使用



- ・初期のセンサ素子

フィールドテスト

- 実住宅で計測を実施
- 高額測定器と同等の応答を示すことを確認



- PIDと小型プロトタイプが示す濃度変化時間が一致
- PIDが濃度ゼロを示す範囲で小型プロトタイプもほぼゼロを示す

プロジェクト全期間のまとめ

センサ素子の研究開発

ホルムアルデヒド素子 芳香族素子 T-VOC素子



- 新材料による高感度高選択アルデヒド検知
- 新材料（キューボイド粒子）による安定性に優れた芳香族VOC検知
- 実態調査に基づいたT-VOCセンサ評価用ガスの開発
- 各種エージング処理による安定性向上の実現

デバイス化の研究開発



- MEMS基板の設計・作製
- 温度変化測定法の実証
- 無機ガス除去触媒開発
- 測定電流の影響解明
- 無機ガスの影響を低減する補正法の開発

センサ制御換気システムの実現に向けて

製品化研究

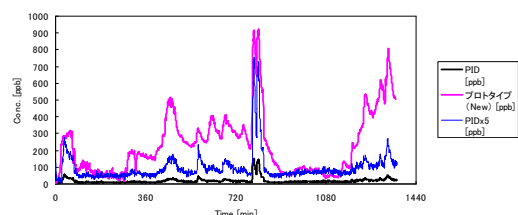
- 開発した技術の統合
- 換気システムの試作実証
- 低コスト化

国際標準化

- 国際規格の作成
- VOCセンサの評価法

競争力のある製品の実現に貢献

フィールドテスト



- 実空間での検知を実証
- PIDセンサとの比較による定量性を確認

個別研究開発項目の目標と達成状況

開発項目	目標	達成状況	達成度
1) センサ素子の高感度化 高選択性・高感度化	指針値または暫定目標値濃度の1/2の感度を有する。	当初想定した濃縮素子を併用することなく素子単独で達成した。	◎
2) センサ素子の安定性・信頼性向上 安定性・信頼性向上	指針値濃度に対する感度変化を25%以内(2ヶ月以上)とする。 温度・湿度等の変動、無機ガス暴露、高濃度ガス暴露に対する信頼性を確保する。	材料の改良、改質により安定性・信頼性の向上を達成した。 特に課題であった湿度の影響の回避を達成した。	○
3) デバイス化 小型プロトタイプ作製	センサ素子をそれぞれチップ実装法、ディスペンサー法によってアレイ化しデバイスとした。このアレイ化デバイスを、ワイヤーボンドにより、金属ステムに実装しパッケージングする。	センサ素子の小型化、デバイスの為の最適化を行い、ステムに搭載した。	○
4) プロトタイプ化 小型プロトタイプ作製 フィールドテスト	センサ駆動用及び信号処理用回路を開発し、芳香族、T-VOC、ホルムアルデヒドの3種類のプロトタイプを作製する。	各種プロトタイプを作製しセンサ素子を搭載、フィールドテストを実施した。	○

知的財産

ホルムアルデヒドセンサ素子の開発

- ・ 特願2006-065709 ガスセンサ及びその製造方法
- ・ 特願2006-181989 ガスセンサおよびその製造方法
- ・ 特願2006-312309 高感度ガスセンサ及びその製造方法
- ・ 特願2007-063843 酸化モリブデン薄膜の製造方法及び化学センサ
- ・ 特願2007-181530 ガスセンサ材料、その製造方法及びガスセンサ
- ・ 出願（米国）：11/939959 高感度ガスセンサ及びその製造方法
- ・ 出願（EPO）：07022134.6 高感度ガスセンサ及びその製造方法
- ・ 特願2007-220301 ガスセンサの製造方法
- ・ 特願2007-321302 電氣的抵抗の変動が抑制された有機無機ハイブリッド材料

芳香族センサ素子の開発

- ・ 特願2006-248676 ガスセンサ及びその製造方法

T-VOCセンサ素子の開発

- ・ 特願2008-326619 T o t a l - V O C 検出用ガスセンサ及びその製造方法
- ・ 特願2009-001578 ガスセンサを予備処理する方法

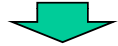
国際標準化への取り組み

室内空気のVOC濃度計測

ガスクロマトグラフィーによる精密測定

小型VOC検出器による簡易計測

- ✓オンサイトでのVOC濃度リアルタイム計測が可能
- ✓ただし、小型VOC検出器の広く認証されている評価方法が確立されていない



評価方法の標準化

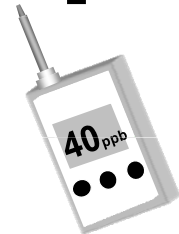


- ◆ VOC検出器の信頼性向上
- ◆ これによるVOC検出器の普及

将来製品と標準をセットで提示することが可能となり、安全・安心な屋内環境の構築および国際競争力強化への貢献を目指す



↑ monitoring



VOC detector