

Ⅲ. 研究開発の成果について

1. 事業全体の成果

小型プロトタイプに搭載可能であり、裏面にヒータを有する基板を新たに設計・作製し、この上にホルムアルデヒド用、T-VOC 用センサを形成した。芳香族用については、平成18年度までに開発済みのMEMS 基板上に形成された素子を用いた。これらの素子を小型プロトタイプに搭載し、センサ評価装置を用いて、それぞれの指針値濃度の1/2濃度のガスに応答することを確認した。また、実住宅や実空間でのフィールドテストを実施し動作を確認した。

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。ホルムアルデヒド素子は、疎水性の高い層間有機物を用いることで、湿度雰囲気での応答を確認した。芳香族用素子は、高湿度雰囲気下において動作温度よりも高温でエージングを行うことで、湿度が与える応答値変化を抑制することを見いだした。T-VOC 用素子では、3種貴金属を添加することで湿度による湿度の変化が劇的に小さくなることを見だし、さらに高湿度雰囲気下エージングで改善することに成功した。2か月間の指針値濃度又は暫定目標値濃度に対する感度変化は、3種の素子何れも目標である25%以内を達成した。環境温度は、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さくセンサ素子に影響を与えない程度であることを確認した。無機ガス暴露による影響については、酸化性ガスであるオゾンや可燃性ガスである一酸化炭素に対して影響を受ける場合が見られ、素子の検出原理上、完全に影響を受けないようにすることは困難と考えられる。そこで、技術調査を行ったところ、オゾンについては、オゾンを除去し、VOC種には影響を与えないオゾンスクラバーを用いることで、オゾンを選択的に除去することが可能であり、検出器の素子の上流の流路に設置することで、素子の暴露を回避することが可能であることが分かった。また、一酸化炭素は、無機可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見だし、同様に用いることで一酸化炭素の暴露を避けることが可能であることを確認した。高濃度ガス暴露については、高濃度T-VOCガス又は測定対象ガスに暴露させた前後の応答値が目標の範囲内に収まっていることを確認した。

全体最終目標達成度

最終目標	事業の成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）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。</p>	<p>材料の改良、改質による基本技術により、種々の安定性・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。これらにより、各種安定性信頼性の数値目標を達成した。これにより、フィールドでの使用可能なセンサ素子を得た。</p>	<p>達成</p>
<p>プロトタイプの実用性を多様な実環境下等で検証するとともに、特性（安定性・信頼性）の向上を図る。</p>	<p>小型プロトタイプに搭載可能であり、裏面にヒータを有する基板を新たに設計・作製し、この上にホルムアルデヒド用、T-VOC用センサを形成した。3種の素子を小型プロトタイプに搭載し、センサ評価装置を用いて、それぞれの指針値濃度の1/2濃度のガスに応答することを確認した。実住宅や実空間でのフィールドテストを実施し動作を確認した。</p>	<p>達成</p>

2. 研究開発項目毎の成果

2. 1 センサ素子・デバイス化の研究開発

2. 1. 1 センサ素子の研究開発 (1) ホルムアルデヒドセンサ素子の開発

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。ホルムアルデヒド素子については、湿度雰囲気での応答を確認した。環境温度は、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さくセンサ素子に影響を与えない程度であることを確認した(Ⅲ-2-1-4項を参照のこと)。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に圧力は大きな影響を与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は、1000 ppm の暴露によっても素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響は与えない。オゾン暴露は、ホルムアルデヒド素子は目標を達成した。なお、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみの除去により素子が暴露されることを回避する方法があり、一層、実用上問題ない。一酸化炭素は、素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響は与えないが、可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した。

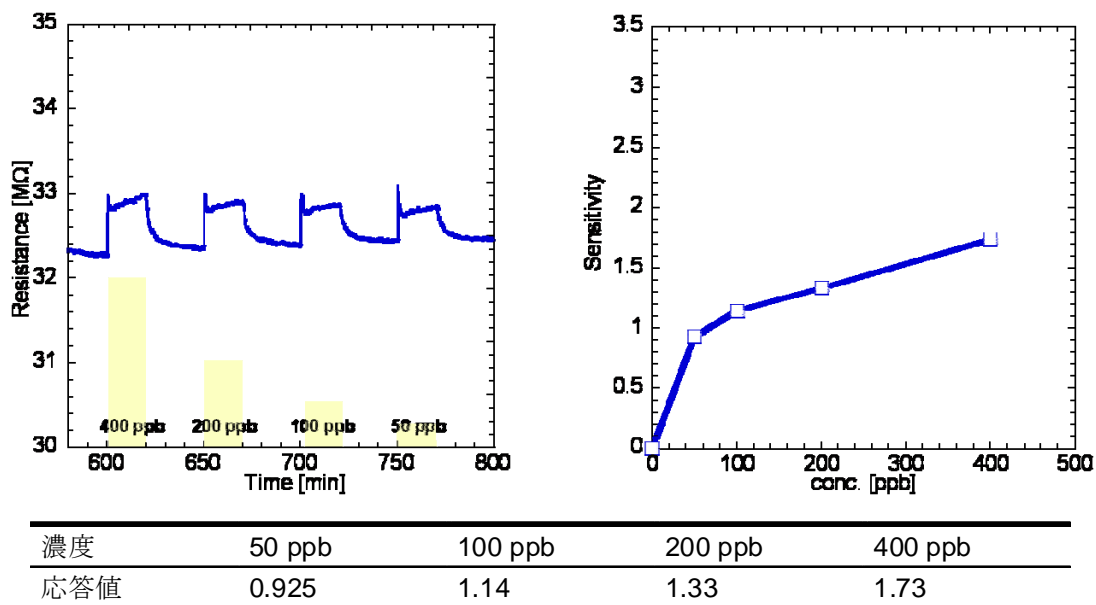
・ヒステリシス測定 (感度安定性)

有機/MoO₃ ハイブリッド素子を用いたプロトタイプ化に向けて、ヒステリシス測定によって、ホルムアルデヒド 80 ppb (指針値濃度) と 40 ppb (同 1/2 濃度) のガス濃度に対する感度が交錯しないかどうか、ガス濃度の連続変化に対しヒステリシスを示さないかどうか、以上の項目を検討した。

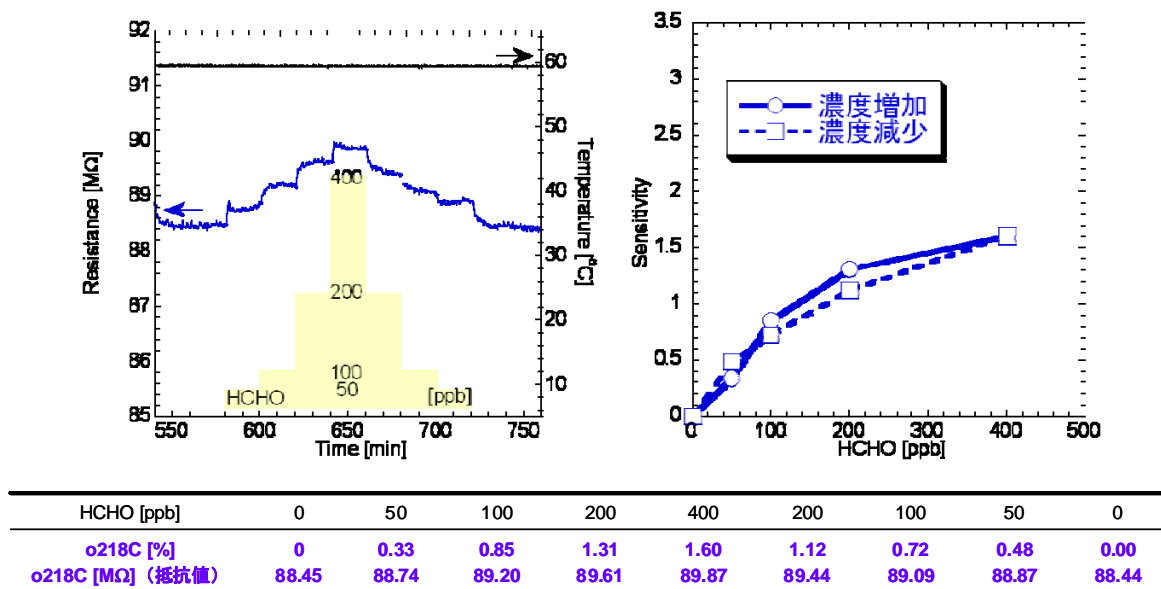
<実験方法>

- ・ 素子は(PANI)_xMoO₃。
- ・ HCHO 又は CH₃CHO 濃度は 0→40→50→80→100→200→400→200→80(100)→ 40(50)→ 0 [ppb]とし、各濃度 20 分でこのプログラムに従って実施、これを定期的に繰り返した。
- ・ なお、使用した素子はヒステリシス測定を行う前に、別途測定を実施した。この測定は、0→400→0→200→0→100→0→50→ 0 [ppb]とし、0 ppb の区間は 30 分、その他の区間は 20 分とした。(移行、初期測定と表記する)

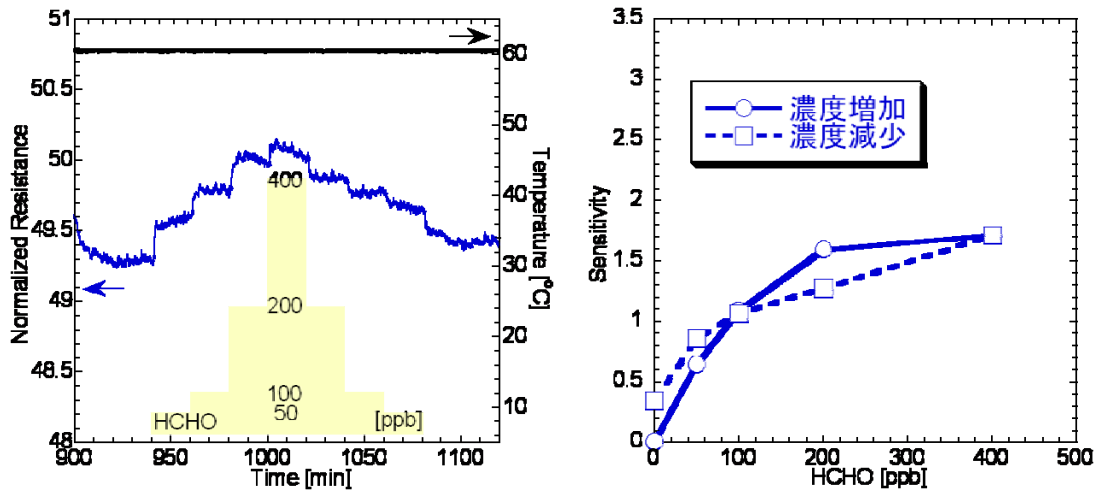
<結果>



図Ⅲ-2-1-1-1. 初期測定

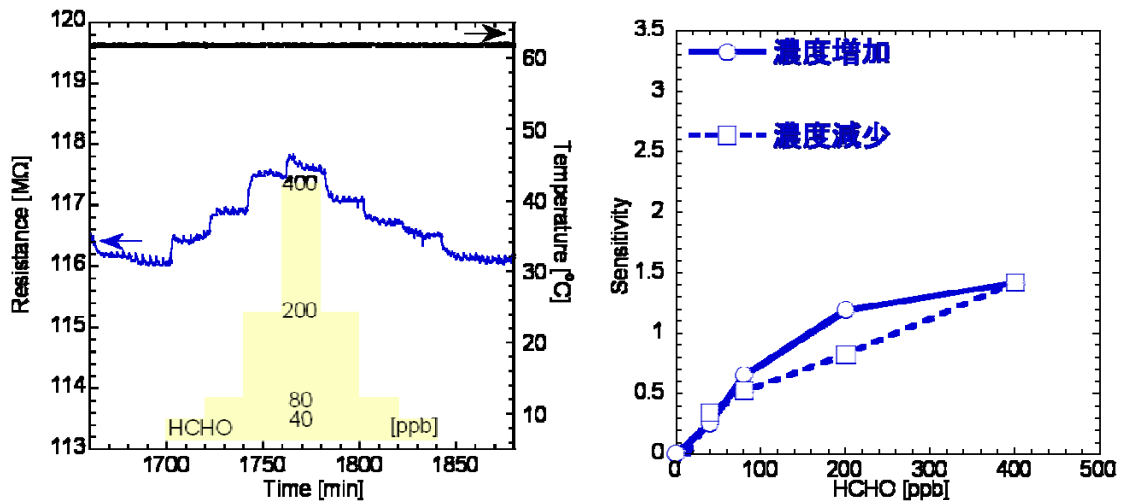


図Ⅲ-2-1-1-2. ターゲットガス：HCHO、60 °Cにおける測定（ヒステリシス測定1日目、初期測定から23日目）



HCHO [ppb]	0	50	100	200	400	200	100	50	0
α218C [%] (感度)	0	0.64	1.09	1.59	1.71	1.27	1.06	0.86	0.34
α218C [MΩ] (抵抗値)	49.25	49.57	49.78	50.03	50.09	49.88	49.77	49.67	49.42

図Ⅲ-2-1-1-3. ターゲットガス：CH₃CHO、60 °Cにおける測定（ヒステリシス測定開始から7日目、初期測定から29日目）



HCHO [ppb]	0	40	80	200	400	200	80	40	0
α218C [%]	0	0.25	0.65	1.19	1.42	0.82	0.52	0.34	0.00
α218C [MΩ]	116.15	116.40	116.91	117.53	117.80	117.10	116.75	116.54	116.15

図Ⅲ-2-1-1-4. ターゲットガス：HCHO、60 °Cにおける測定（ヒステリシス測定開始から39日目、初期測定から61日目）

- 表Ⅲ-2-1-1-1 に結果をまとめる。
- 何れの測定も、濃度増加時の40 ppbに対する応答値は、濃度減少時の80 ppbのときより小さい。また、濃度減少時の40 ppbに対する応答値も、濃度増加時の80 ppbのときより小さい。

- よって、ガス濃度に対する感度の交錯なし、ガス濃度の連続変化に対しヒステリシスを示さないことを確認した。

表Ⅲ-2-1-1-1. 測定結果のまとめ

試料測定開始日数	応答値[%] *		判定	ガス種	測定温度 [°C]
	上段: 濃度増、下段: 濃度減 40(50) ppb	80(100) ppb			
1	0.33 0.48	0.85 0.72	○	HCHO	60
7	0.64 0.86	1.09 1.06	○	CH ₃ CHO	60
39	0.25 0.34	0.65 0.52	○	HCHO	60

* 濃度増加時の40 ppbに対して、濃度減少時の80 ppb } の応答値が高いこと
濃度減少時の40 ppbと対して、濃度増加時の80 ppb } を確認

- * ヒステリシス測定39日目の結果は、初期測定から61日目に相当する。
- * 初期測定時の応答値と61日目（ヒステリシス測定39日目）の応答値を比較することで、2か月間の感度変化が25%以内であることが確認できた。

・環境湿度

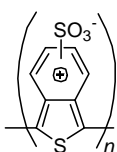
MoO₃ 層間である有機層に、疎水性の高い有機物を取り込ませることで、空気中の湿度の影響を小さくする。(PANI)_xMoO₃ は、アニリン塩酸塩水溶液に重合開始剤を加えることで重合させ、重合度が高く析出した PANI をろ過で除いた PANI 水溶液をインターカレーション溶液として用いて合成を行なっているため、PANI 溶液には重合度の低い PANI しか存在しない。一般的に重合度が高いほど疎水性が増すため、有機溶媒に溶解させた市販のポリマー溶液、又は水への溶解性を高めた市販のポリマー溶液をインターカレーション溶液として用いて重合度の高いポリマーをインターカレートし、センサ評価を行なった。

<実験方法>

使用したポリマー溶液

- ポリイソチアナフテン誘導体 (PITN)

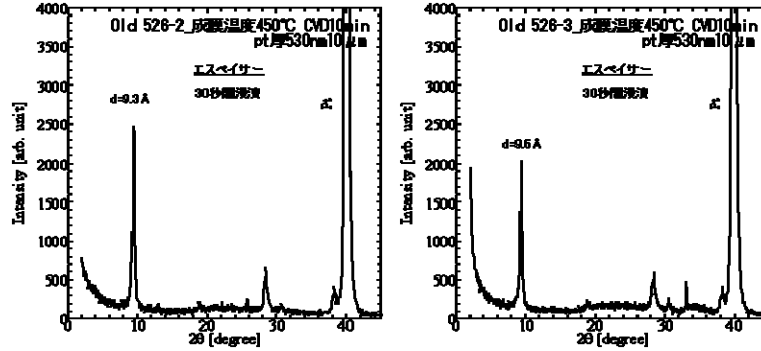
ドーパント：p-トルエンスルホン酸 溶媒：水



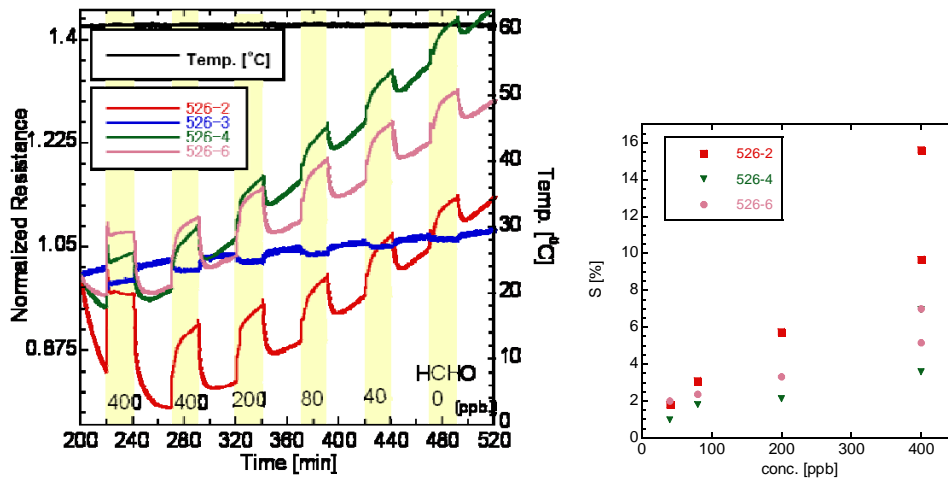
インターカレーション方法

[Na(H₂O)₂]_xMoO₃ 薄膜をポリマー溶液に一定時間浸漬してインターカレーションを行った後、蒸留水で洗浄し、ブローリングを行なった。

<結果>



図Ⅲ-2-1-1-5 XRD 測定結果

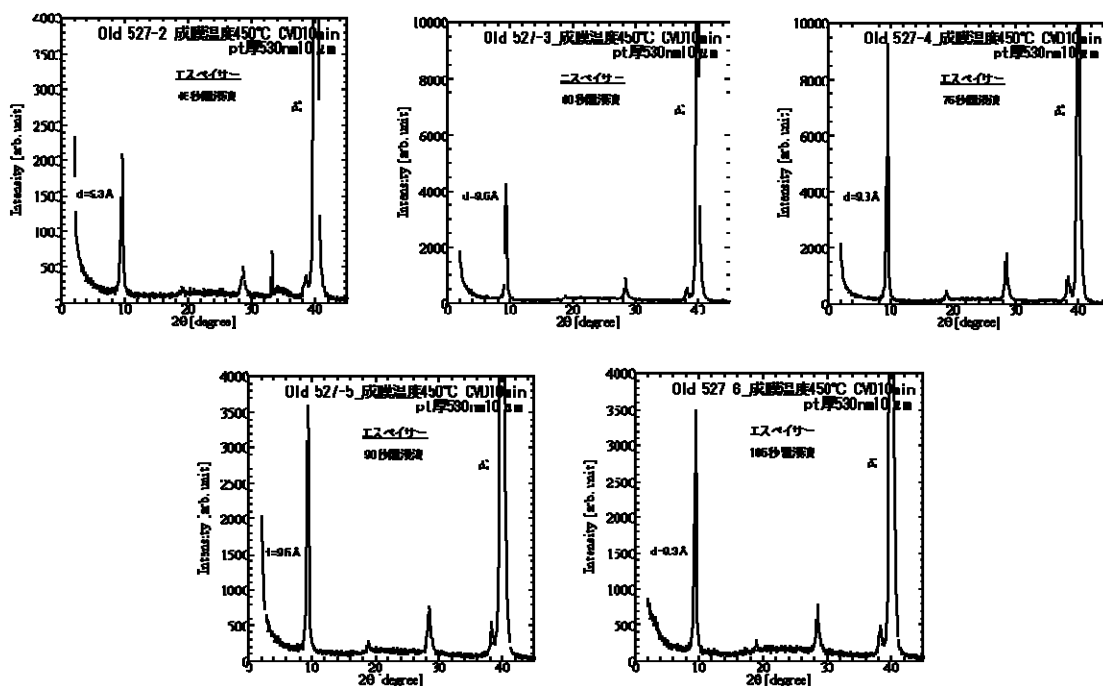


図Ⅲ-2-1-1-6 センサ特性評価 (HCHO)

- ポリピロールセンサと同様に高い感度を得られた。
- ベースラインのドリフトがあるものの、矩形で戻りの速い綺麗な応答を得られた。
- XRD 結果から、層間に PITN がインターカレートされているか確認が必要。

浸漬時間の検討

XRD 測定より PITN のピークが確認できなかつたため、浸漬時間を延ばしてセンサを製作した。



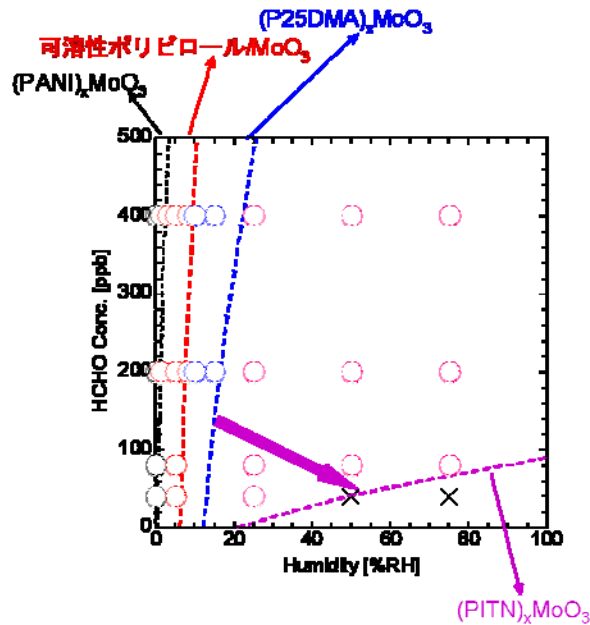
図III-2-1-1-7 XRD 測定結果

- ・ 浸漬時間を変更しても PITN インターカレーションによるピークシフトは確認できなかった。
- ・ ベース抵抗値が非常に低く、右上がりのドリフトが大きい。
- ・ 感度が低くショートする確率が高い。
- ・ (PITN)_xMoO₃ は、ポリピロールセンサと同様に高い感度が得られた。XRD 測定結果を見ると [Na(H₂O)₂]_xMoO₃ ピークから殆ど変化しなかつたものの、センサ評価結果を見ると、[Na(H₂O)₂]_xMoO₃ に比べ PITN はかなり高感度だったため、層間にポリマーはインターカレートされていると考えられる。ピーク位置が変化しなかつた理由として、PITN と [Na(H₂O)₂]_xMoO₃ のピーク位置が一致していた、インターカレート量が少なく XRD 測定結果に反映されていない、などが考えられる。

含湿度雰囲気下センサ特性測定

装置： センサ特性評価装置
キャリア： 合成 Air、湿度 0, 25, 50, 75%
VOC ガス： HCHO
流量： 200 mL/min
プログラム： 60 ° C で保持、一定濃度の HCHO 20 分、空気のみ 30 分を繰り返す

- ・ 0%RH では、感度が上位 2 個のものは 400ppb の HCHO に対して 10～15%の変化量を示した。
- ・ この 2 個は、25%RH では 40 ppb まで応答を示した。50, 75%RH では 80 ppb まで応答を示した。
- ・ 以下に、測定可能範囲を示す。



図Ⅲ-2-1-1-8. 有機/MoO₃ハイブリッドによる HCHO センサの測定可能範囲

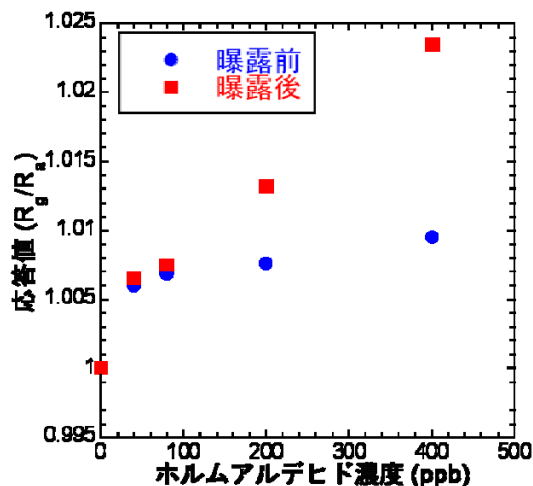
・ 高濃度ガス暴露

～実験 1（高濃度 TVOC ガスによる暴露）～

<実験方法>

- ・ 暴露ガス：「疑似 T-VOC ガス」
- ・ ガス濃度：1000 mg/m³
- ・ ベースガス：室内空気
- ・ 温度：室温
- ・ ガスマス分析より 1 週間放置後のチャンバー内濃度はおよそ 2 割程度減少。
- ・ 一週間毎にガスを入れ替え 1 か月間暴露
- ・ 暴露前後の HCHO に対する応答測定

<結果>



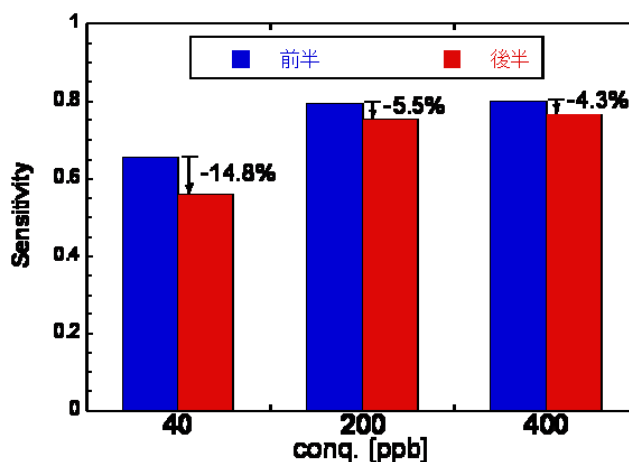
図III-2-1-1-9. 疑似 T-VOC 暴露前後の応答値

- ・ 応答値を見ると、暴露後の方がむしろ高感度であり、よって T-VOC ガス暴露による感度の劣化は生じなかった。よって、感度劣化は 2.5% 以内に収まっていることになる。

～実験 2（高濃度 HCHO ガスによる暴露）～

<実験方法>

- ・ 素子は $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ 。
- ・ HCHO 濃度は $0 \rightarrow 40 \rightarrow 200 \rightarrow 400 \rightarrow 5000 \rightarrow 40 \rightarrow 200 \rightarrow 400$ [ppb] とし、各濃度 20 分でこのプログラムに従って実施した。
- ・ ホルムアルデヒド 5000 ppb が高濃度暴露に相当する。5000 ppb 暴露前後の 40, 200, 400 ppb に対する応答値を比較した。



図III-2-1-1-10. 高濃度暴露前後の HCHO センサの応答値

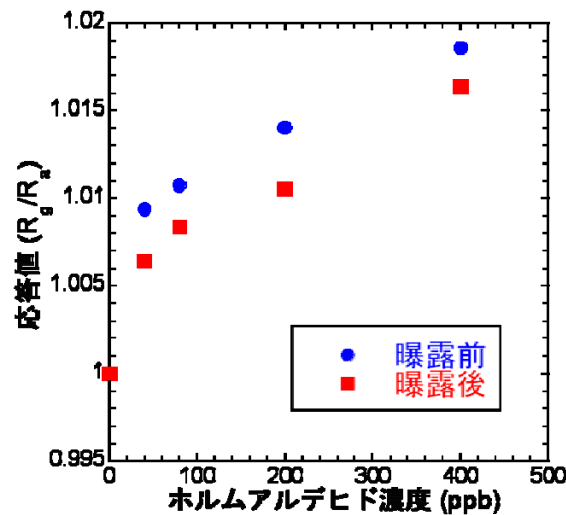
- ・ 応答変化率は約 1 割減少に留まり、応答値変化率 2.5% 以内に収まっていることを確認した。

・無機ガスによる対非毒性

<実験方法>

- ・ 動作温度にて O_3 (0.2~1.2 ppm) に暴露
- ・ 暴露前後の検知対象ガスに対する応答を測定。HCHO ガスを間欠式 (0 ppb → 400 ppb → 0 ppb...) で濃度を変動させて測定した。

<結果>



図Ⅲ-2-1-1-11. O_3 被毒前後の HCHO に対する応答値の比較

- ・ O_3 では、暴露直後でも HCHO に対して応答した。
- ・ 暴露前後の感度を比較すると、暴露後の応答減少率は 25% 以内に収まることを確認した。

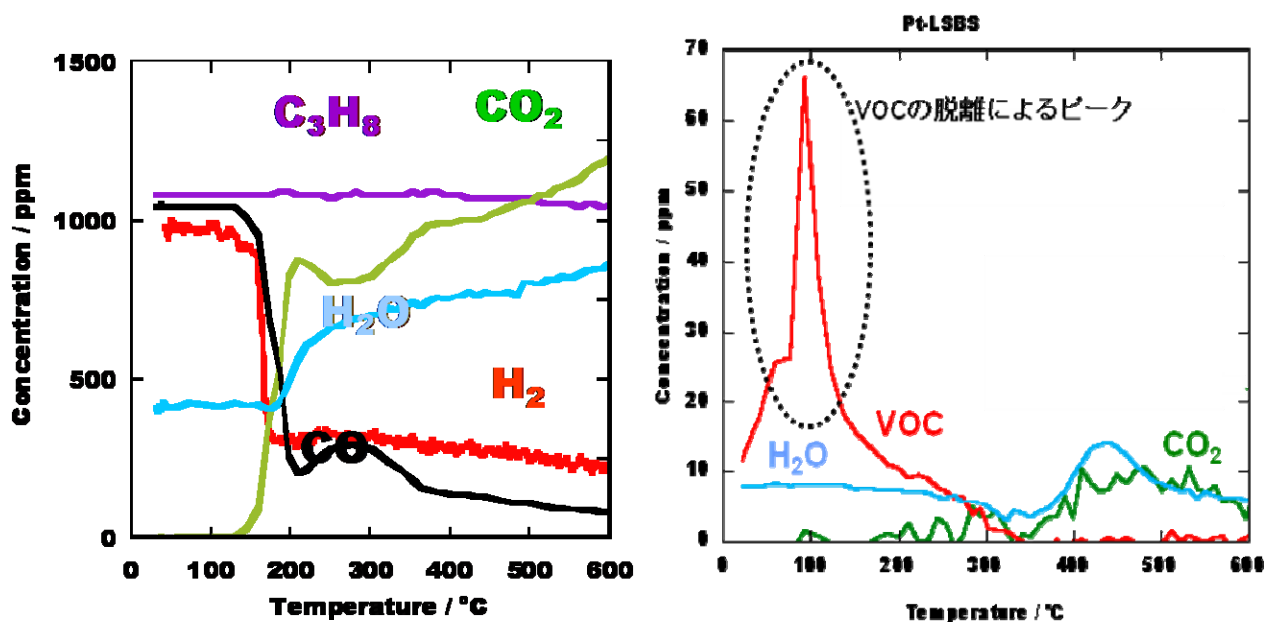
・触媒による可燃性無機ガスの除去

<実験方法>

LSBS : $(La,Sr,Ba)ScO_{3-\delta}$ (ペロブスカイト型構造) を触媒として使用する。

- ・ 無機ガスの分解について
 - 一定の速度で触媒加熱温度を上昇させる
 - 所定濃度の CO 、 H_2 、プロパンガスをフロー
 - 下流のガス分析を実施
- ・ T-VOC ガスの分解について
 - あらかじめ T-VOC ガスを吸着させる
 - 一定の速度で触媒加熱温度を上昇
 - 下流のガス分析を実施

<結果>



図Ⅲ-2-1-1-12. LSBS 触媒温度に対する LSBS 触媒 に通じた下流のガス成分分析 (左) 各無機ガスとプロパンを通じた場合、(右) 予め基準 T-VOC ガスを吸着して実施した場合

本結果より以下のことが分かった。

- ・一酸化炭素及び水素は 200°C以下で分解する。
- ・“基準 T-VOC ガス”は 250°C以上で分解し始める。
- ・よって、触媒温度を 200-250°Cにすることで無機ガスのみを分解可能。

これにより、一酸化炭素等の可燃性無機ガスは、素子の upstream に設置することで、測定対象の VOC ガスの成分に影響を及ぼすことなく除去が可能であり、仮にこれら無機ガスが素子に影響を及ぼすとしても、問題がないことが確認できた。

アルデヒドセンサ素子の開発目標達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）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。</p>	<p>平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。ホルムアルデヒド素子については、湿度雰囲気での応答を確認した。環境温度は、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さくセンサ素子に影響を与えない程度であることを確認した（Ⅲ-2-1-4項を参照のこと）。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に圧力は大きな影響を与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は、1000 ppm の暴露によっても素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響を与えない。オゾン暴露は、ホルムアルデヒド素子は目標を達成した。なお、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみの除去により素子が暴露されることを回避する方法があり、一層、実用上問題ない。一酸化炭素は、素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響を与えないが、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した。</p>	<p>達成</p>

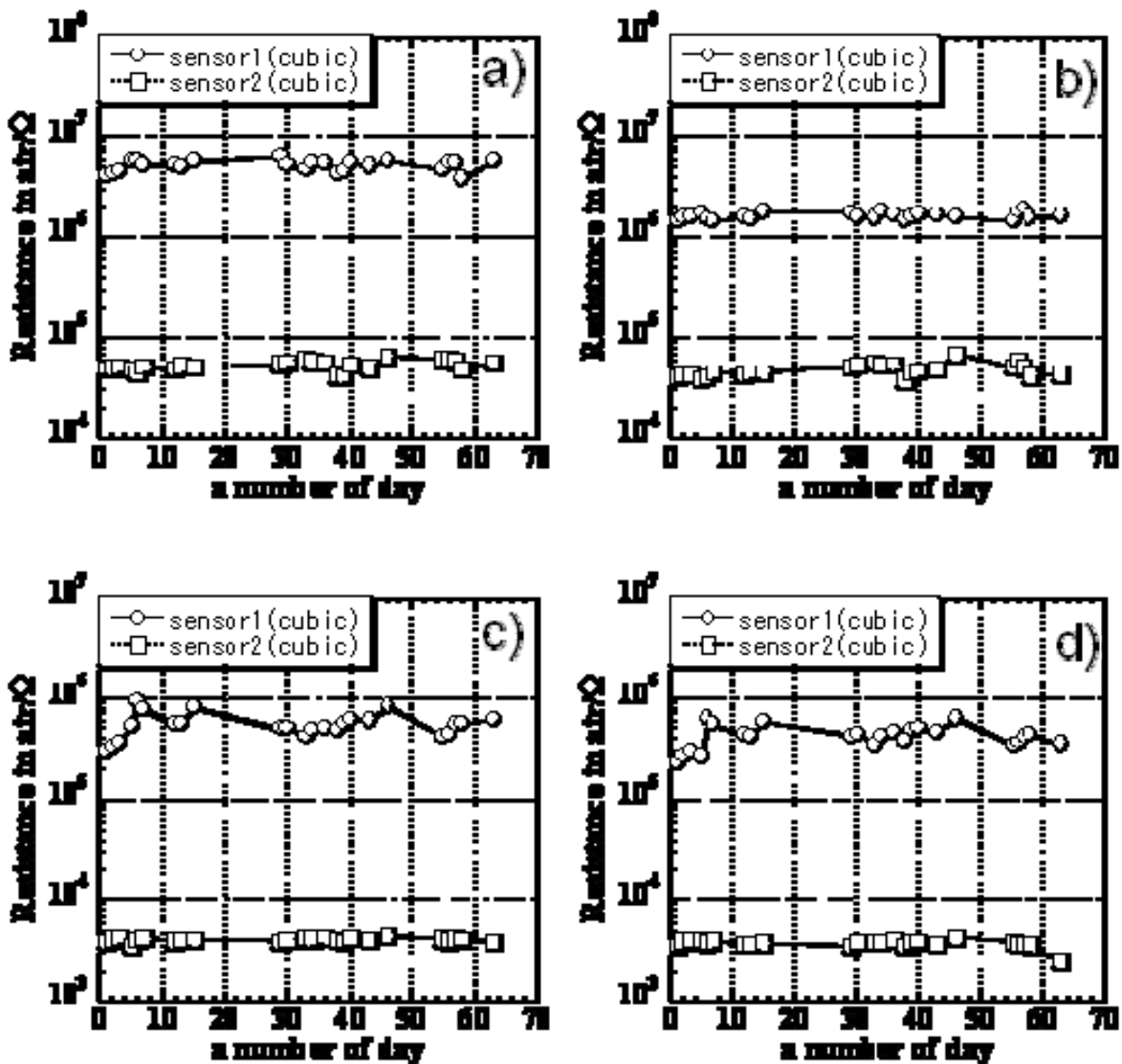
2. 1. 2 センサ素子の研究開発 (2) 芳香族センサ素子の開発

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。芳香族用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した(Ⅲ-2-1-4項を参照のこと)。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は暴露によっても原理的に素子抵抗値の変化は見られず影響は与えない。オゾンについては、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して小さく、原理的に影響は与えない。また、オゾンスクラバーで素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上問題ない。一酸化炭素は、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して無視できるほど小さく、原理的に影響は与えない。また、可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した(Ⅲ-2-1-1項を参照のこと)。

・ドリフト対策(感度安定性)

芳香族用の酸化タングステン系素子は抵抗変化型であるため、長期動作において抵抗値のドリフトがある場合、検知濃度の誤差となる。従って、素子の長期動作におけるドリフト特性を評価すると共に、もしドリフトが生じる場合は、これを低減するための方策が必要となる。

そこで、新しい形状の酸化タングステン粒子を合成し、そのドリフト特性を評価した。従来使用していた酸化タングステン粒子はディスク状の形状をしていたが(以後ディスク粒子)、新たに合成した粒子はサイコロ状の粒子である(以後キューボイド粒子)。図Ⅲ-2-1-2-1にキューボイド WO_3 センサの400℃及び450℃における空气中及び0.2 ppmキシレン中の抵抗値の2か月安定性を示す。2個のセンサを作製したが、センサ2の方は安定性が高く、空气中でも0.2 ppmキシレン中でも2か月たっても抵抗値はほとんど変化しなかった。特に400℃での安定性は高く、2か月間ほぼ一定値を示した。また、ディスク状 WO_3 センサより空气中での安定性に優れていた。以上のようにキューボイド WO_3 粒子はディスク状粒子に比べてセンサ応答は約半分ではあるもの、ドリフトが少なく優れた安定性を有することがわかった。



図III-2-1-2-1 キューボイド W₀₃ センサの 2 か月長期安定性

a) 400°C 空気中 b) 450°C 空気中

c) 400°C 0.2 ppm キシレン中 d) 450°C 0.2 ppm キシレン中

・湿度対策

VOC センサに対する妨害因子の一つとして湿度が挙げられる。そこでまず芳香族用センサ素子の応答に対する湿度の影響を調査した。貴金属を添加していない酸化タンゲステン素子をもいいて、相対湿度を 25, 50, 75% (20° C 換算) と変化させた時のトルエンに対する応答値の影響を調べた。トルエン濃度は、空気→0.035ppm→空気→0.07ppm→空気→0.035ppm→空気の順で変化させた。湿度を増加するにつれて、応答値の減少が見られた。トルエン濃度 0.07 ppm は指針値濃度、0.035 ppm はその 1/2 である。これらに対するの感度が交錯する範囲で感度が変動した。従って湿度変動により、指針値濃度より低いか高いかが判断できなくなる恐れがある。これらの解決策として、高湿度雰囲気下でエージングを行うことで、粒子表面の水酸基の付与と粒子のネックの変化を加速し、湿度の影響を受けにくい素子が得られる可能性が考えられるため、これを実施した。具体的には貴金属

を添加していない WO_3 素子を環状炉に設置し、室温のバブラーに通じた合成 Air (RH90%以上) 20 mL/min を常に流し、400-450° C で約 2 週間加熱した。センサ特性評価は以下のとおり実施した。

<試料>

- ・センサ素子： WO_3
- ・基板：浮島を有する MEMS 基板(175-2B)
- ・ステムに VOC フリー接着剤で MEMS 基板を固定、ワイヤボンダで配線

<エージング及びセンサ特性評価条件>

1. エージング (1 回目)

- ・環状炉に素子を設置、環状炉は室温のバブラーに通じた合成 Air (RH90%以上) 250 mL/min を常に流した。環状炉は結露を防ぐために常に 40 °C とした。
- ・基板上の 2 つの素子のうち、1 つは 3.10 V (400°C)、もう 1 つは 3.45 V (450°C) とした。
- ・2 週間加熱した。

2. センサ特性評価 (1 回目)

装置：センサ特性評価装置、外部加熱式、チラーで温度制御可能なバブラーを装備

キャリア：バブラーに通じた合成 Air (湿度はバブラーの温度を制御し、25, 50, 75%(20° C 換算)となるようにした)

VOC ガス：トルエン (0.07, 0.035 ppm)

プログラム：

- ① 30 分で 450°C まで昇温、キャリアのみ 200 mL/min
- ② 10 分 450°C で保持、キャリアのみ 200 mL/min
- ③ 60 分で 400°C に落とす、キャリアのみ 200 mL/min
- ④ 400°C で保持、0.07 ppm, 7 min · 0 ppm, 10 min · 0.035 ppm, 7 min · 0 ppm, 10 min · 0.07 ppm, 7 min · 0 ppm, 10 min、全流量 200 mL/min

3. エージング (2 回目)

- ・基板上の 2 つの素子のうち、エージング 1 回目で 3.10 V (400°C) にした素子は 3.45 V (450°C)、エージング 1 回目で 3.45 V (450°C) にした素子は 3.82 V (500°C になるものと予想) とした。
- ・それ以外の条件はエージング 1 回目と同じ

4. センサ特性評価 (2 回目)

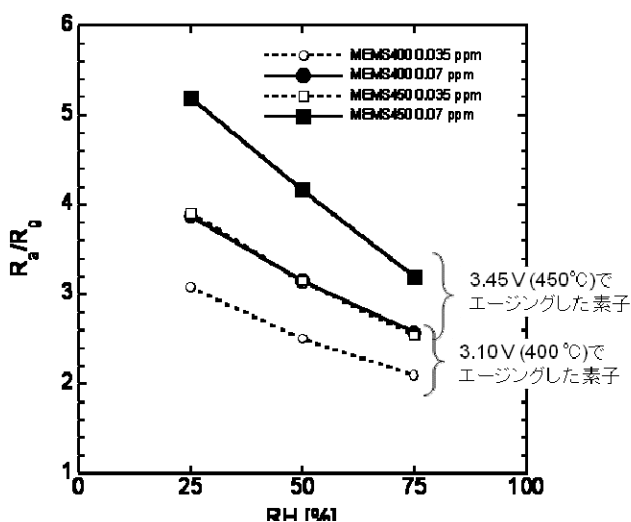
- ・センサ特性評価 1 回目と同条件

<結果>

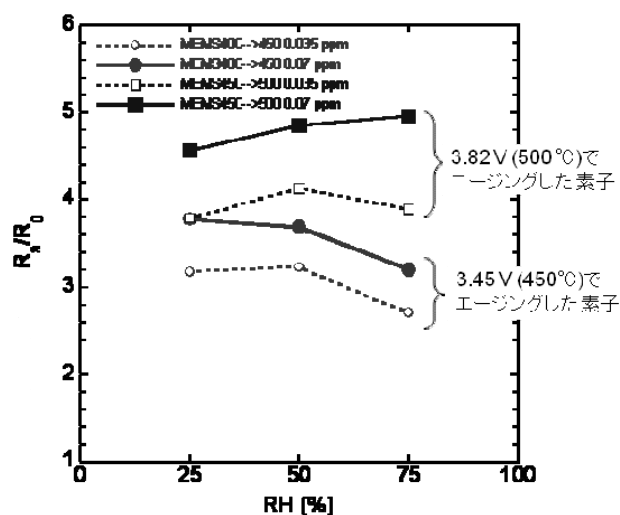
図Ⅲ-2-1-2-2 にエージング 1 回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性を示す。図のとおり、ヒータを 3.10 V (400°C) でエージングを行った素子だけでなく、3.45 V (450°C) でエージングを行った素子も、湿度が増加するにしがたいトルエンに対する応答値が減少した。その結果トルエン指針値濃度(0.07 ppm)とその 1/2 (0.035 ppm) に対する応答値が交錯した。このことから、湿度雰囲気下でヒータを 3.45 V (450°C) でエージングを行った場合でも、エージングは充分でなかったことが考えられる。Pt ヒータによる到達温度はキャリアガスをフローした場合、ガスによる冷

却効果のため所定の温度に到達していなかったことが、エージング効果が顕著に現れなかった原因であると考えられる。

そこで次にそれぞれの素子とも、エージング温度を 50℃上がるように電圧値を調整してエージングを2週間行った。エージング後の素子抵抗値はそれぞれの素子とも、エージング 1 回目するときより、ヒータ温度を 50℃ 上げた 2 回目の方が高くなった。図III-2-1-2-3 にエージング 2 回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性を示す。3.82 V (500℃)でエージングを行った素子は、湿度 25~75%の範囲ではトルエン指針値濃度(0.07 ppm)とその 1/2 (0.035 ppm)に対する応答値が交錯しなくなった。3.45 V (450℃)でエージングを行った素子は、湿度 25~50%の範囲では交錯しなくなったが、湿度 75%まで含めると交錯した。以上のことから、動作温度よりも十分に高い温度での湿度雰囲気下エージングが湿度の影響を低減させることに有効であることが確認できた。



図III-2-1-2-2 エージング 1 回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性



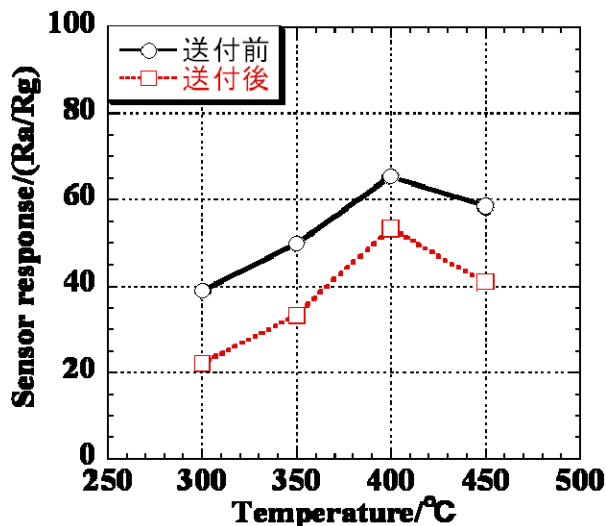
図III-2-1-2-3 エージング 2 回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性

・ 高濃度ガス暴露

<実験方法>

- ・ 暴露ガス：「基準 T-VOC ガス」
- ・ ガス濃度：1000 mg/m³
- ・ ベースガス：室内空気
- ・ 温度：室温
- ・ ガスマス分析より 1 週間放置後のチャンバー内濃度はおよそ 2 割程度減少。
- ・ 一週間毎にガスを入れ替え 1 か月間暴露
- ・ 暴露前後のトルエン 1ppm に対する応答測定

<結果>



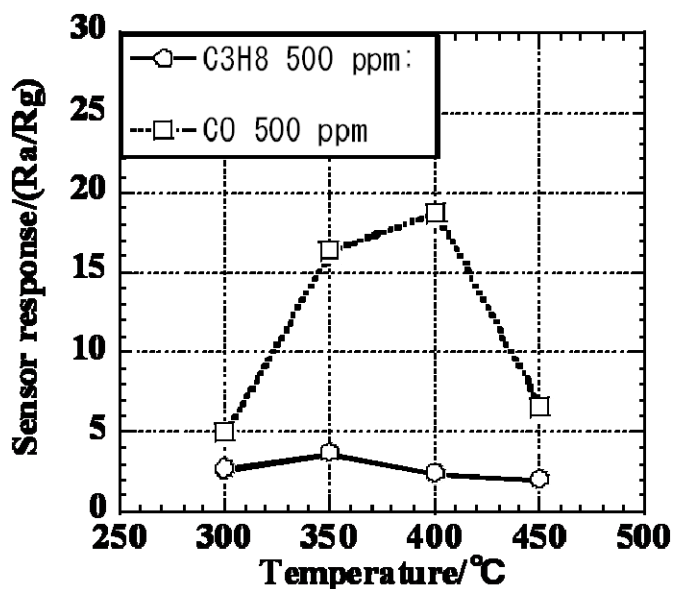
図III-2-1-2-4 疑似 T-VOC 暴露前後の応答値

応答値の低下が見られたが、動作温度の 400°C では応答値の低下は 20% 以下であり、目標を達成していることが確認された。

・無機ガスの影響

*一酸化炭素

以下の図は、一酸化炭素 500 ppm に対する応答を示したものである。



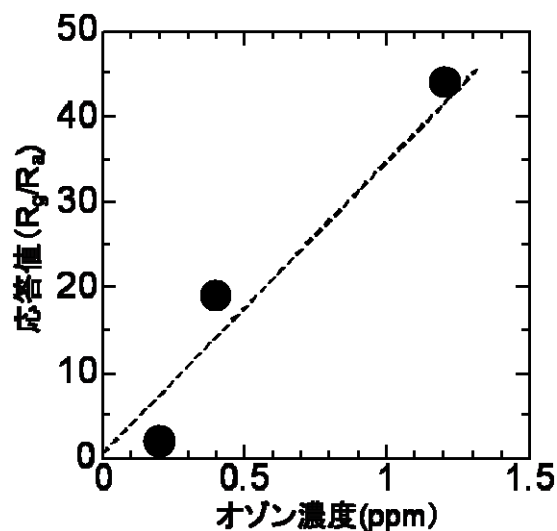
図III-2-1-2-5 CO 500 ppm におけるセンサ応答と温度の関係

- 動作温度 400°C では、トルエン 1 ppm に対して応答値が 60 以上程度に対し、一酸化炭素は 500 ppm という高濃度においても応答値は 18 程度である。

- ・ すなわち、一酸化炭素は、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して無視できるほど小さいことから、原理的に影響は与えないものと考えられる。
- ・ また、無機可燃性ガスは分解し VOC ガスは通過させる触媒を見いだしており、これを素子に対して流路の上流に用いることで暴露をを避けることが可能である（Ⅲ-2-1-1項を参照のこと）。

*オゾン

以下の図は、動作温度 400℃におけるオゾンに対する応答を示したものである。



図Ⅲ-2-1-2-6 オゾンにおけるセンサ応答

- ・ オゾンの作業安全基準は 0.1 ppm であり、この濃度では応答値は 4 程度である。
- ・ なお、オゾンスクラバーを用いてオゾンのみを除く手法があり、これを素子に対して流路の上流に用いることで素子がオゾンに暴露されることを回避できるため、実用上問題ない。

芳香族センサ素子の開発目標達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）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。</p>	<p>平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。芳香族用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した（Ⅲ-2-1-4項を参照のこと）。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は暴露によっても原理的に素子抵抗値の変化は見られず影響は与えない。オゾンについては、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して小さく、原理的に影響は与えない。また、オゾンスクラバーで素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上問題ない。一酸化炭素は、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して無視できるほど小さく、原理的に影響は与えない。また、可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した（Ⅲ-2-1-1項を参照のこと）。</p>	<p>達成</p>

2. 1. 3 センサ素子の研究開発 (3) T-VOC センサ素子の開発

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。T-VOC 用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した(Ⅲ-2-1-4項を参照のこと)。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。オゾンに対する対被毒性については、T-VOC 用は一時的に感度上昇が見られる傾向にあるが、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみの除去により素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上は問題ない。また、一酸化炭素や水素については、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した(Ⅲ-2-1-1項を参照のこと)。

・長期安定性(感度安定性)

<素子>

3 元系(Pt, Pd, Au/SnO₂)

*400℃, 2 週間含湿度エージングを行った後に実施

<実験方法>

装置: センサ特性評価装置、外部加熱式、チラーで温度制御可能なバブラーを装備

キャリア: バブラーに通じて湿度を含ませた合成 Air (湿度はチラー温度で制御)

VOC ガス: 基準 T-VOC ガス

プログラム: ① 30 分で 400℃まで昇温、キャリアのみ 10 mL/min

② 10 分 400℃で保持、キャリアのみ 10 mL/min

③ 80 分で 300℃に落とす、キャリアのみ 10 mL/min

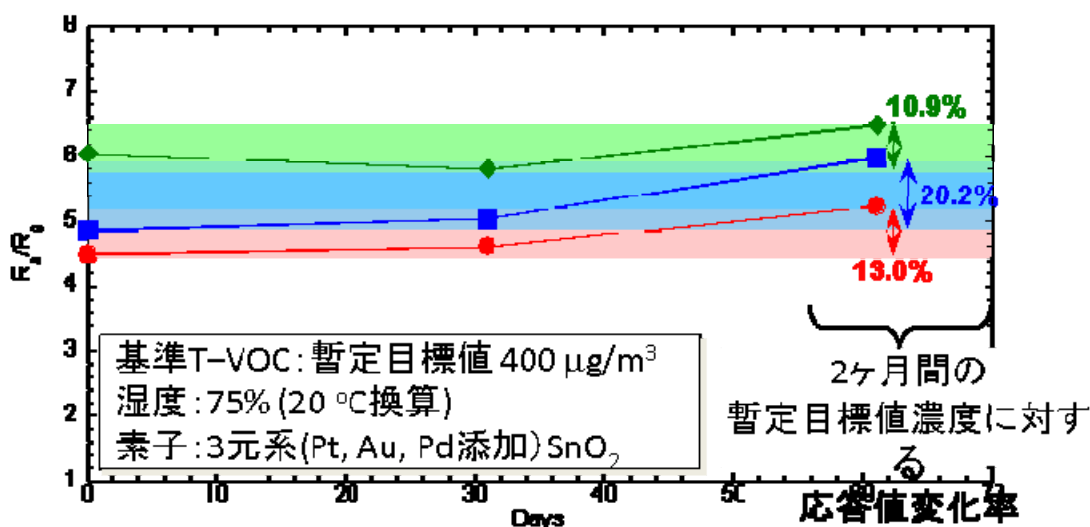
④ 300℃で保持、T-VOC 濃度 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min

⑤ 300℃で保持、T-VOC 濃度 0 → 200 → 400 → 600 → 800 → 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min、2 回繰り返す。2 回目を正式な結果とする。

測定日: 湿度 75% (20° C 換算)

<結果>

図Ⅲ-2-1-3-1 に 2 か月間の相対湿度 75%における基準 T-VOC ガス 400μg/m³に対する応答値の変化を示す。3 試料共に、応答値の変化は 25%以下であり十分な長期安定性を確認することができた。



図Ⅲ-2-1-3-1 2 か月間の相対湿度 75%における基準 T-VOC ガス $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対する応答値の変化

・湿度対策

T-VOC センサの評価をする場合、実際の室内の状況に似た VOC の状態でどのような応答性を示すかが重要である。ここでは 17 種類の代表的な VOC を混合した基準 T-VOC ガスを用い、前述の個別 VOC と同様に、耐湿評価を行った。

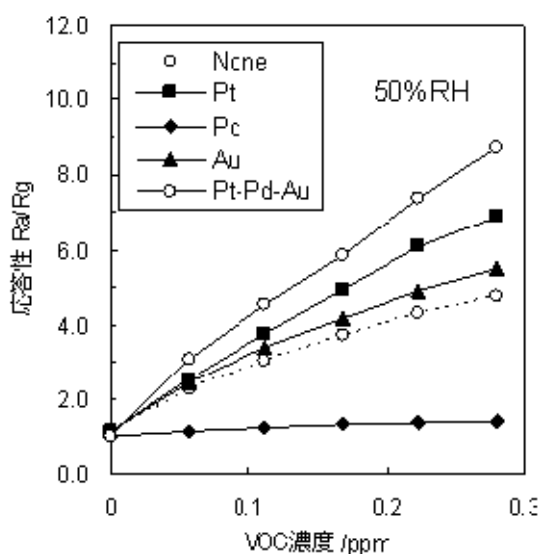
図Ⅲ-2-1-3-2～図Ⅲ-2-1-3-5 は貴金属を添加した (1～3 元系) SnO_2 センサの応答性の基準 T-VOC ガス濃度依存性である。図Ⅲ-2-1-3-2 は、湿度 50%RH における無添加及び貴金属 1 種類を添加 (1 元系) したセンサと 3 種類同時添加 (3 元系) したセンサの結果を示し、図Ⅲ-2-1-3-3 には、同様に湿度 50%RH における無添加及び貴金属 2 種類を添加 (2 元系) したセンサの結果を示す。また、図Ⅲ-2-1-3-4 には、湿度 75%RH における無添加及び 1 元系センサと 3 元系センサの結果を示し、図Ⅲ-2-1-3-5 には、湿度 75%RH における無添加及び 2 元系センサと 3 元系センサの結果を示す。いずれのセンサにおいても 0.056ppm でもセンサ応答を示し、濃度の上昇とともに応答値は大きくなった。これらの図のように、Pt-Pd-Au の 3 元同時添加したセンサが傾きがもっとも大きく、良い応答性を示した。これにより、先に示したトルエン、ヘプタン、トリクロロエチレン、アセトアルデヒド、酢酸エチル、エタノール、リモネンといったガスの以外の VOC ガスを含む基準 T-VOC ガスにおいても、貴金属添加が応答性の向上に有効であることがわかる。ガス濃度 0.112ppm のときは $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ に相当する。厚生労働省の定める室内環境指針の暫定値は $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、これらのセンサを用いて、指針値の濃度を検出することが可能であることを示している。

図Ⅲ-2-1-3-6 は、1 元系センサと 3 元系センサの湿度による空気中の抵抗値変化を示す。相対湿度が 25%のときの抵抗値を基準として規格化した図である。Pd 添加 SnO_2 厚膜以外の試料は湿度の上昇に伴って抵抗値が低下した。通常、 SnO_2 厚膜のセンサは、空気中では表面に負電荷吸着した酸素のために伝導電子の数が減少し、高抵抗であるが、湿度環境下

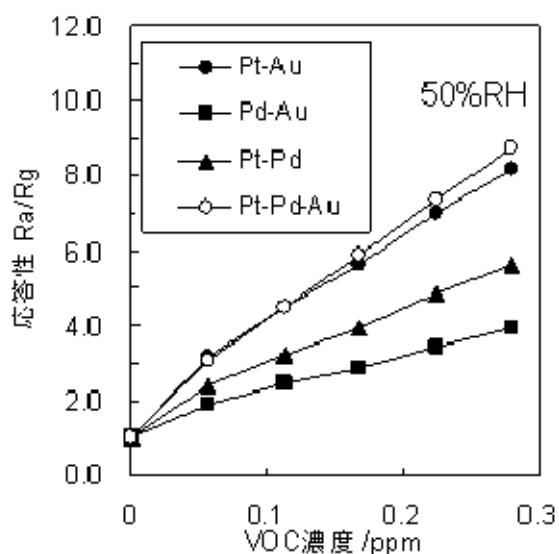
では水酸基が吸着することで負電荷吸着する酸素が減少し、空気中であっても抵抗値が減少する。空気中での抵抗値の低下により、ガス存在下での抵抗変化量が小さくなってしまいうため、高湿度環境では応答性が低下する。しかしながら、Pd 添加した SnO₂ では、高湿度環境において抵抗値が上昇した。トルエン、エタノールに対する応答性の湿度依存性では、どちらも Pd が添加されたものは低湿度よりも高湿度の方が応答性が良いことが観察されている。これらの結果から、Pd が耐湿性の向上に寄与していることが予想される。

図Ⅲ-2-1-3-7 は、1 元系センサと 3 元系センサの基準 T-VOC ガスに対する応答性の湿度依存性を示したものである。無添加、Au、Pt は湿度に対して応答性が大きく低下している一方で Pd のみ湿度に対して応答性がほぼ変わらない。しかしながら、応答性は他の試料と比べて劣っている。Pt-Pd-Au では感度が向上しているだけでなく、湿度に対する応答性も比較的安定している。同様に 2 元系センサと 3 元系センサの基準 T-VOC ガスに対する応答性の湿度依存性を見ると、Pd 添加した素子は湿度の影響が少なくなっていることが観察される。

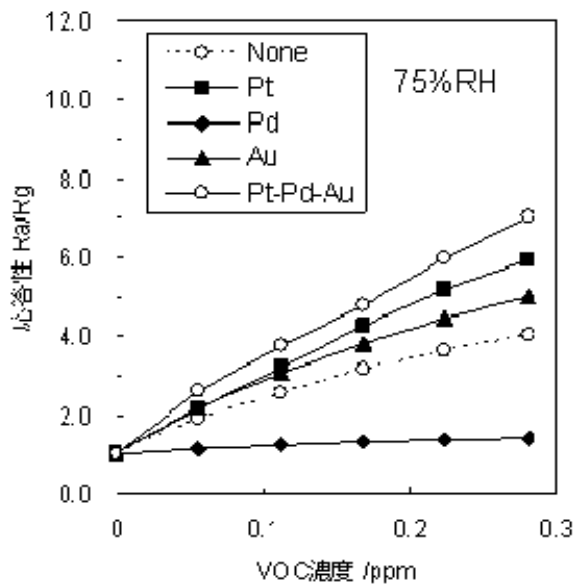
以上の結果から、基準 T-VOC ガスの感度向上と湿度に対する安定性向上について Pt-Pd-Au 添加がよい。また、湿度に対する安定性については Pd がキーとなっていることが予想される。



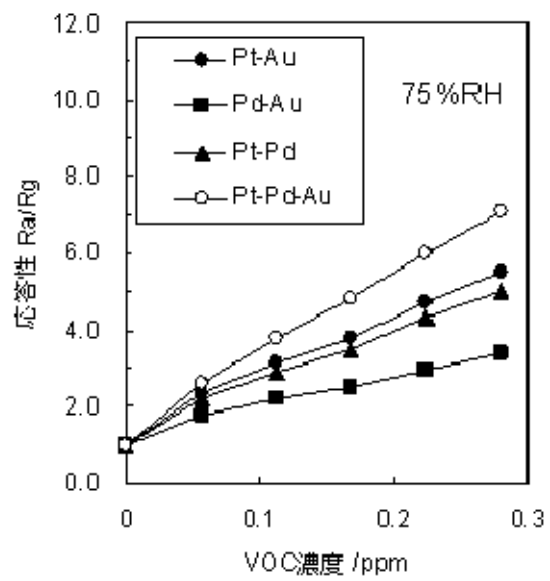
図Ⅲ-2-1-3-2 1 元系センサの T-VOC 応答性 (50%RH)



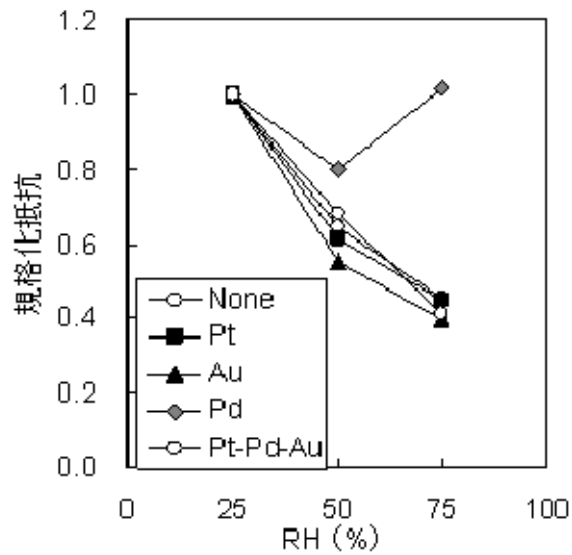
図Ⅲ-2-1-3-3 2 元系センサの T-VOC 応答性 (50%RH)



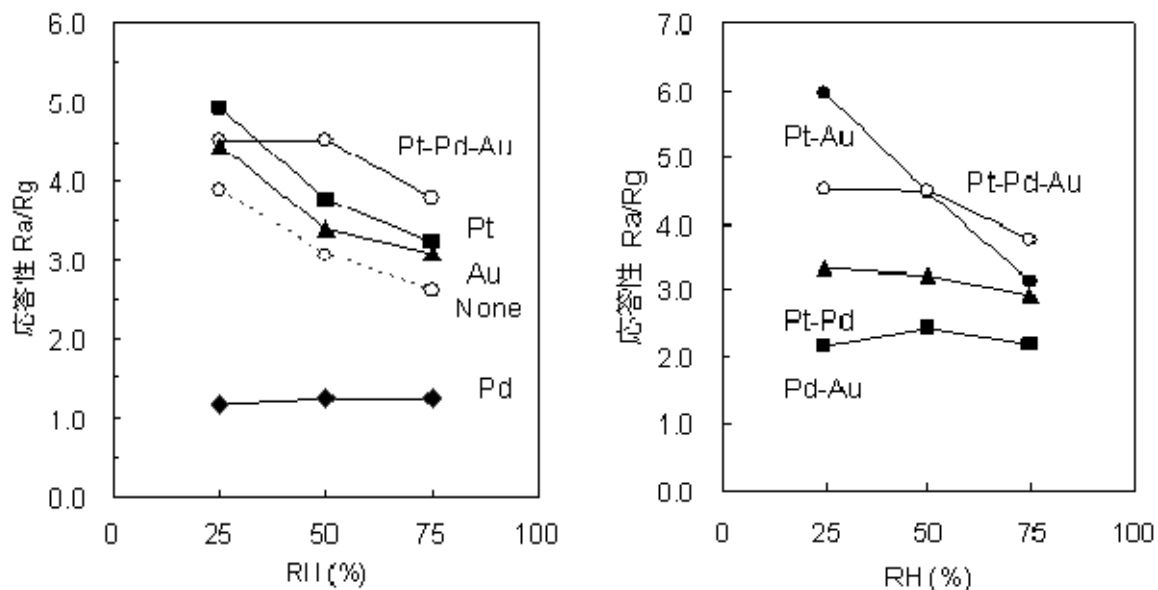
図III-2-1-3-4 1 元系センサの基準 T-VOC ガス応答性 (75%RH)



図III-2-1-3-5 2 元系センサの基準 T-VOC ガス応答性 (75%RH)



図III-2-1-3-6 1 元系センサの湿度による空気中の抵抗値変化 (動作温度 250°C)



図Ⅲ-2-1-3-7 1 元系センサ（左図）と 2 元系センサ（右図）の基準 T-VOC ガスに対する応答性の湿度依存性（動作温度 300℃）

上記したように添加する貴金属種によって、湿度の影響を抑制できることが分かった。特に Pd を添加することが有効であるが、応答感度を高めた 3 元系では 75%RH において応答値が低下する傾向がある。そこで、これらの解決策として、高湿度雰囲気下でのエージングを試みた。粒子表面の水酸基の付与と粒子のネックの変化を加速し、湿度の影響を受けにくい素子が得られる可能性が考えられる。

<試料>

- (1) T-53-9 Pt 系 (Pt/SnO₂) エージングを実施
- (2) T-49-3 Pt 系 (Pt/SnO₂) エージングを実施
- (3) 3-4 3 元系 (Pt, Pd, Au/SnO₂) エージングを実施
- (4) 3-5 3 元系 (Pt, Pd, Au/SnO₂) エージングを実施
- (5) 3-7 3 元系 (Pt, Pd, Au/SnO₂) エージングせず

<実験方法>

・エージング

環状炉に素子を設置し、室温のバブラーに通じた合成 Air (RH90%以上) 250 mL/min を常に流し、400℃で約 2 週間加熱した。

・センサ特性評価

装置：センサ特性評価装置、外部加熱式、チラーで温度制御可能なバブラーを装備

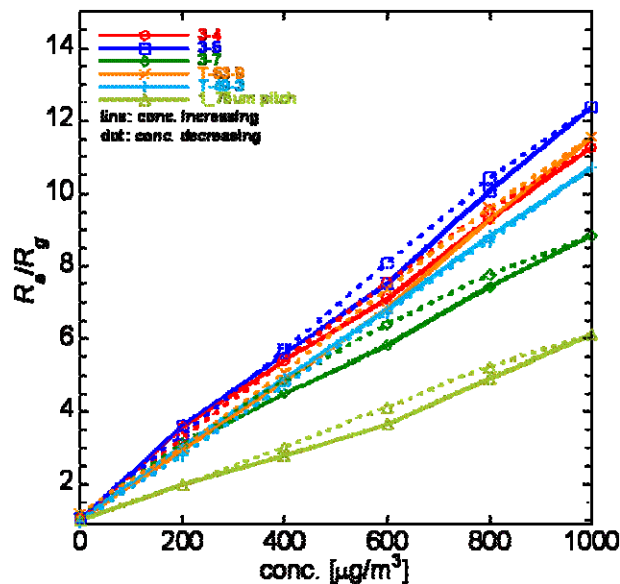
キャリア：バブラーに通じた合成 Air (湿度はバブラーの温度を制御し、25, 50, 75(20℃換算)となるようにした)

VOC ガス：基準 T-VOC ガス

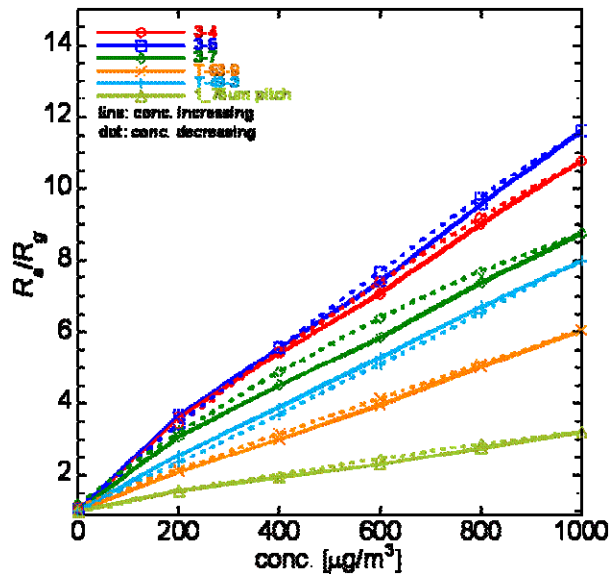
- プログラム： ① 30 分で 400℃まで昇温、キャリアのみ 10 mL/min
 ② 10 分 400℃で保持、キャリアのみ 10 mL/min

- ③ 80 分で 300 °C に落とす、キャリアのみ 10 mL/min
- ④ 300 °C で保持、T-VOC 濃度 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min
- ⑤ 300 °C で保持、T-VOC 濃度 0 → 200 → 400 → 600 → 800 → 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min、2 回繰り返す。2 回目を正式な結果とする。

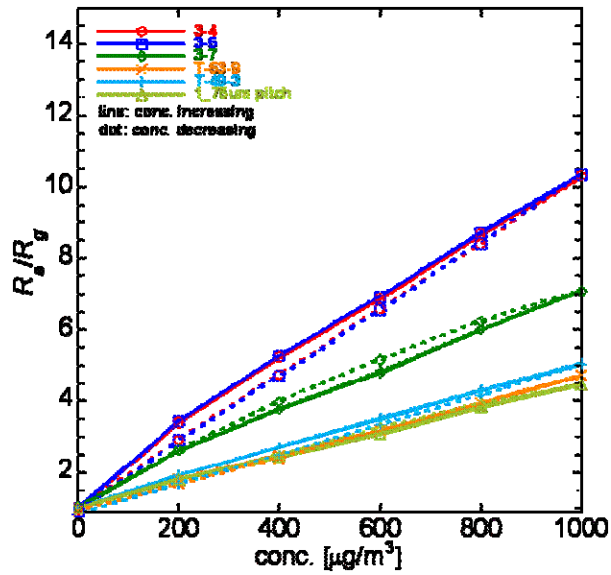
図Ⅲ-2-1-3-8、図Ⅲ-2-1-3-9、図Ⅲ-2-1-3-10 にそれぞれ湿度 25, 50, 75%の時の基準 T-VOC 濃度と応答値との関係を示す。濃度増加時の応答値を実線で、濃度減少時の応答値を波線で示す。また、これらのデータから得られる、暫定目標値濃度(400 μg/m³)にに対する応答値の湿度依存性を図Ⅲ-2-1-3-11 に示す。Pt 系 (T-53-9, T-49-3) は、含湿度エージングを行っても湿度の変化に対する応答値の変動が見られた。一方 3 元系(3-4, 3-5, 3-7)では、高湿度下エージングを行わない場合でも湿度の変化に対する応答値の変動が小さいが、高湿度下エージングを行うことで、より湿度に対する感度の変動を抑えることができた(3-4, 3-5)。3 元系での高湿度下エージングの効果をより明確にするために、高湿度下エージングを行った試料と行ってない試料の各湿度における各基準 T-VOC ガス濃度に対する応答値を図Ⅲ-2-1-3-12 に比較して示す。エージングを行ったことで、0～1000 μg/m³ の範囲は応答値の交錯が殆ど見られなくなった。3 元系の試料は元々湿度の変化に対して応答値の変動が小さいものと考えられる。さらに高湿度雰囲気でのエージングで安定性が向上したため、小型プロトタイプ機の素子として有望な試料である。



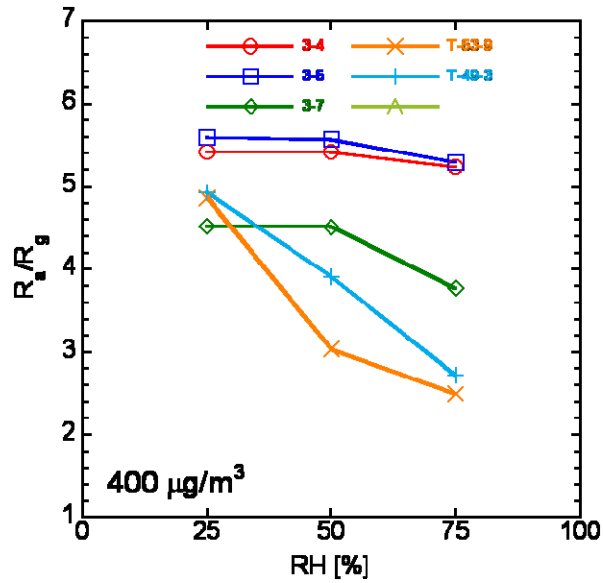
図Ⅲ-2-1-3-8 湿度 25%のときの基準 T-VOC ガスに対する応答値



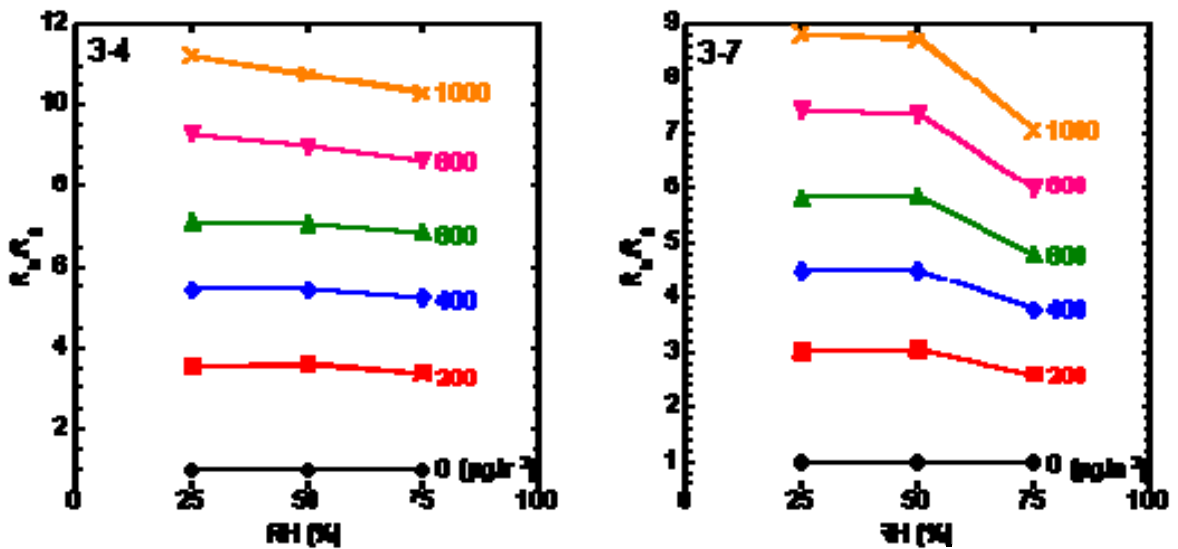
図Ⅲ-2-1-3-9 湿度 50%のときの基準 T-VOC ガスに対する応答値



図Ⅲ-2-1-3-10 湿度 75%のときの基準 T-VOC ガスに対する応答値



図Ⅲ-2-1-3-11 暫定目標値濃度(400 µg/m³)にに対する応答値の湿度依存性



図Ⅲ-2-1-3-12 各基準 T-VOC 濃度に対する応答値の湿度依存性。
(上) 高湿度下エージング有り、(下) 高湿度下エージング無し

・無機ガスの影響

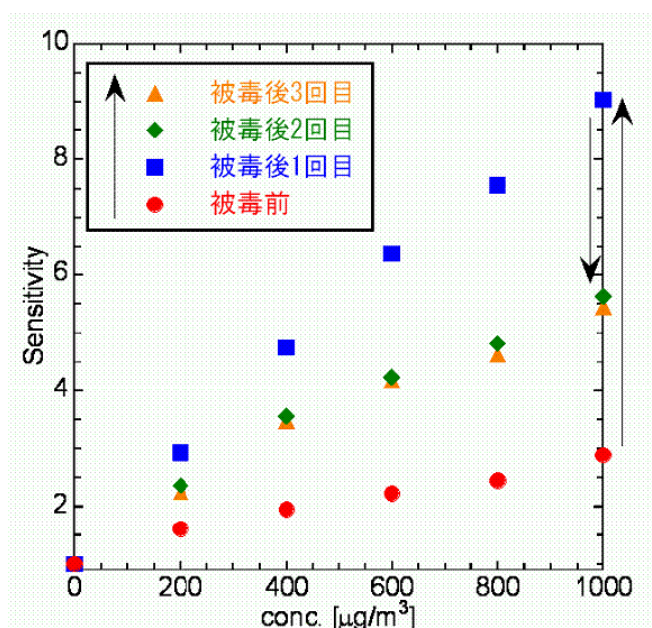
<実験条件>

- ・動作温度にて O_3 (0.2~1.2 ppm) に暴露
- ・暴露前後の検知対象ガスに対する応答を測定。疑似 T-VOC ガスを階段式 ($0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 200 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 400 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 600 \mu\text{g}/\text{m}^3 \dots$) で濃度を変動させて測定した。

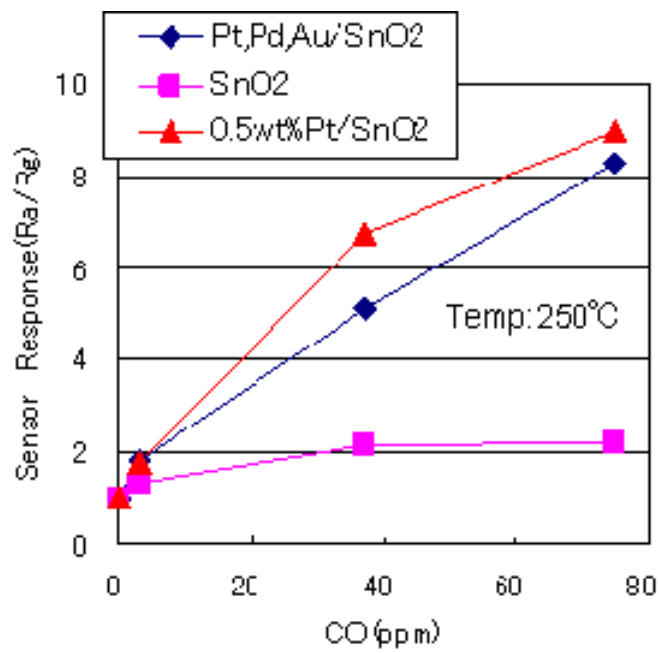
<結果>

図Ⅲ-2-1-3-13 に O_3 被毒前後の疑似 T-VOC に対する Pt/SnO₂ 系素子の応答値を示す。 O_3 に暴露させることで感度は増加した。 O_3 は酸化性のガスであることから、SnO₂ 素子の表面改質やクリーニング効果があったものと考えられる。 O_3 に暴露後、同じ測定を3度おこなったところ、回数を重ねる毎に感度は減少した。ただし、被毒前の感度までは低下していない。よって、酸化性のガスに曝すことによる感度上昇が一時的なものでなければ、敢えて曝すことで素子自体の感度増加の手法となりうるということが考えられる。なお、オゾンに対する影響は存在するが、素子に対して流路の上流に O_3 を除くオゾンスクラバーを用いてオゾンのみを除く手法があり、素子がオゾンに暴露されることを回避できるため、実用上問題ない。

図Ⅲ-2-1-3-14 は妨害ガスである一酸化炭素 CO に対する TVOC センサの応答性である。図のように、CO ガスに対してもある程度応答することがわかる。しかし CO に対しては、無機可燃性ガスは分解し VOC ガスは通過させる触媒を見いだしており、これを素子に対して流路の上流に用いることで暴露をを避けることが可能である（Ⅲ-2-1-1 項を参照のこと）。



図Ⅲ-2-1-3-13 O_3 被毒前後の疑似 T-VOC に対する Pt/SnO₂ 系素子の応答値



図Ⅲ-2-1-3-14 TVOC センサの CO ガス応答性

T-VOC センサ素子の開発目標達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）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。</p>	<p>平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。T-VOC 用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した（Ⅲ-2-1-4項を参照のこと）。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。オゾンに対する対被毒性については、T-VOC 用は一時的に感度上昇が見られる傾向にあるが、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみ除去により素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上は問題ない。また、一酸化炭素や水素については、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した（Ⅲ-2-1-1項を参照のこと）。</p>	<p>達成</p>

2. 1. 4 (1) デバイス化の研究開発 (1)

平成20年度目標である小型プロトタイプの作製とフィールドテストについては、3種類の素子すべて目標を達成した。

・小型プロトタイプの仕様

小型プロトタイプは、平成19年度までに芳香族用素子専用の試作器を開発しており(詳細はⅢ-2-1-46 頁以降を参照のこと)、これに基づいて、新たに3種類の素子に対応した小型プロトタイプを作製した。各種センサのフィールド試験のために、小型プロトタイプを各種2台、合計6台作製した(図Ⅲ-2-1-4-1)。



図Ⅲ-2-1-4-1. 小型プロトタイプ各種

◎初期の基本性能は以下のとおり。

- ・活性炭フィルタによるゼロガスの作製
- ・フラッシング機構(最大2 min)
- ・マニュアルでヒータ電圧調整(0.6~3.5 V)
- ・マイクロエアポンプによる自動吸引(約 500 ml/min)、目盛り付きのアナログ調節で可変可
- ・測定可能抵抗レンジ幅: 0.1~10 M Ω (最大 50 M Ω に変更可)
- ・本体表示は抵抗値を変換したレベル値(0~2000)
- ・検知器本体に蓄積(最大 8188 点のデータ記録、測定間隔は最大 60 s、5.69 日分に相当)したデータを測定後に PC に取り込み、PC にて抵抗値に変換可
- ・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(記録点数は PC のメモリ容量まで、測定間隔は任意に設定)
- ・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

◎初期の小型プロトタイプを使用した結果に基づいて、以下の点を改良した。

- 回路内の一部の抵抗器の変更（以下、“負荷抵抗”と表記）により、測定可能抵抗の上限（以下、“機器 F.S.”と表記）を任意に変更可能とした。“機器 F.S.”の変更可能範囲は、約 40 kΩ～約 50 MΩ。
- 測定可能レンジ幅は常に“機器 F.S.”の 1/10～“機器 F.S.”。（素子の応答値 $S=R_a/R_g$ [R_a =ターゲットガス濃度 0 ときの抵抗値、 R_g =ターゲットガス存在時の抵抗値]とする場合、 R_a を“機器 F.S.”とほぼ同じ値に設定することで S は最大約 10 まで測定可能)
- “機器 F.S.”の設定により、素子抵抗値を読みとる際の電流値も可変となる。詳細は表Ⅲ-2-1-4-1 のとおり。

表Ⅲ-2-1-4-1. 改良型小型プロトタイプの負荷抵抗、機器 F.S.、電流の関係

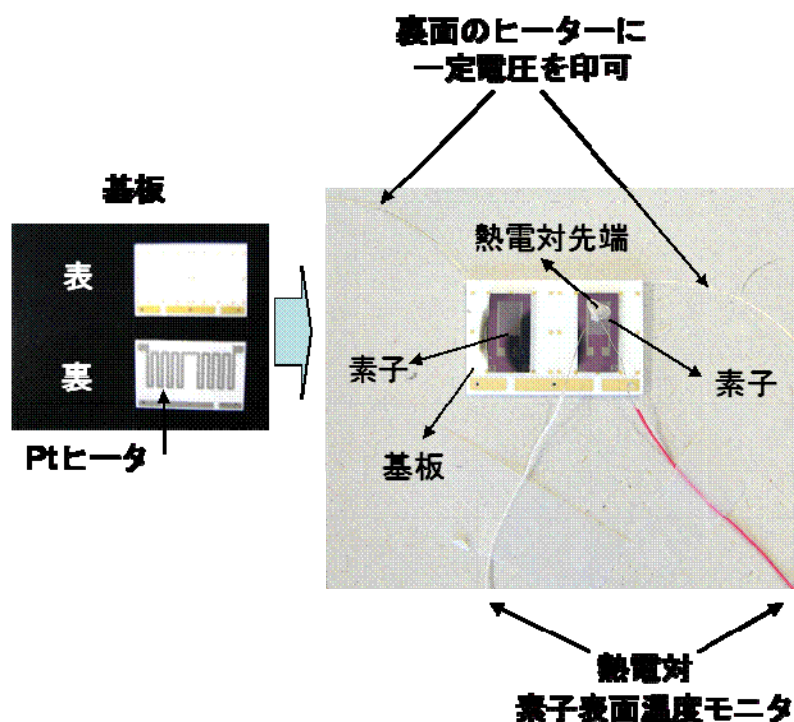
No.	負荷抵抗 Ω	機器F.S. kΩ	電流 μA	最低抵抗値
	RL	RS		kΩ
1	100000	50563	0.10	4856
2	91000	46013	0.11	4419
3	82000	41162	0.12	3982
4	75000	37923	0.13	3408
5	68000	34383	0.15	3090
6	62000	31349	0.16	2817
7	56000	28316	0.18	2544
8	51000	24158	0.20	2317
9	47000	22263	0.21	2136
10	43000	20368	0.23	1954
11	39000	18474	0.26	1772
12	36000	17053	0.28	1636
13	33000	15632	0.30	1499
14	30000	14211	0.33	1363
15	27000	12789	0.37	1227
16	24000	11368	0.42	1090
17	22000	10421	0.45	1000
18	20000	9474	0.50	909
19	18000	8526	0.56	818
20	16000	7579	0.63	727
21	15000	7105	0.67	682
22	13000	6158	0.77	591
23	12000	5684	0.83	545
24	11000	5211	0.91	500
25	10000	4737	1.00	454
26	9100	4311	1.10	413
27	8200	3884	1.22	373
28	7500	3553	1.33	341
29	6800	3221	1.47	309
30	6200	2937	1.61	282
31	5600	2653	1.79	254
32	5100	2416	1.96	232
33	4700	2226	2.13	214
34	4300	2037	2.33	195
35	3900	1847	2.56	177
36	3600	1705	2.78	164
37	3300	1563	3.03	150
38	3000	1421	3.33	136
39	2700	1279	3.70	123
40	2400	1137	4.17	109
41	2200	1042	4.55	100
42	2000	947	5.00	91
43	1800	853	5.56	82
44	1600	758	6.25	73
45	1500	711	6.67	68
46	1300	616	7.69	59
47	1200	568	8.33	55
48	1000	474	10.00	45
49	910	431	10.99	41
50	820	388	12.20	37

No.	負荷抵抗 Ω	機器F.S. kΩ	電流 μA	最低抵抗値
	RL	RS		kΩ
51	750	355	13.33	34
52	680	322	14.71	31
53	620	294	16.13	28
54	560	265	17.86	25
55	510	242	19.61	23
56	470	223	21.28	21
57	430	204	23.26	20
58	390	185	25.64	18
59	360	171	27.78	16
60	330	156	30.30	15
61	300	142	33.33	14
62	270	128	37.04	12
63	240	114	41.67	11
64	220	104	45.45	10
65	200	95	50.00	9
66	180	85	55.56	8
67	160	76	62.50	7
68	150	71	66.67	7
69	130	62	76.92	6
70	120	57	83.33	5
71	110	52	90.91	5
72	100	47	100.00	5
73	91	43	109.89	4
74	82	39	121.95	4

・ ホルムアルデヒド系小型プロトタイプ用素子の作製と評価

＜環境温度変化に対する基板ヒータの温度変化＞

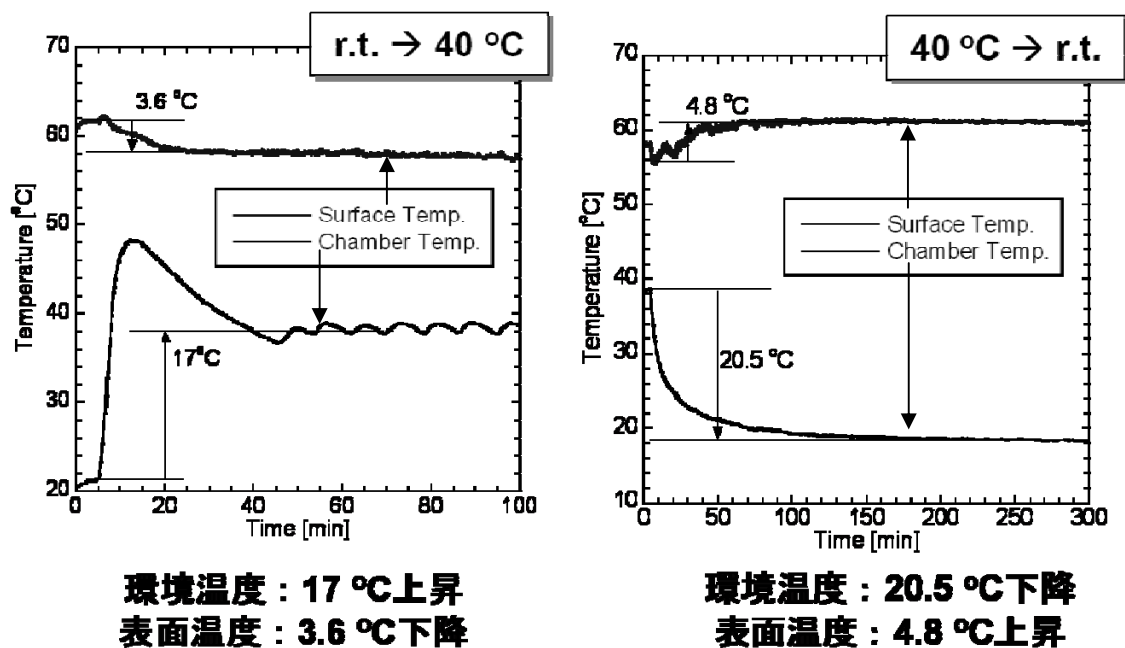
室温の変動に対して素子表面の温度が大きく変動するとセンサ応答に影響を及ぼすが、Pt ヒータであれば温度上昇により抵抗も上昇することで、自動的に消費電力も抑えられる傾向にある為、室温変動による影響は小さいものと予想される。裏面に Pt ヒータを有する基板の表面に熱電対を貼り付け、雰囲気温度を変化させたときの基板表面温度をモニタして確認した。



図Ⅲ-2-1-4-2. モニタ用基板

- ・ 電源 OFF の乾燥機の中に、試料と乾燥機内の温度モニタ用の K 熱電対を設置、2 対の熱電対はデータロガーに接続、裏面の Pt ヒータは電源に接続した。
- ・ 素子表面温度が 60°C となるように Pt ヒータに電流を流し (1.72V)、乾燥機を設定温度 40°C にして電源 ON にした。
- ・ その後、再度表面温度が 60°C となるように Pt ヒータに電流を流す電源を調整し (1.75V)、乾燥機の電源を OFF にした。
- ・ 図Ⅲ-2-1-4-3. に結果を示す。図のとおり室温 $\rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ の場合、雰囲気温度 17°C 上昇に対して表面温度 3.6°C 減少、 $40^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 室温の場合、雰囲気温度 20.5°C 減少に対して表面温度 4.8°C 上昇という結果である。
- ・ 雰囲気温度の変化で Pt 抵抗値が変化するため、供給電力量が自動的に調整され、素子表面温度は一定のレベルで制御されたものと考えられる。

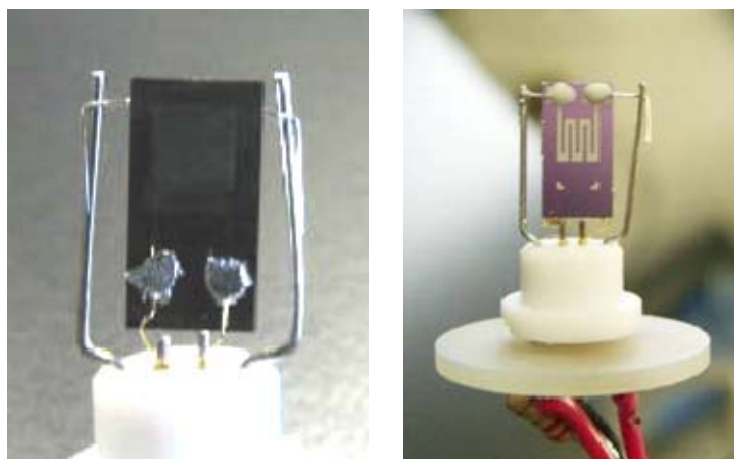
- ・ この程度の変化量であれば素子の応答値の大きさに影響を与えないため、特に対策を講じる必要は無いことが分かった。



図Ⅲ-2-1-4-3 表面温度の変動の結果

<素子の搭載>

- ・ 小型プロトタイプ専用のステムに基板を搭載した（図Ⅲ-2-1-4-4）。



図Ⅲ-2-1-4-4 ステムに搭載したアルデヒド用の素子（ステムの台の直径は約7.0 mm）。

- あらかじめ評価装置で通常の測定を行い、応答値を確認した素子を用いた。
- 基板のヒータ側（裏面）は、白金線を溶接した後にアロンセラミックで補強し、ステム

には溶接で固定した。

○ 櫛型電極側（表面）は金線をインジウムで固定し、ステムには金線を巻きつけた。

○ キャップは装着せず。

※ 配線接続の補強に銀ペーストを用いた場合、これから発生する VOC がハイブリッド膜に吸着し、応答が阻害されるため使用不可。

※ 表面の配線接続の補強にアロンセラミックを用いた場合、VOC を吸着することで応答が阻害されるため使用不可。

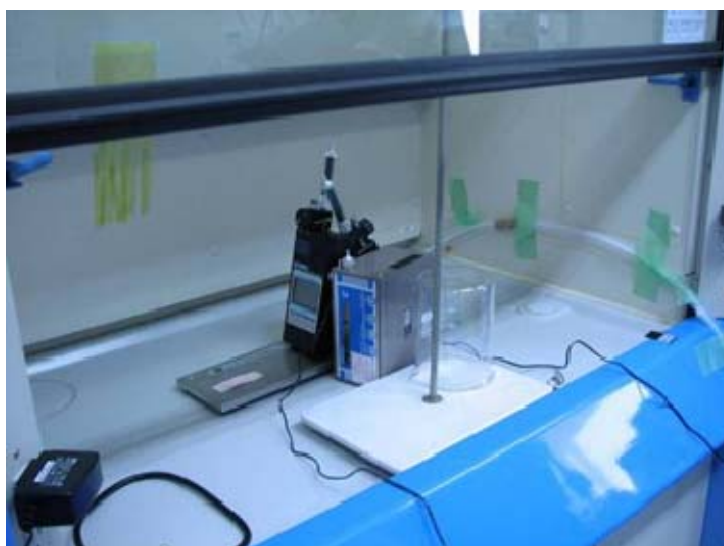
※ 以上の理由で、裏面の補強のみアロンセラミックを使用し、表面の補強はインジウムを使用した。

<フィールドテスト>

～実験 1～

液体アセトアルデヒドを揮発させ、そのときの応答値を読みとった。

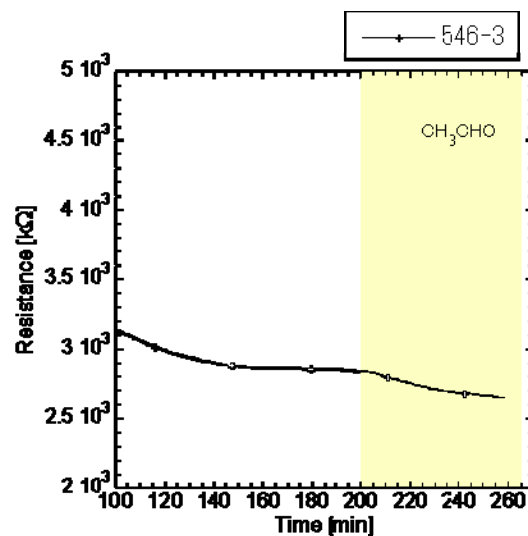
- ・ ドラフトの中に小型プロトタイプを設置（図Ⅲ-2-1-4-5）。素子は $(\text{PITN})_x\text{MoO}_3$ を使用。
- ・ ドラフトの換気は常に ON。
- ・ 対象ガスとしてアセトアルデヒドの液体を滴下し、揮発させた。
- ・ 濃度値の確認のため、新コスモス電機株式会社ホルムテクター XP-308B（定電位電解式）、株式会社ジェイエムエス社ホルムアルデメータ htV（電機化学式燃料電池法）を同条件の元で動作させて濃度値を確認した。



図Ⅲ-2-1-4-5. ドラフト内で、小型プロトタイプとホルムテクターを設置した写真。手前のビーカーの底に液体アセトアルデヒドを滴下し揮発させた。

- ・ アセトアルデヒド滴下後に抵抗値が徐々に減少する応答が見られた（図Ⅲ-2-4-6）。

- ・ (PITN)_xMoO₃ は、アルデヒド系のガスに対して、湿度を含む雰囲気下では抵抗値が減少する応答を示すことをセンサ特性評価装置内での計測で確認しており、フィールドテストでも同じ傾向である事を確認した。
- ・ ホルムアルデメータとホルムテクターでは、ホルムテクターの方が濃い濃度値 (0.01 ppm) を表示した。
- ・ これらの値は HCHO に対する濃度値である。アセトアルデヒドに変換すると、ホルムアルデメータでは検出せず、ホルムテクターでは約 80 ppb となる。
- ・ これにより、この実験では 80 ppb 以下のアセトアルデヒドに対する応答確認試験に相当することになる。(PITN)_xMoO₃ は数十 ppb のアセトアルデヒドを大気中で検出可能であることを確認した。



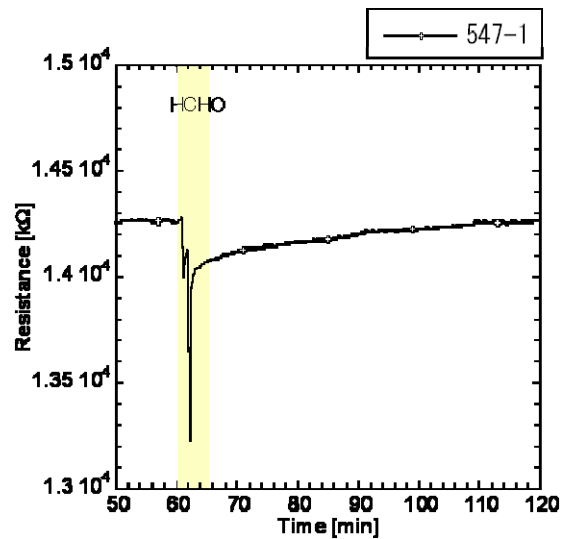
図Ⅲ-2-1-4-6. ドラフト内でアセトアルデヒドを揮発させたときの小型プロトタイプに搭載した (PITN)_xMoO₃ の応答の様子。200min の時に CH₃CHO を滴下した。

～実験 2～

ホルムアルデヒドガスを流し、そのときの応答値を読みとった。

- ・ ドラフトの中に小型プロトタイプを設置。素子は (PITN)_xMoO₃ を使用。
 - ・ ドラフトの換気は常に ON。
 - ・ ホルムアルデヒドガスボンベから配管をドラフト内へ用意し、ガスを流した。
 - ・ 濃度値の確認のため、新コスモス電機株式会社ホルムテクター XP-308B (定電位電解式)、株式会社ジェイエムエス社ホルムアルデメータ htV (電機化学式燃料電池法) を同条件の元で動作させて濃度値を確認した。
- ・ ホルムアルデヒド発生により抵抗値が減少する応答が見られた (図Ⅲ-2-4-7)。
 - ・ ホルムアルデメータとホルムテクターでは、ホルムアルデメータの方が濃い濃度値 (0.02 ppm) を示した。

- これにより、この実験では 20 ppb 以下のホルムアルデヒドに対する応答確認試験に相当することになる。(PITN)_xMoO₃ は指針値濃度の 1/2 以下の濃度のホルムアルデヒドを大気中で検出可能であることを確認した。

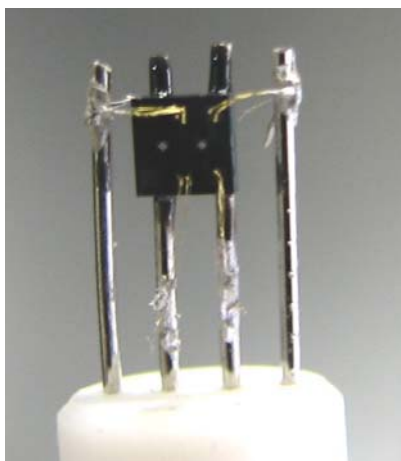


図Ⅲ-2-1-4-7. ドラフト内にホルムアルデヒドを流したときの小型プロトタイプに搭載した(PITN)_xMoO₃の応答の様子。60-65minの時にホルムアルデヒドガスを流した。

・ 芳香族系小型プロトタイプ用素子の作製と評価

<素子の搭載>

- ・ 小型プロトタイプに芳香族用の MEMS 基板に作製した素子を取り付けシステムに搭載した。(完成は図Ⅲ-2-1-4-8 に示す)
 - 浮島が 175 μm、電極間隔 2 μm、ヒータの総延長距離が短い方のパターン(175-2B)を使用
 - 素子は 150 °C以下で硬化かつ低アウトガスの接着剤を使いシステムに固定した。
 - 基板からの配線はワイヤボンダを使い、ステムへは銀ペーストで接着
 - 2週間の高湿度エージング(450 °C)済
 - キャップを装着
 - 100 kΩの抵抗を櫛型電極側に直列接続

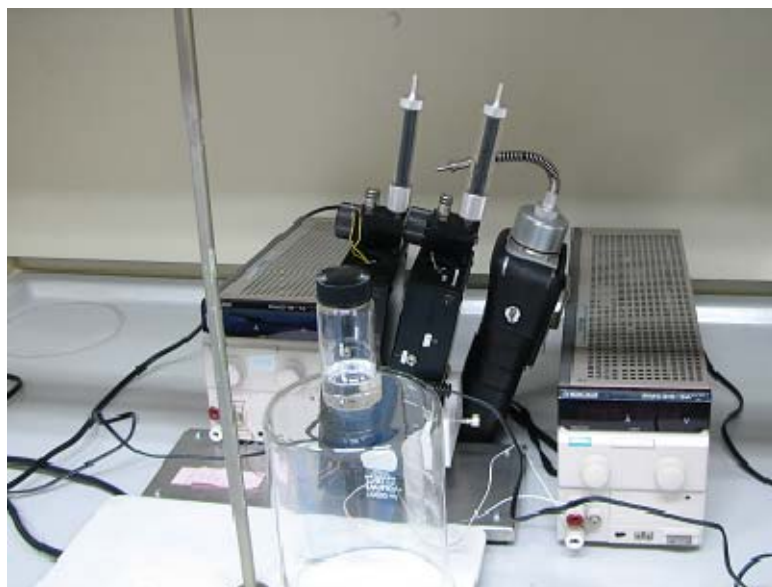


図Ⅲ-2-1-4-8. 搭載した芳香族用の MEMS 基板（ステムの台の直径は約 7.0 mm）。

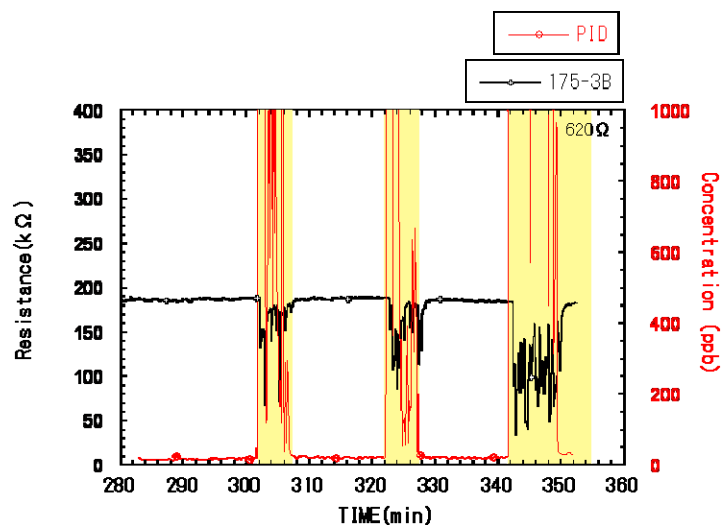
<フィールドテスト>

～実験 1～

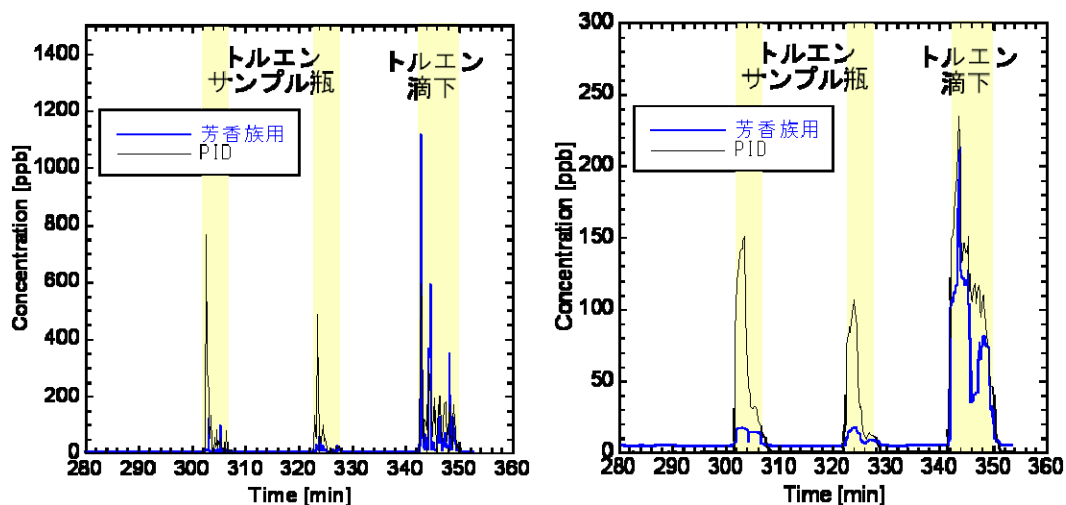
- ・ ドラフトの中に小型プロトタイプを設置（図Ⅲ-2-4-9）。
- ・ ヒータは外部電源で 400 °Cになる様に電圧を印可した。センサ抵抗値は小型プロトタイプで読み取った。
- ・ ドラフトの換気は常に ON
- ・ 対象ガスとしてトルエンの溶媒を容器に入れてドラフト内に設置、又は、滴下し、トルエンを揮発させた。
- ・ 濃度値の確認のため、Rae Systems 社 pppRAE PID 検出器を同条件の元で動作させて濃度値を確認した。
- ・ 得られた結果を濃度値に変換した。あらかじめセンサ特性評価装置で濃度既知のトルエンに対する応答値から検量線を作成しており、これを用いて濃度値に変換した。また、PID も同様の方法で濃度値の校正を行った。



図Ⅲ-2-1-4-9. ドラフト内で、小型プロトタイプと PID を設置した写真。手前のビーカーの底にトルエンが入った容器を設置、又はトルエンを滴下し、揮発させた。



図Ⅲ-2-1-4-10. ドラフト内でトルエンを揮発させたときの小型プロトタイプに搭載した Disk 状 WO_3 と PID の応答の様子。



図Ⅲ-2-1-4-11. (左) 小型プロトタイプの抵抗値を濃度値に変換、PID の濃度値を校正したグラフ。(右) 左図を平均化したグラフ。

- ・ 比較の為に、平均化したグラフを作成した。
- ・ 平均化したグラフより、PID 装置はトルエンガス導入時にスパイクが発生する傾向にあり、サンプル瓶放散のような低濃度のときは、小型プロトタイプ機との濃度値の誤差が大きく出る。
- ・ トルエン滴下のように高濃度 (100~200 ppb) では概ね濃度値が一致した。

～実験 3～ 実住宅レベル

- 居住者が居る実住宅にて室内空気の連続モニタを行った。
- 芳香族用素子は卍型 MEMS 基板に作成した disk 状の素子。
- データは 1 分間隔で採取。比較の為、PID も併用して計測した。
- トルエンにてあらかじめ測定し作成した検量線を用いて、抵抗値を濃度値[ppb]に変換した。
- A 邸、B 邸にて連続運転による測定を実施した。

●A 邸での結果

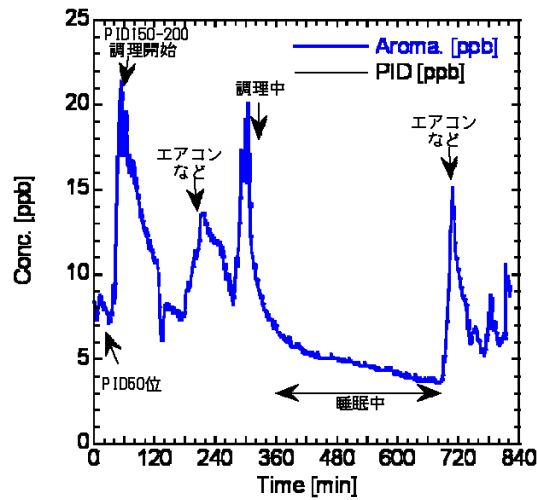
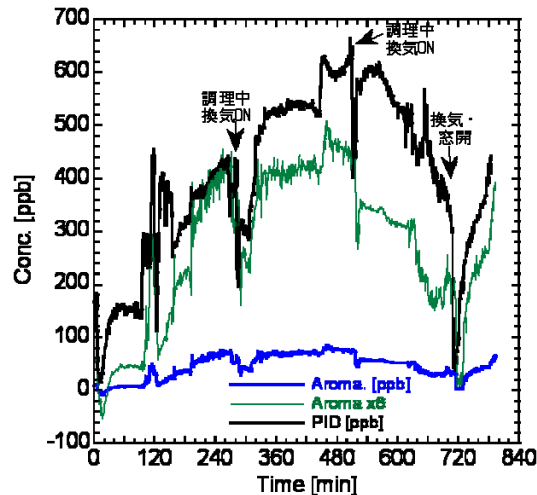


図 III-2-1-4-12. A 邸での連続測定結果

- PID では、初期は 50 ppb 程度、調理時は 150～200 ppb を示していた。
- 各イベントに対して濃度値が追随している様子が見られた。ただし、変化幅は 5～20 ppb であるため、殆ど応答していないと見ることができる。

●B 邸での結果



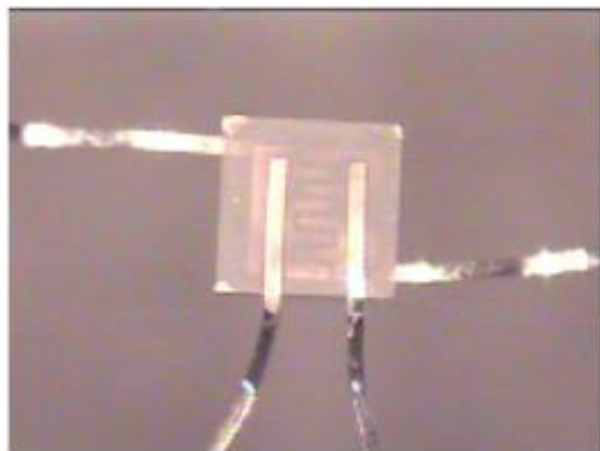
図Ⅲ-2-1-4-13. B 邸での連続測定結果

- ・ PID の変化幅は 0～600 ppb であるのに対し、芳香族用の変化幅は 0～80 ppb である。
- ・ この測定でも、各イベントに対して濃度値が追随しているが応答は小さく、これらのイベントでは芳香族系 VOC 以外の VOC が主成分であったことが分かる。

・ T-VOC系小型プロトタイプ用素子の作製と評価

<素子の搭載>

- ・ 3 元系 (Pt, Pd, Au) SnO₂ を使用
- ・ 小型プロトタイプ用基板（電極間隔 75 μm）に作製した T-VOC 用素子を小型プロトタイプに取り付けた（図Ⅲ-2-4-14）。



図Ⅲ-2-1-4-14. T-VOC 用の素子（基板の 1 辺は約 1 mm）。

<フィールドテスト>

<測定方法>

- ・ データは 1 分間隔で採取。基準 T-VOC ガスにてあらかじめ測定し作成した検量線を用いて、抵抗値を濃度値[μg/m³]に変換。PID の結果と比較するため、基準 T-VOC ガスが 36642 [μg/m³]=10.29 [ppb]であることを用いて、[ppb]へ変換した。
- ・ 測定場所、使用した小型プロトタイプ機、そのときの検量線の詳細は以下の表のとおりである。

表Ⅲ-2-1-4-2. 測定場所、使用した小型プロトタイプ機、検量線について

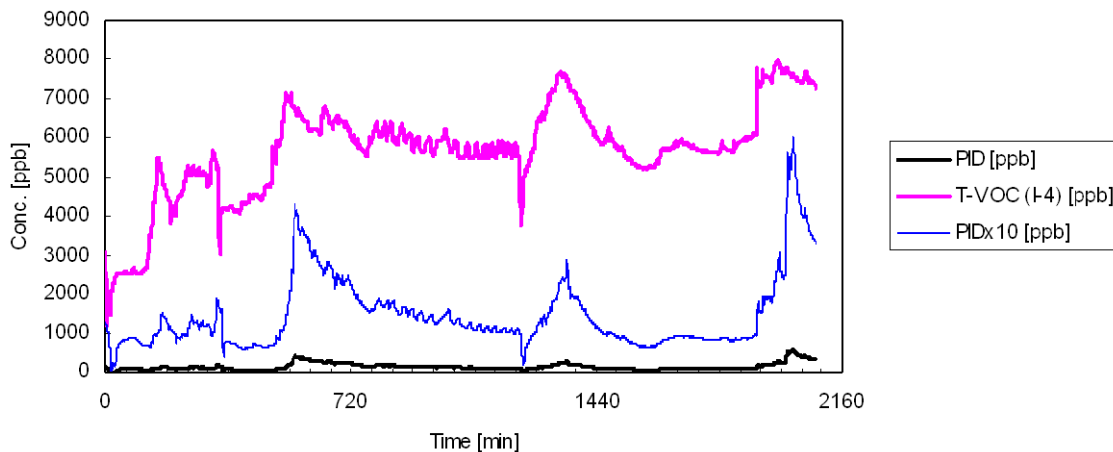
測定 開始日	住宅	検量線
2008/12/14 9:54～	A 邸	コンプレッサーからの外気をキャリアガスとして測定。 ^{*3}
2008/12/30 12:27～	B 邸	基準 T-VOC ガス 600 μg/m ³ を 0 μg/m ³ とみなして測定。 ^{*3}
2009/01/04 11:19～	C 邸	
2009/01/10 11:59～	D 邸	基準 T-VOC ガス 600 μg/m ³ を 0 μg/m ³ とみなして測定した

応答値を利用。この方法ではベース抵抗値(R_0)に相当する値が必要になり、各測定直前に計測する。^{*3}

*3 検量線は、200, 400, 600 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (=56, 112, 169 [ppb])のときの値を用い、対数の近似曲線をとることで作成。

●A 邸での結果

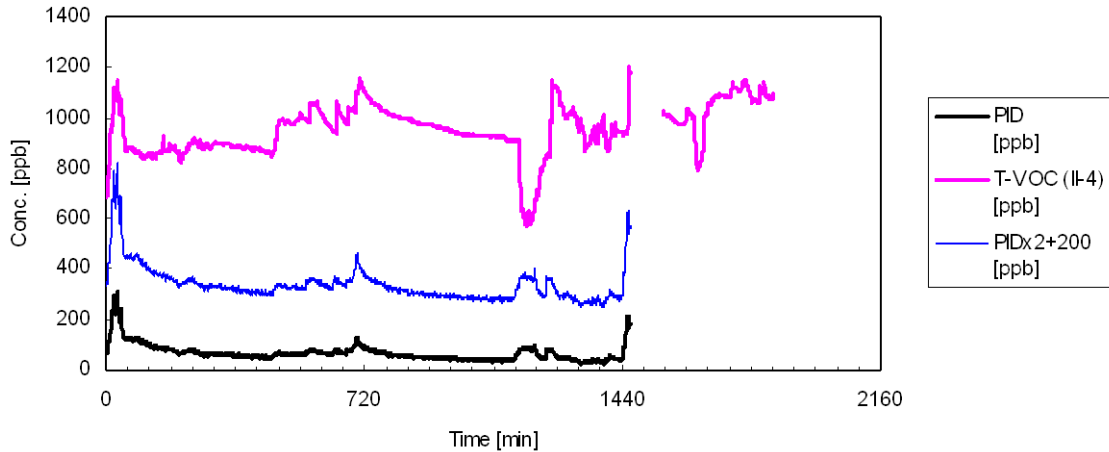
- この測定で用いた小型プロトタイプは、コンプレッサーからの外気をキャリアガスとして検量線を作成したものである。検量線の測定時に、コンプレッサーから基準 T-VOC ガス換算で $750 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (=210 ppb)の VOC が追加されたまま行ったものである。
- 単純な検算では 210 ppb を引けばよいが、それでも PID が示す濃度より極端に高い値を示した (図Ⅲ-2-1-4-15)。
- 抵抗値が下がると濃度値が上がる。長時間の使用により、抵抗値がドリフトし、減少したことが原因である。また、小型プロトタイプ機のリフレッシュ時間が 2 分間と短いことも原因として挙げられる。



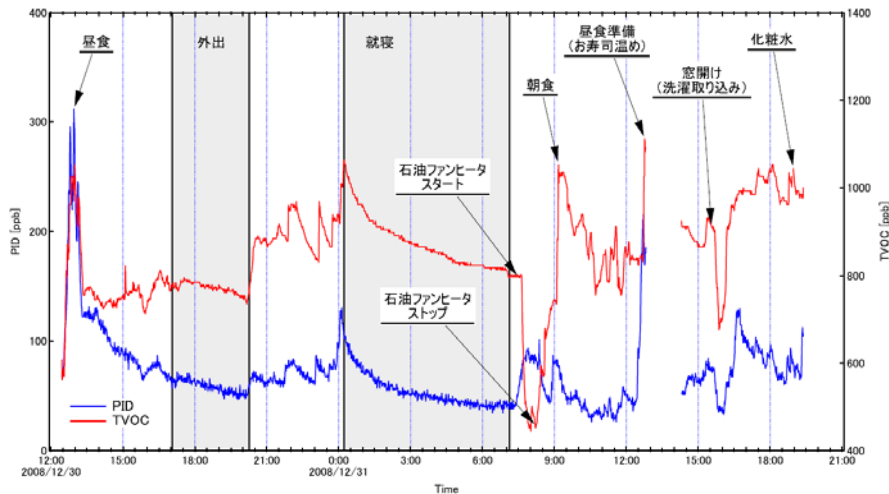
図Ⅲ-2-1-4-15. A 邸での測定結果 (小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PID は 10 倍のグラフも示す。)

●B 邸での結果

- 抵抗値がドリフトしたことにより、全体的に濃度値が PID より高くなった。(フラッシングが充分でないという可能性もある。)
 - イベントに対するピーク変化量は PID の 2 倍程度を示した。測定方式や濃度値への変換法が異なるため、この程度であれば概ね一致しているものと考えられる。
 - 石油ファンヒータを動作させると (図Ⅲ-2-1-4-17) 濃度値が減少 (=抵抗値が増加) する様子が見られた。PID では逆に濃度値上昇を示した。
- ※ 石油ファンヒータ使用で生じることは、 NO_x , H_2O , CO_2 , CO 、灯油由来の VOC の発生、 O_2 の減少である。PID では検出しない無機ガスが作用したことが考えられる。



図Ⅲ-2-1-4-16. B 邸での測定結果（小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PID は 2 倍のグラフも示す。PID の 1500 分後の記録は図Ⅲ-2-1-4-17 を参照のこと）

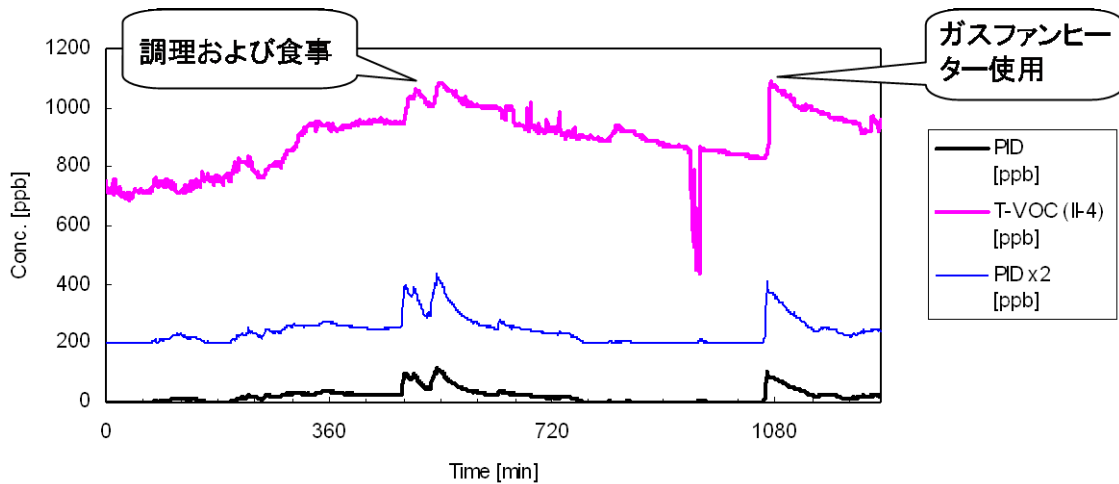


図Ⅲ-2-1-4-17 B 邸での測定結果（イベントを記入）

●C 邸での結果

- ・ 抵抗値がドリフトしたことにより、全体的に濃度値が PID より高くなった（図Ⅲ-2-1-4-18）。（フラッシングが充分でないという可能性もある。）
- ・ イベントに対するピーク変化量は PID の 2 倍程度を示した。測定方式や濃度値への変換法が異なるため、この程度であれば概ね一致しているものと考えられる。
- ・ 調理、ガスファンヒータの動作で濃度値が上昇（＝抵抗値が減少）する様子が見られた。

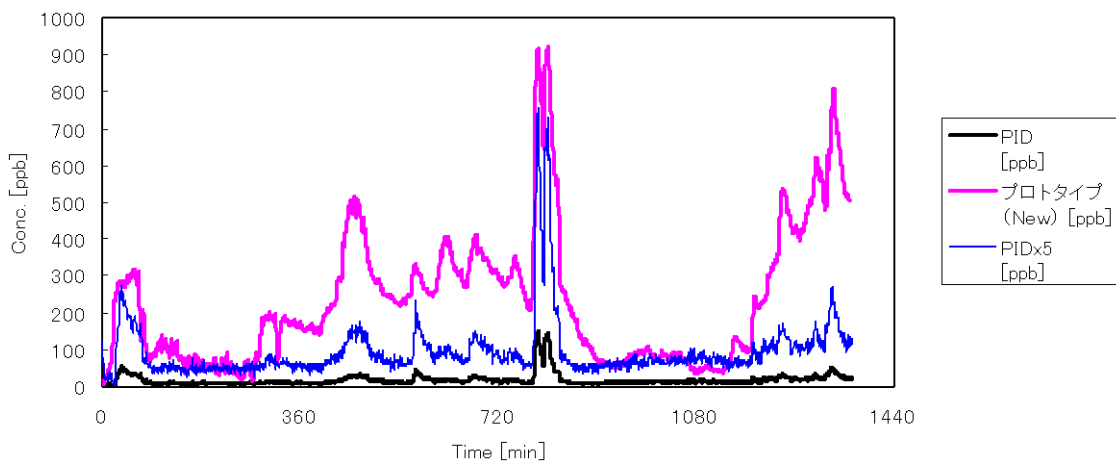
※ 少なくとも調理の時は換気扇を作動しており、無機ガスの濃度が大きく上昇しなかった事が予想される。



図Ⅲ-2-1-4-18. C邸での測定結果（小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PIDは2倍のグラフも示す。）

●D邸での結果

- 本試験では、ベース抵抗値(R_a)に相当する値を測定直前に計測して用いるが、これによりPIDが0を示す区間(60~240 min, 900~1140 min)では概ねゼロに近い値を示した(図Ⅲ-2-1-4-19)。
- イベントに対するピーク変化量はPIDの5倍程度を示した。
 - ピーク変化量が5倍になったのは、この小型プロトタイプ機の検量線が、発送直前測定したものではなく他の同等の素子の応答値から作成したためである。
- イベントが連続するとき(360~900 min, 1140 min~)の濃度値の戻り(濃度値減少=抵抗値増加)が充分でなく蓄積される傾向が見られた。PIDが検知できない成分が一定量放散されていた可能性がある。



図Ⅲ-2-1-4-19. D邸での測定結果（小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PIDは5倍のグラフも示す。）

◎各イベントに対する濃度値の変化は、変化量こそ異なるものの、PID と小型プロトタイプ共に同じタイミングで生じた。また、PID と小型プロトタイプの変化量比は異なるものの、イベントごとに異なるのではなく、一連の測定を通してほぼ同一である。

デバイス化の研究開発目標達成度

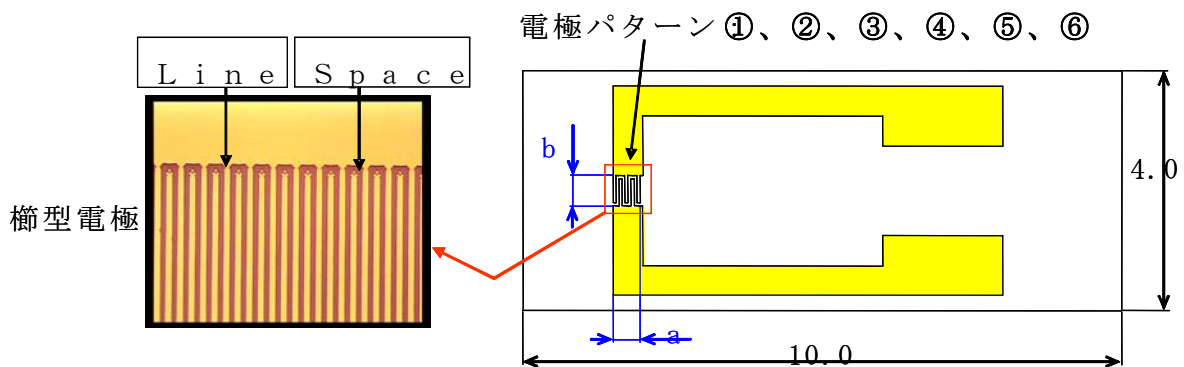
最終目標	研究開発成果	達成度
ホルムアルデヒド用及びT-VOC用の小型プロトタイプを作製する。	ホルムアルデヒド用及びT-VOC用の小型プロトタイプを作製し、素子の搭載を行い、動作を確認した。	達成
ホルムアルデヒド用、芳香族用、及び、T-VOC用の小型プロトタイプでフィールドでの検知検証を実施する。	ホルムアルデヒド用、芳香族用、及び、T-VOC用の小型プロトタイプをフィールドでの試験を行い、検知検証を実施した。	達成

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。

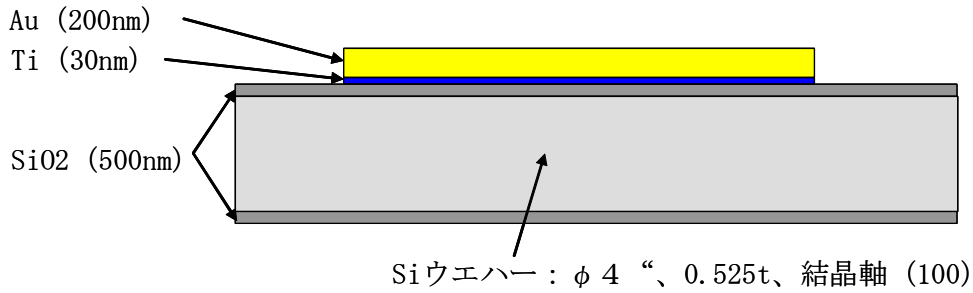


図 III-2-1-4-21. 概略断面図

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。

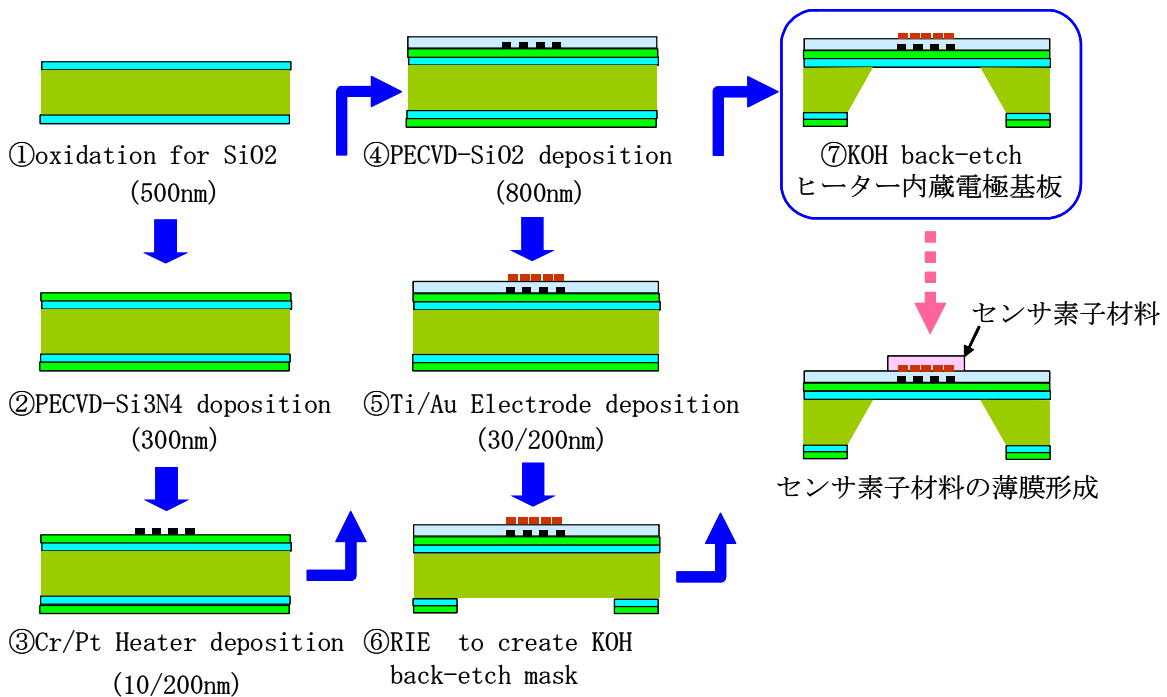


図 III-2-1-4-22. ヒーター内蔵基板作製プロセス

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

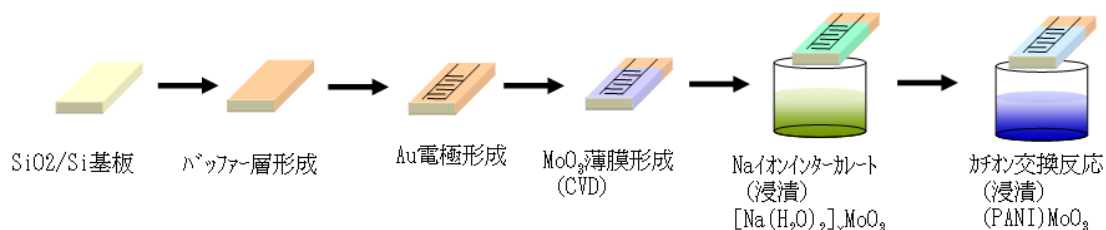
- ・ CVD 法で MoO₃ 膜を作製。(ソース: Mo(CO)₆、ソース温度: 40 °C、基板温度: 500 °C、真空度: 0.98~1.00 Torr、成膜時間: 15 min、キャリアガス: O₂, 50 mL/min)

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

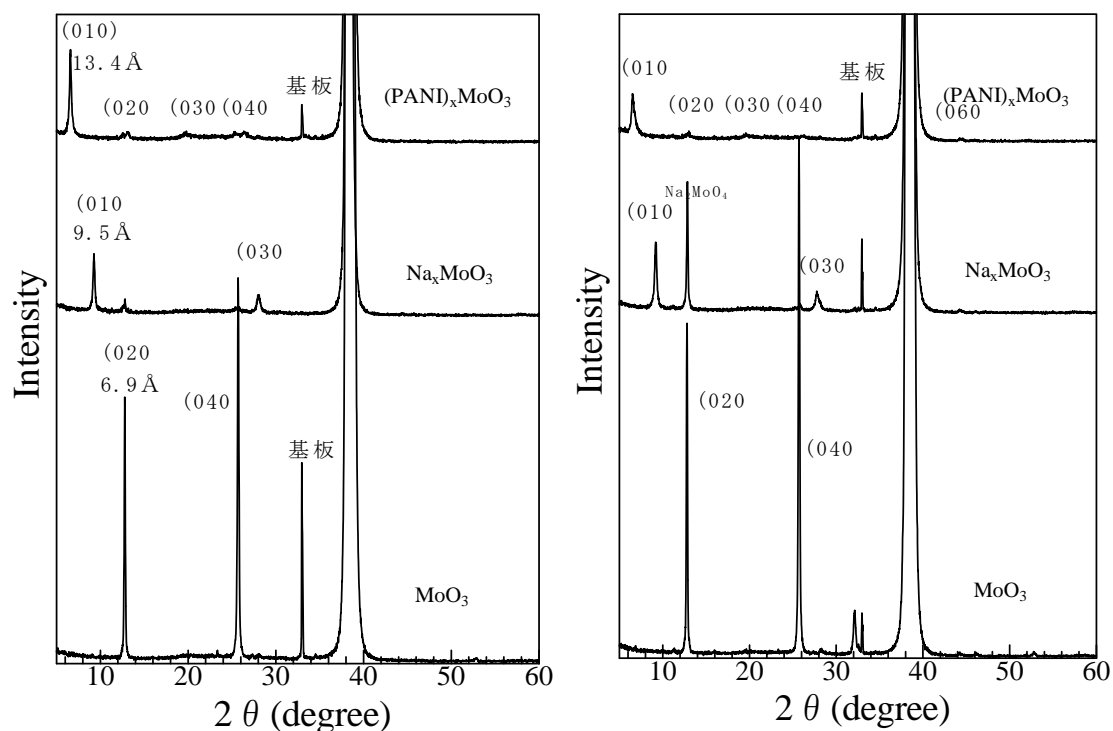
- ・ 蒸留水 15 ml にアニリン 1.5 ml (16.5 mmol), 濃塩酸 1.5 ml を添加。
- ・ 均一になるまで攪拌。
- ・ 過硫酸アンモニウム ((NH₄)₂S₂O₈) 0.05 g (0.22mmol) を重合開始剤として加え、攪拌。
- ・ [Na(H₂O)₂]_xMoO₃ 薄膜を浸漬。蒸留水による洗浄、乾燥。



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

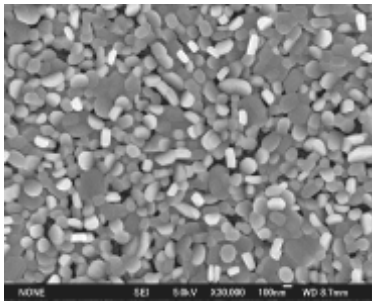
作製した MoO_3 薄膜、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]_x\text{MoO}_3$ 薄膜、 $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ 薄膜の XRD 測定結果を図 III-2-1-4-24 に及び SEM 画像を図 3-2-1-4-25 にそれぞれ示した。



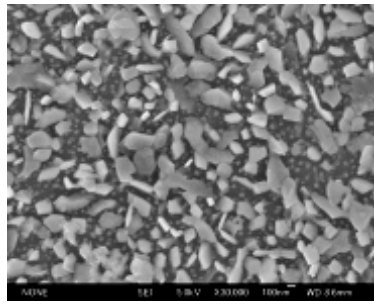
バッファー層 : LAO

バッファー層 : CeO_2

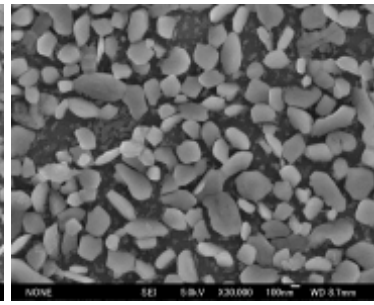
図 III-2-1-4-24 XRD 測定結果



MoO₃ 形成後



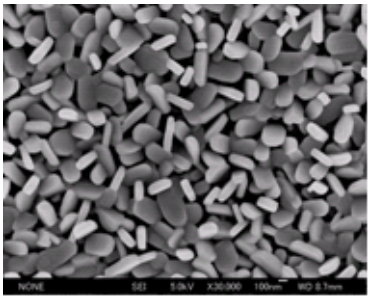
Na イオンインターカレート後



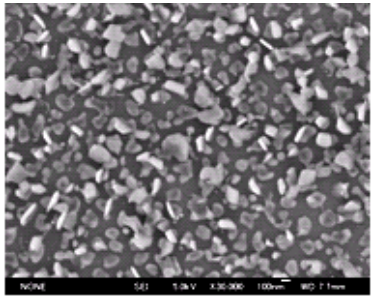
カチオン交換

後

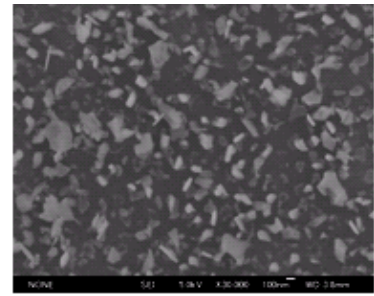
バッファー層 : LAO



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。

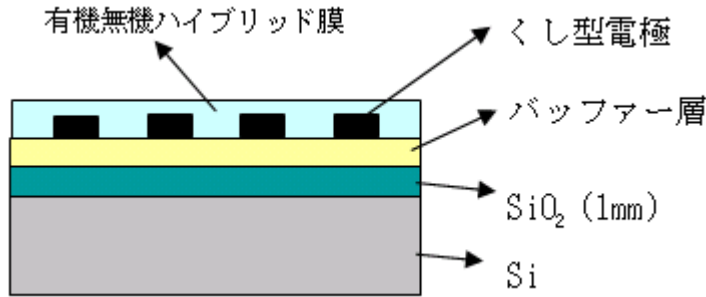


図 III-2-1-4-26 有機無機ハイブリッドセンサ素子の模式断面図

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。

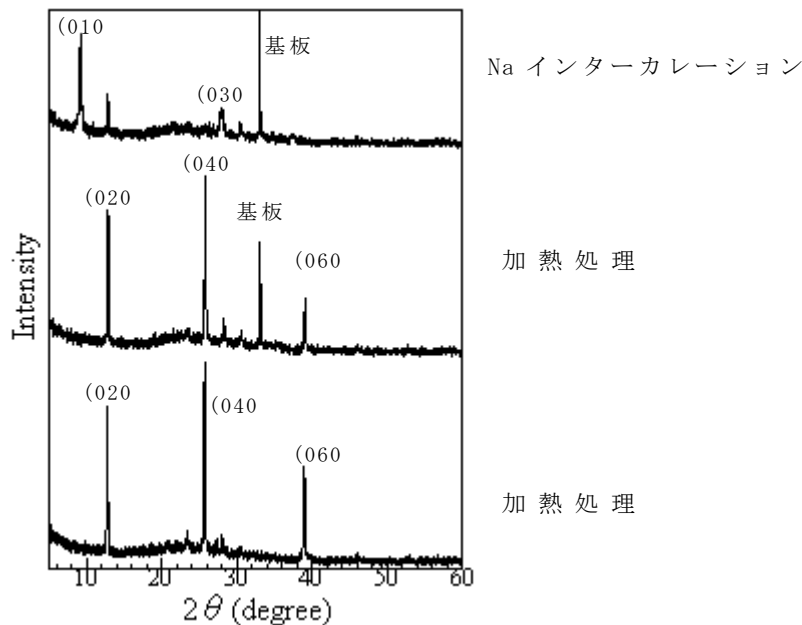
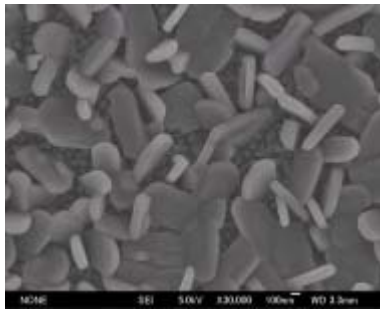
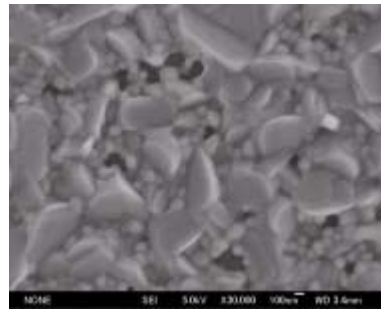


図 III-2-1-4-27 XRD 測定結果



加熱処理前



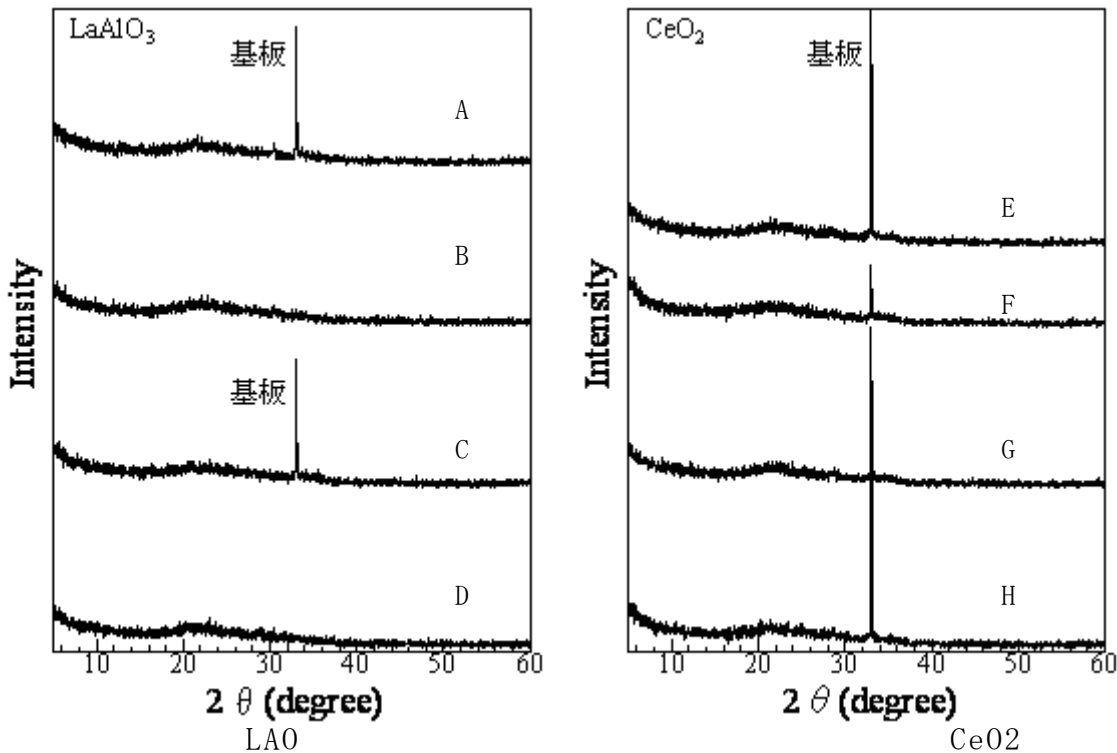
加熱処理後

図Ⅲ-2-1-4-28 SEM 観察結果 (×30000倍)

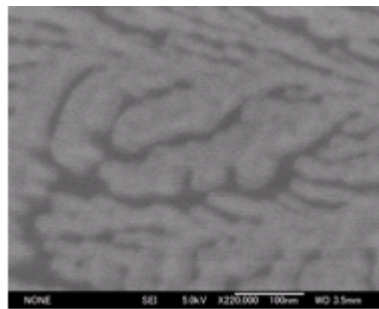
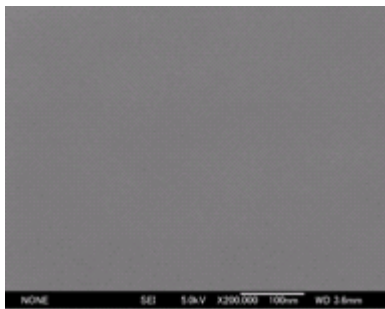
・図Ⅲ-2-1-4-27、図Ⅲ-2-1-4-28 から CVD により形成された MoO_3 粒子が加熱によっても結晶相は変化せずに、小粒子の成長により粒子間が接合していく様子が確認された。また加熱処理後のインターカレーション反応も可能であることがわかった。

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

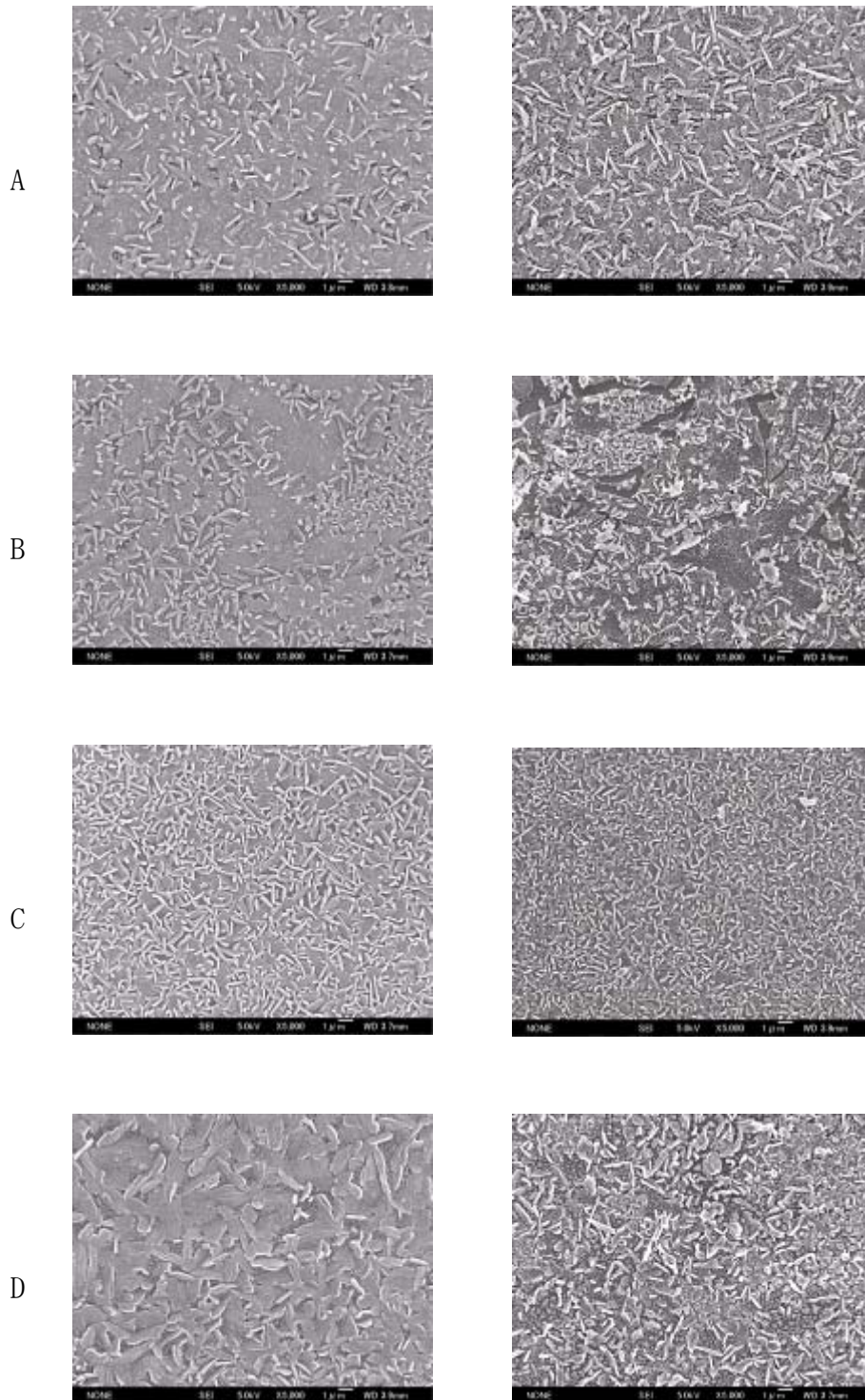


図 III-2-1-4-31 MoO₃ の生成状態と Na をインターカレート後の状態の SEM 画像
(×5000 倍)
(LAO)

MoO₃ 形成後

Na インターカレート後

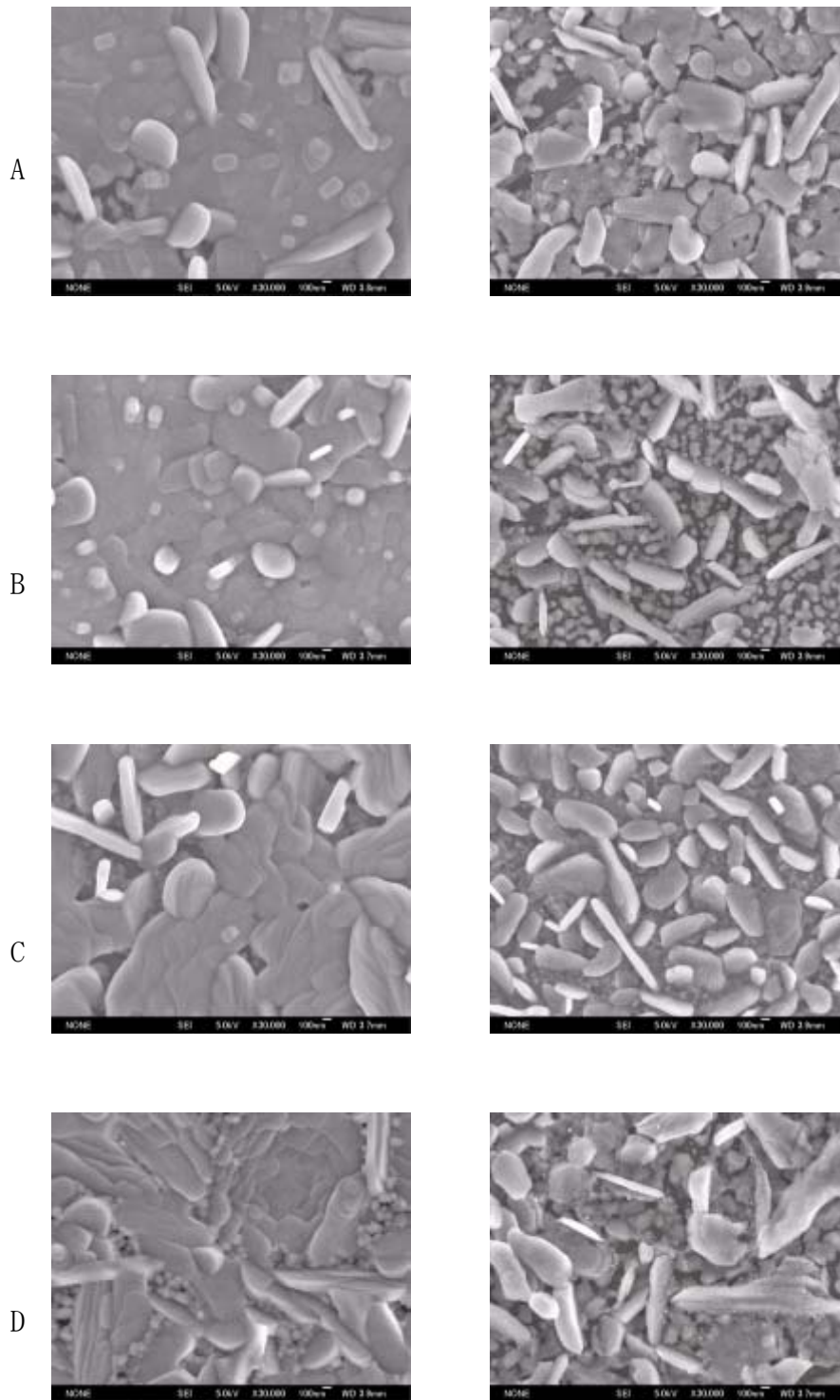
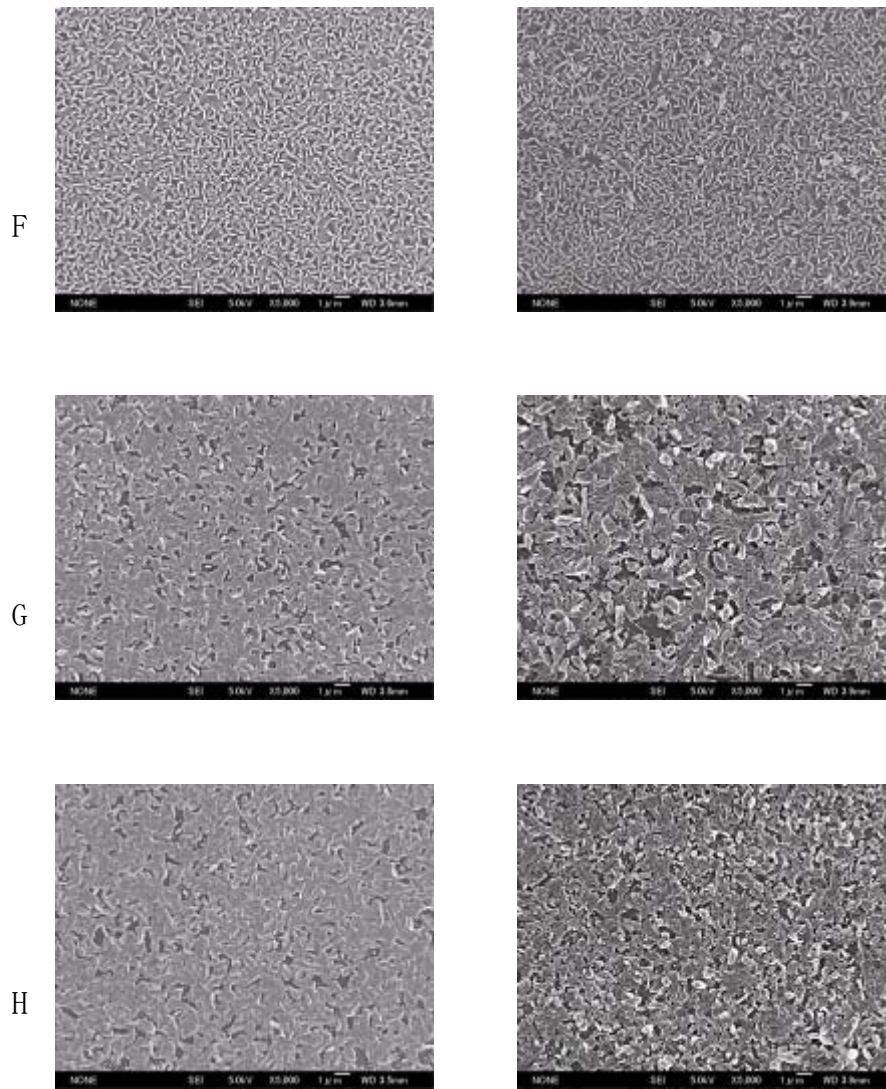


図 III-2-1-4-32 MoO₃ の生成状態と Na をインターカレート後の状態の SEM 画像
(×30000 倍)
(LAO)

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

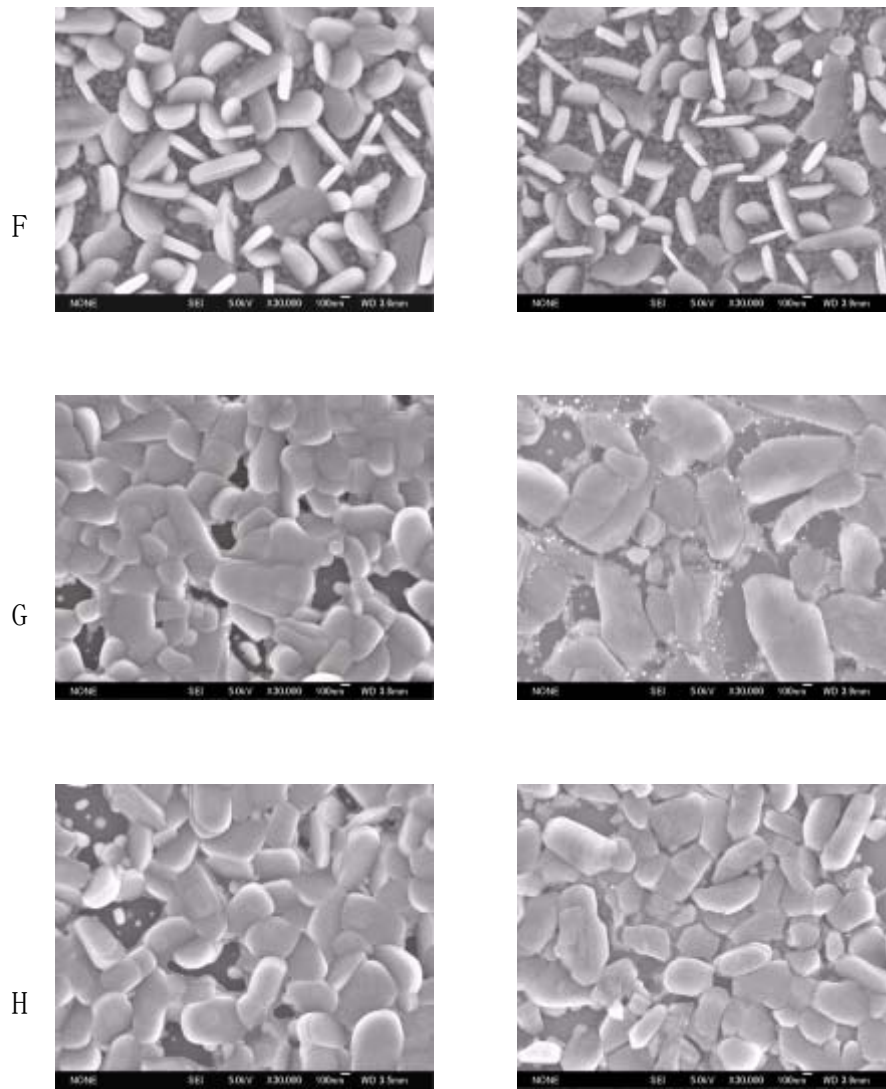


図 III-2-1-4-34 MoO₃ の生成状態と Na をインターカレート後の状態の SEM 画像
(×30000 倍)
(CeO₂)

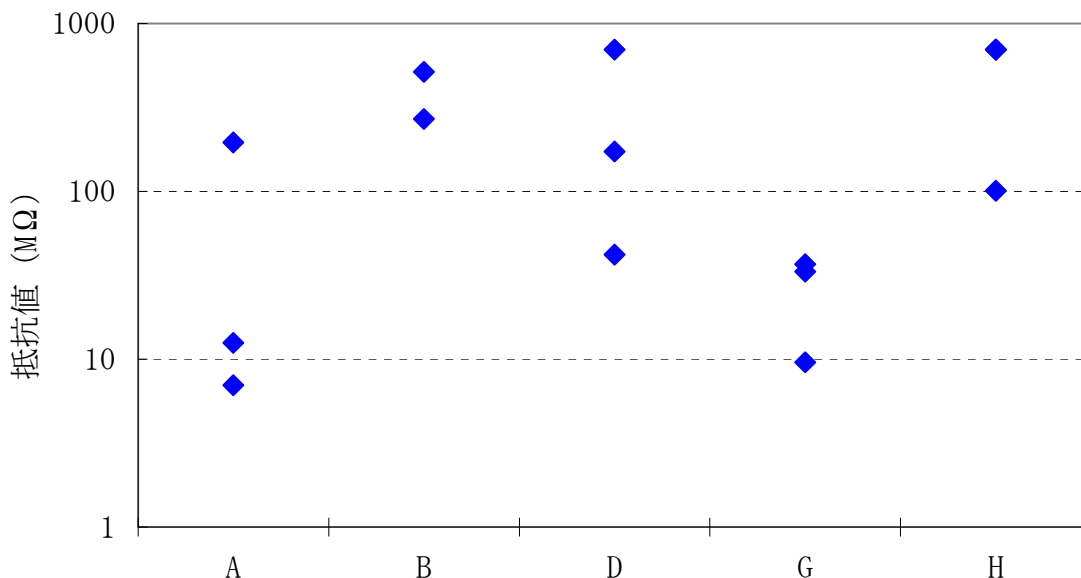
図Ⅲ-2-1-4-31～図Ⅲ-2-1-4-34 からバッファー層形成条件によって MoO_3 形成後や Na インターカレーション後の粒子のモルフォロジーが異なる様子が観察された。 MoO_3 が緻密に形成されている条件では MoO_3 粒子の成長により粒子同士が接合しておりインターカレーション後の剥がれ落ちも少なくなっている様子が確認された。

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。

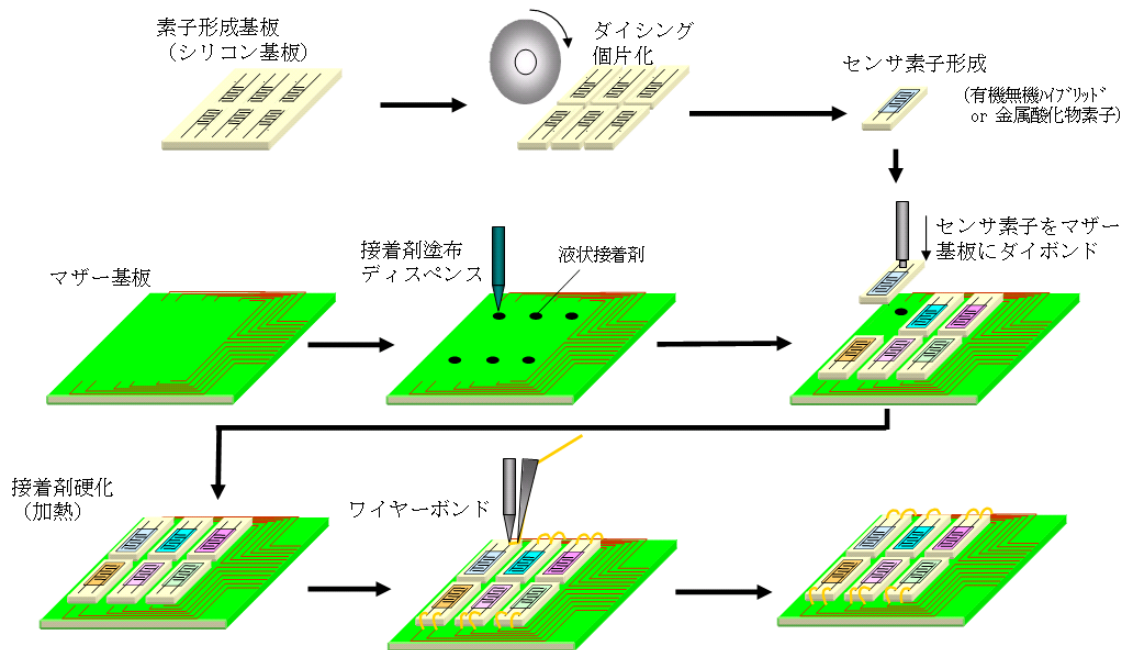


図Ⅲ-2-1-4-35 各バッファー層形成条件における有機無機ハイブリッドセンサ素子の抵抗値 (室温)

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。

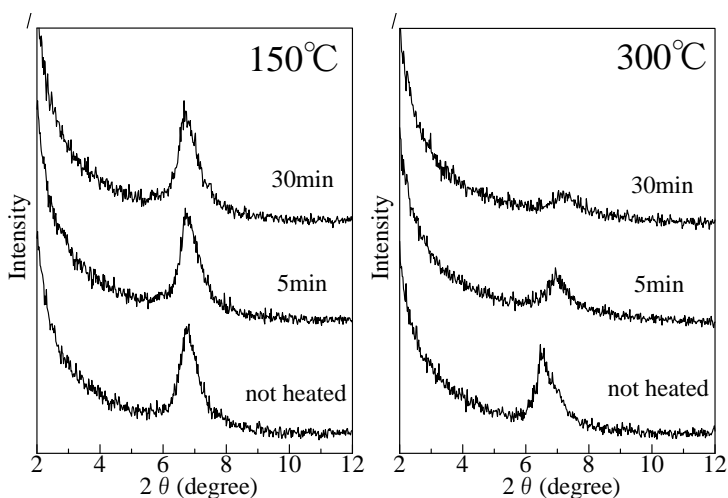
そこでまず課題1の調査として有機無機ハイブリッドセンサ素子の耐熱性を評価した。

【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。

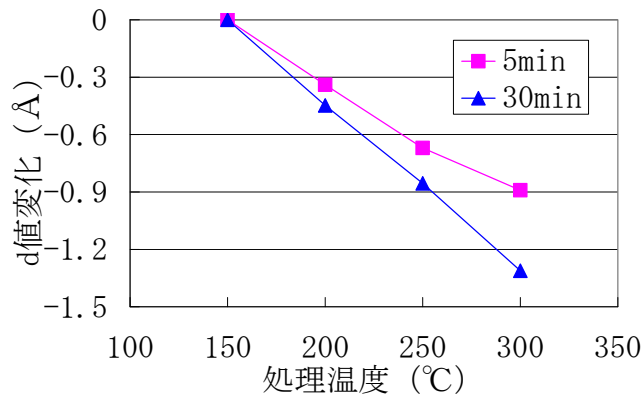
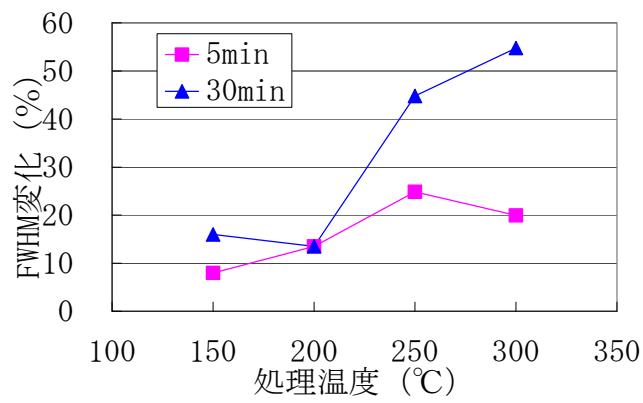
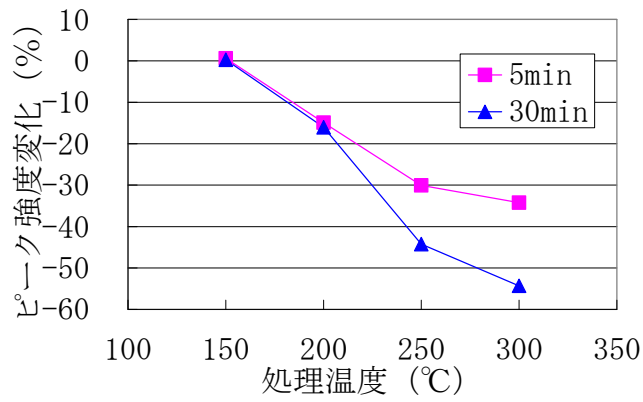
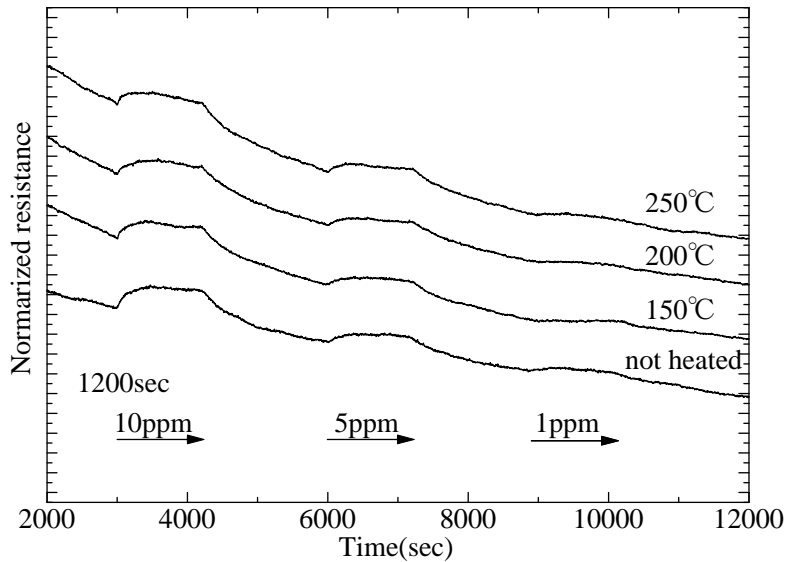


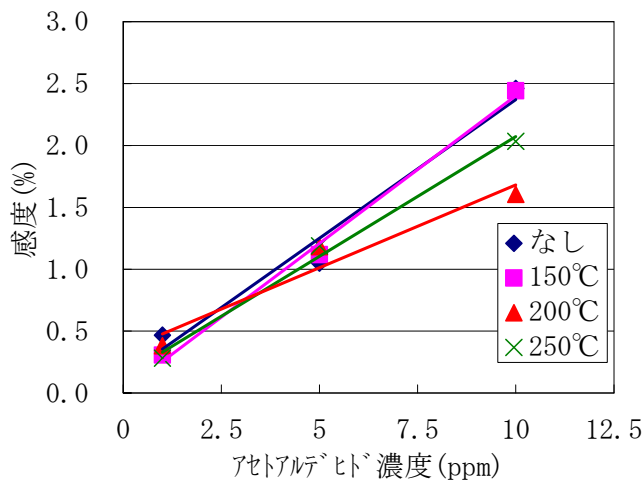
図 III-2-1-4-38 熱処理による $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ の安定性

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。

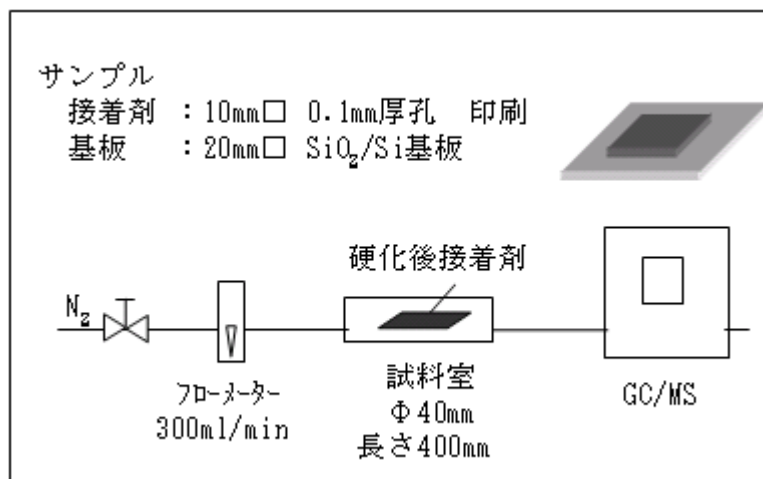
一般的に実装用接着剤としてはエポキシ系が主流でその他はアクリル系、シリコン系、ポリイミド系などの樹脂が挙げられる。硬化温度と硬化後のアウトガスを重点的に実装用接着剤を取り扱うメーカーに調査を行うと、このうちアクリル系、シリコン系はアウトガスの発生が懸念され、ポリイミド系は耐熱性は高いものの硬化温度が 300℃以上になってしまうことがわかった。従って今回はエポキシ系の材料を中心に評価を実施した。入手した実装用接着剤とその主な物性を表Ⅲ-2-1-4-4 に示した。

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

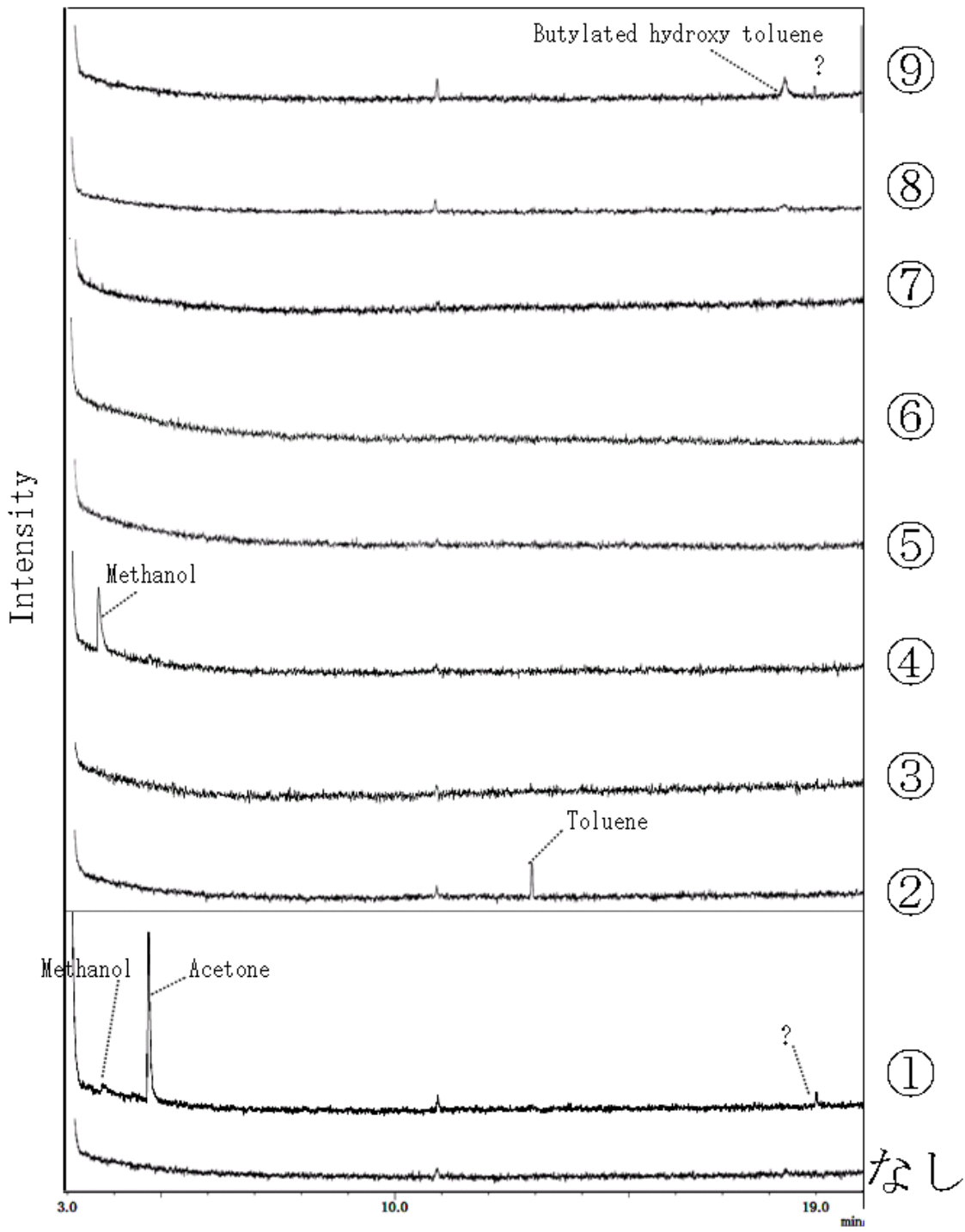
接着剤	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
硬化温度(℃)	100	150	150	100+150	180
硬化時間(min)	60	30	40	60+180	60
粘度 (Pa・s)	40	15	39	180	15
Tg(℃)	110	88	225	190	
熱膨張係数(ppm)	56	30		11	
弾性率(MPa)	2800	2000		20000	840
その他		導電性		フィラー多	導電性
樹脂	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ

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。

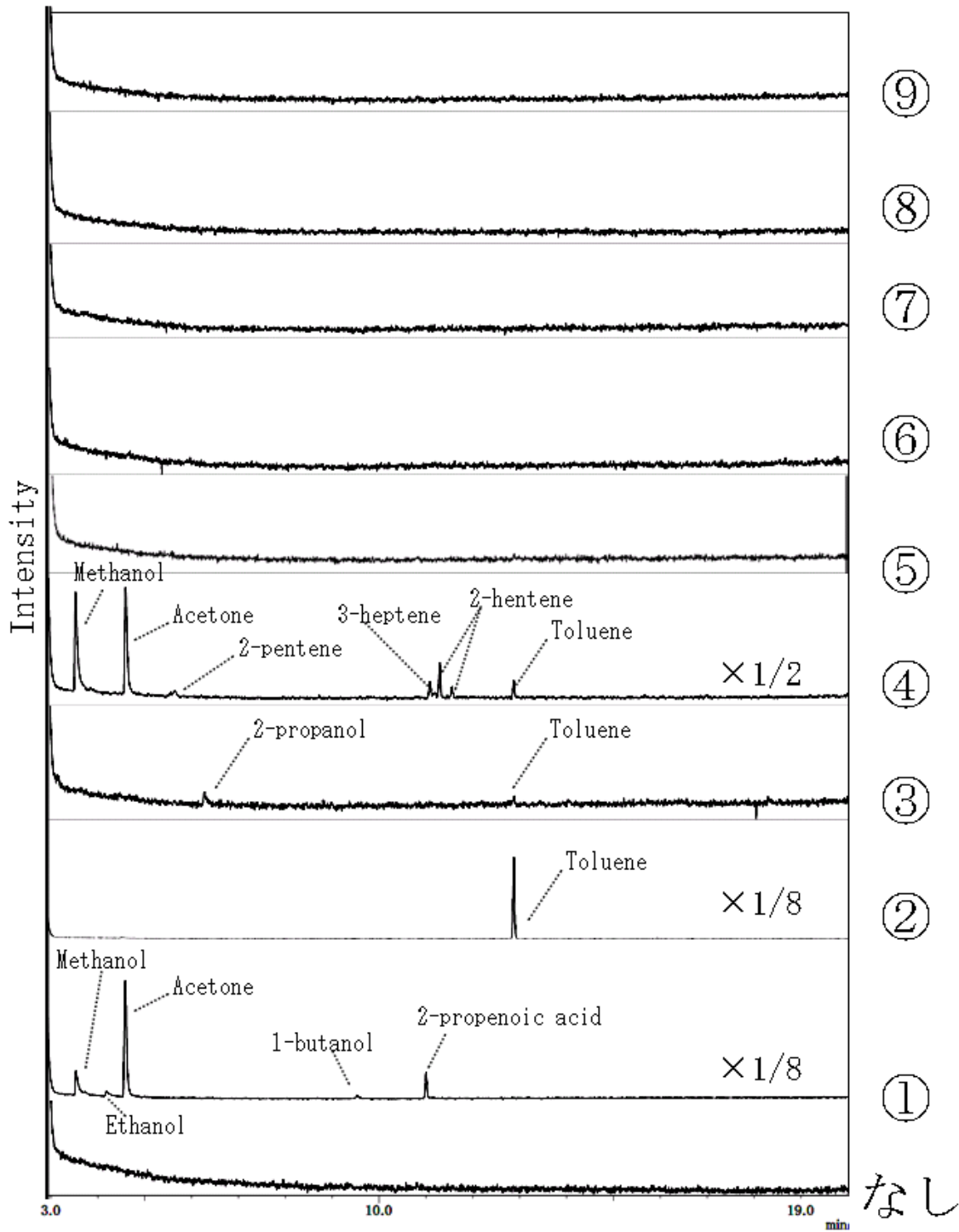


図Ⅲ-2-1-4-41 アウトガスの測定模式図

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。

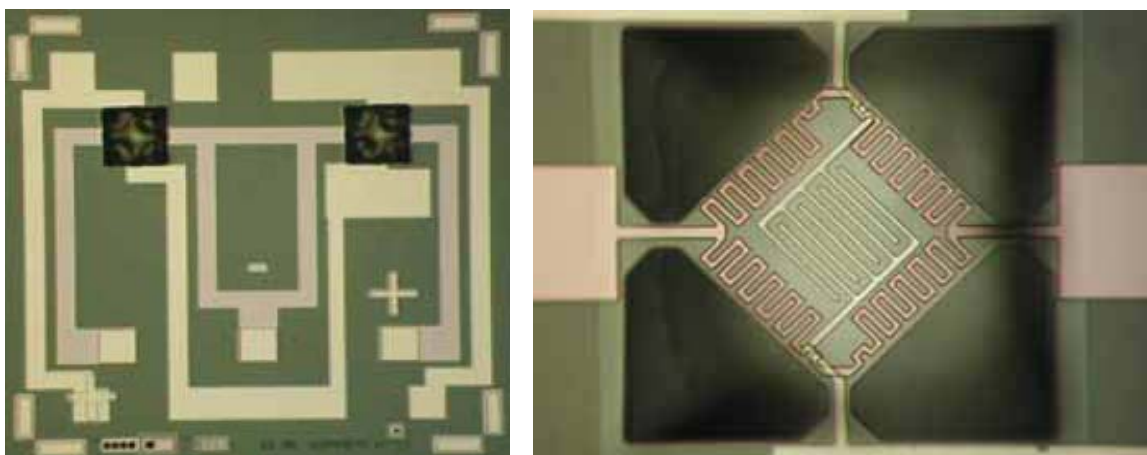
初期基板構造

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。

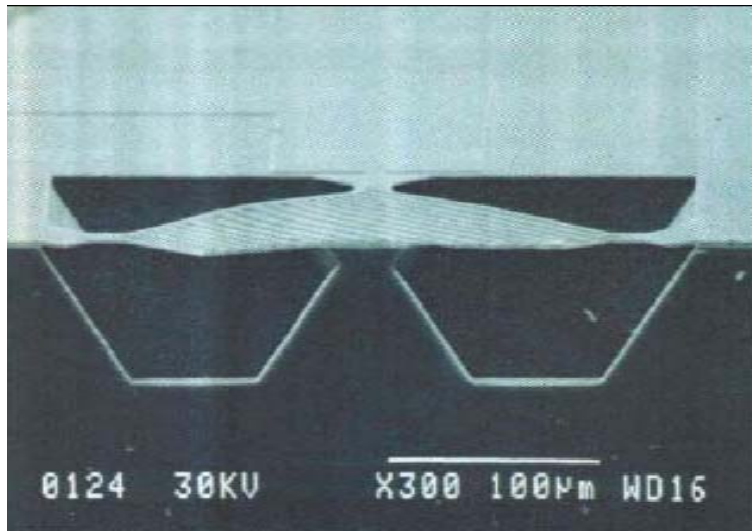
外形2.5mm□の中に素子部を2個形成しアレイ構造としている。素子部にはヒーターパターンと櫛型電極パターンを形成した。

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 W_3 薄膜の形成

ヒーター内蔵基板への W_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 W_3 薄膜を形成する必要がある。

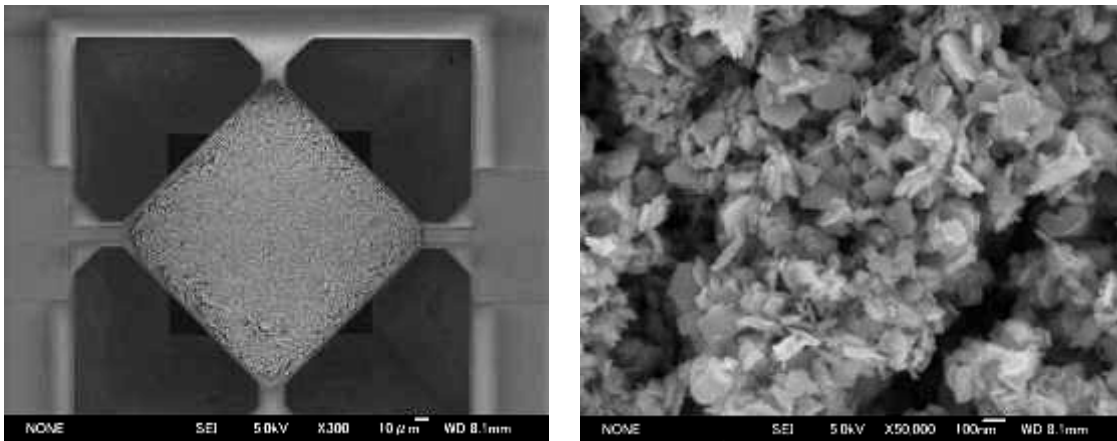
W_3 薄膜形成方法は素子開発を担当している産業技術総合研究所の再委託先である立命館大学で開発された手法を適用した。タングステン酸 (H_2W_4) の懸濁液をヒーター内蔵基板の素子部にバイオ用ディスペンサー (図Ⅲ-1-4-45) を用いて滴下し、乾燥後 400°C で焼成することにより W_3 薄膜を作製した。

図Ⅲ-2-1-4-46 に素子部に形成した W_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 W_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。

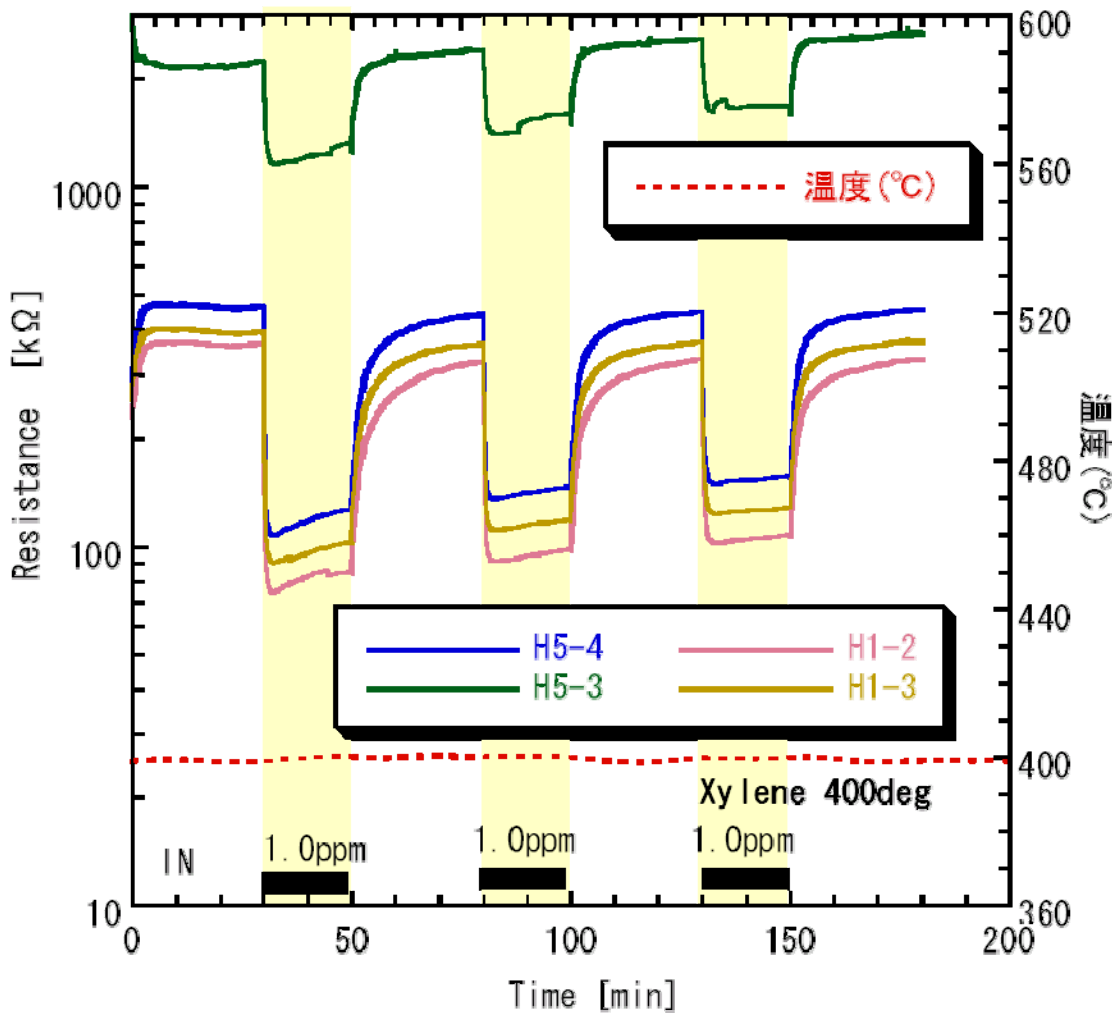
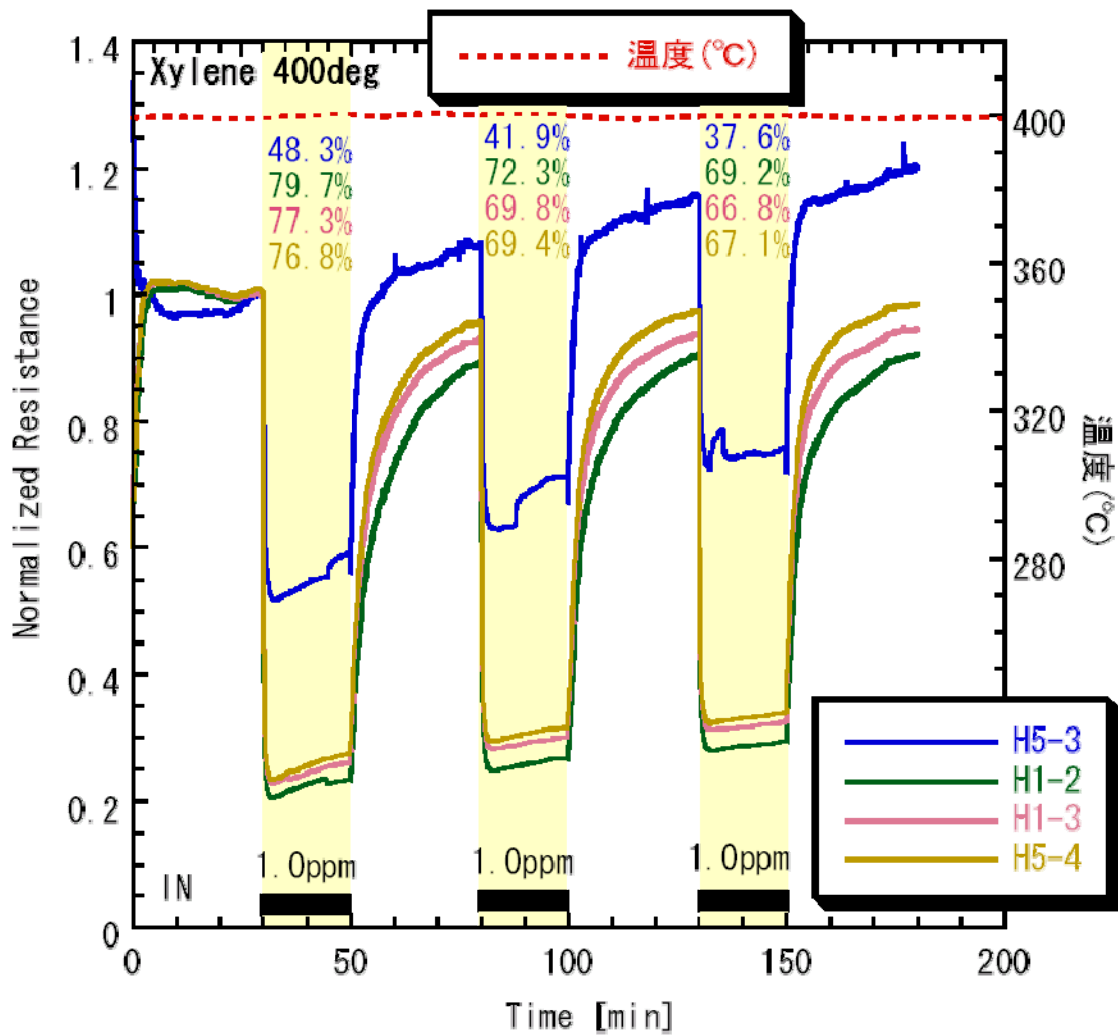
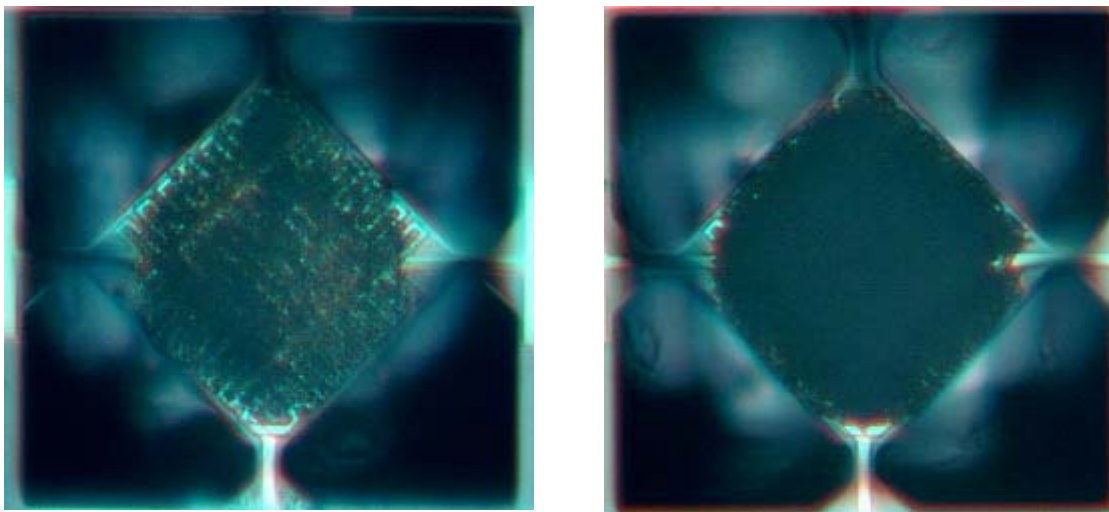


図 III-2-1-4-47 WO₃ センサ応答性結果 (実抵抗値)



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。

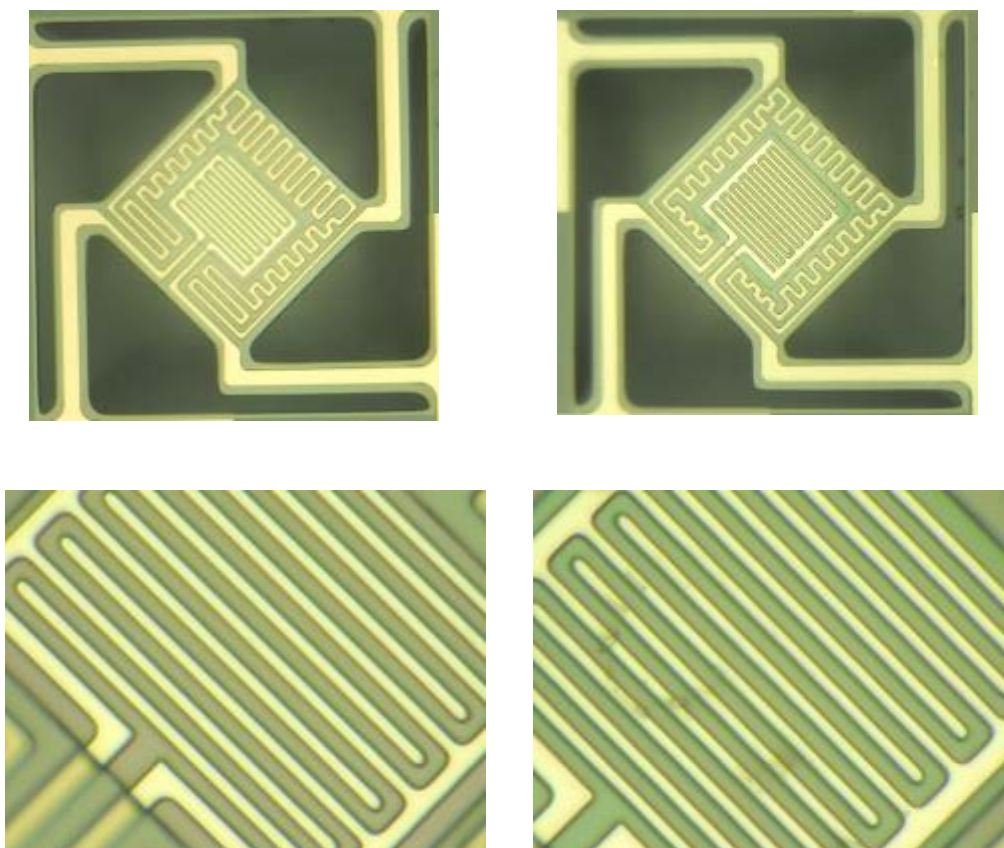
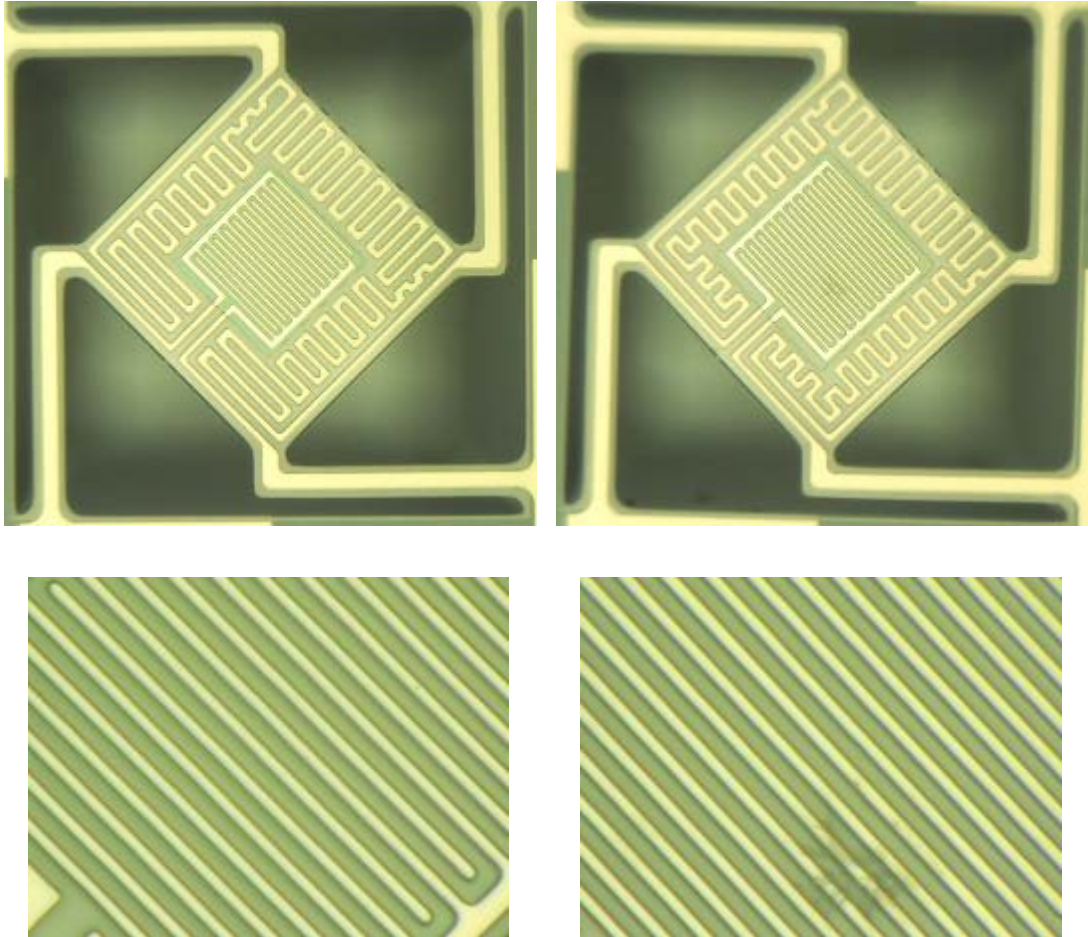


図 III-2-1-50 新基板構造

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。

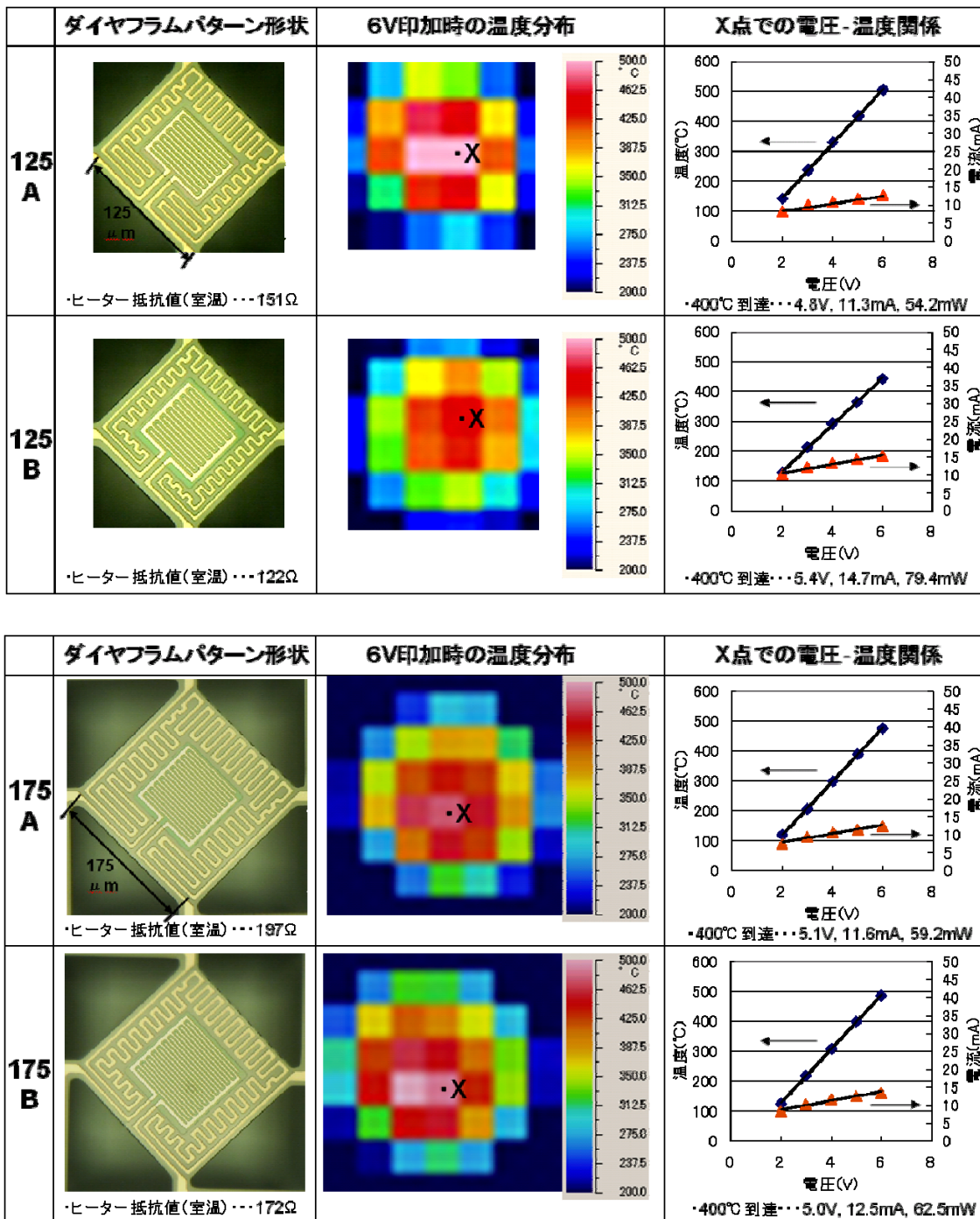


図 III-2-1-4-51 ヒーター内蔵基板のヒーター特性

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の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。

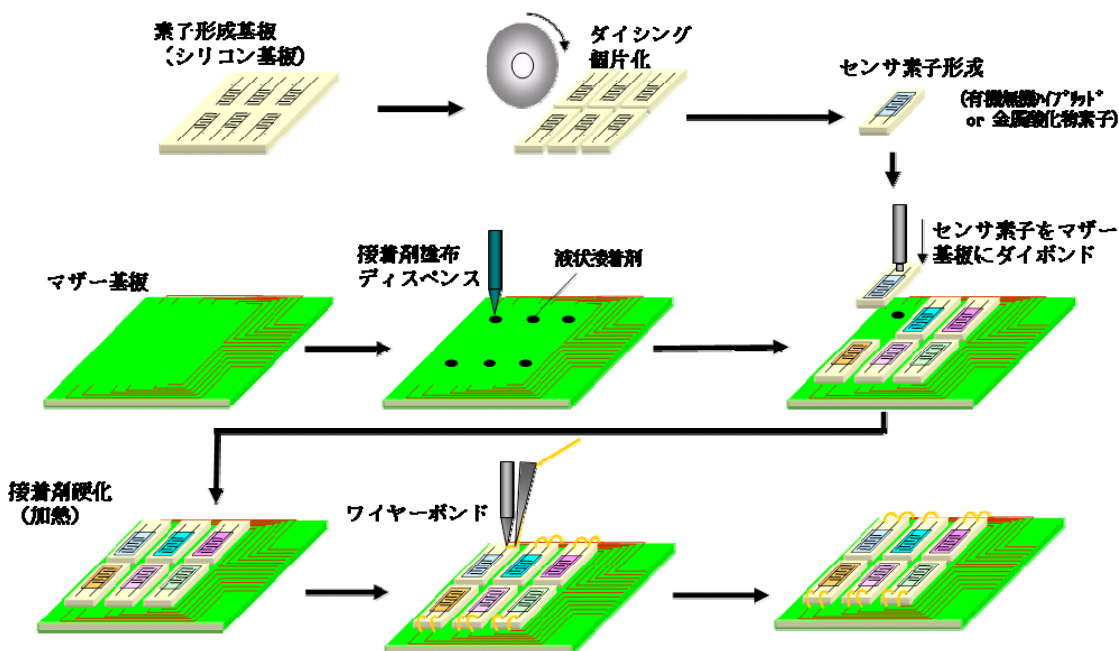


図 III-2-1-4-52 チップ実装法プロセス

チップ実装法試作

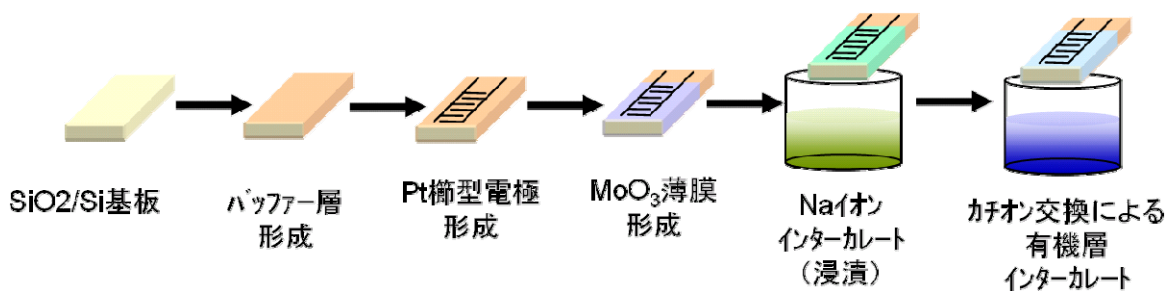
今回は産業技術総合研究所が開発した2種類の有機無機ハイブリッドセンサ素子をチップ実装法によりアレイ化し、アルデヒドセンサデバイスを試作した。有機無機ハイブリッドセンサ素子として、ポリアニリンを有機層とし酸化モリブデンを無機層とした $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ とポリオルトアニシジン(PoANIS)を有機層とし酸化モリブデンを無機層とした $(\text{PoANIS})_x\text{MoO}_3$ をセンサ材料とした2種の素子を用いた。

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。



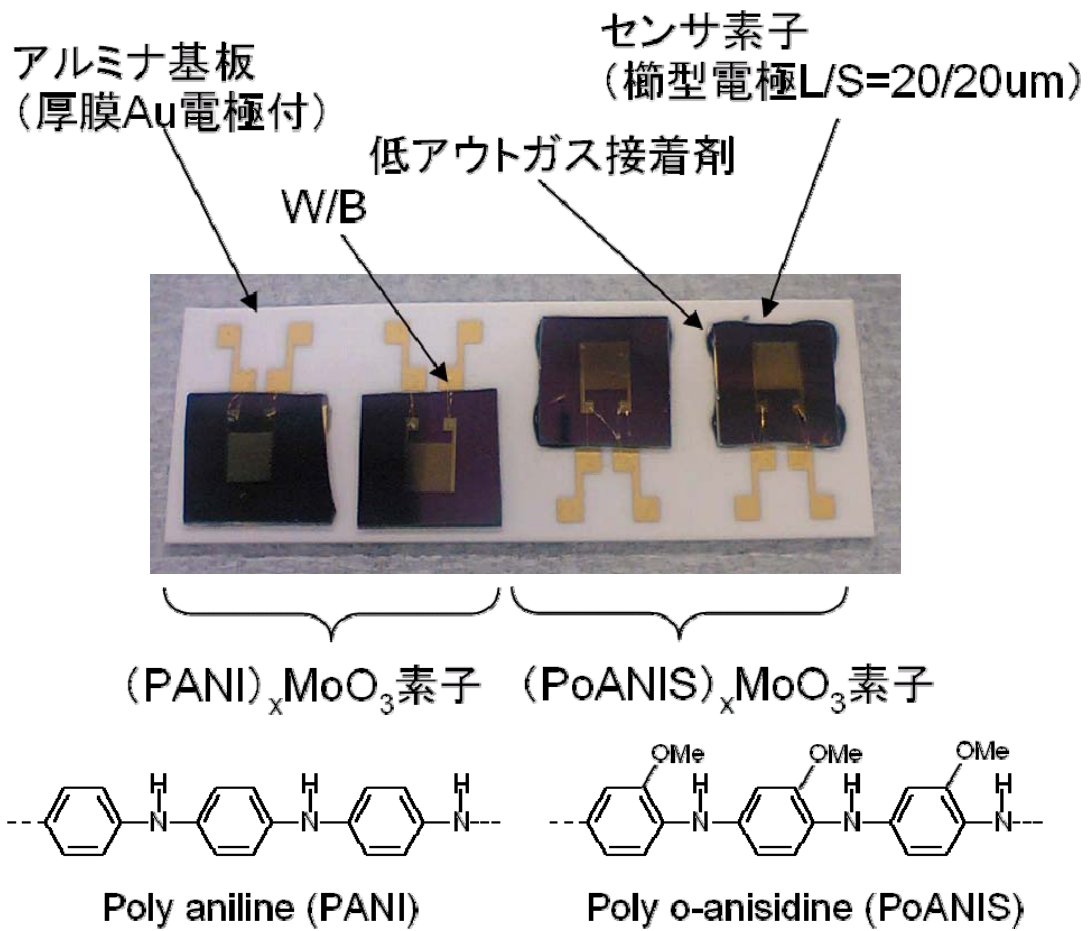
図Ⅲ-2-1-4-53 有機無機ハイブリッドセンサ素子作製プロセス

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 HCHO 75ppb 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ほぼ同等であった。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。

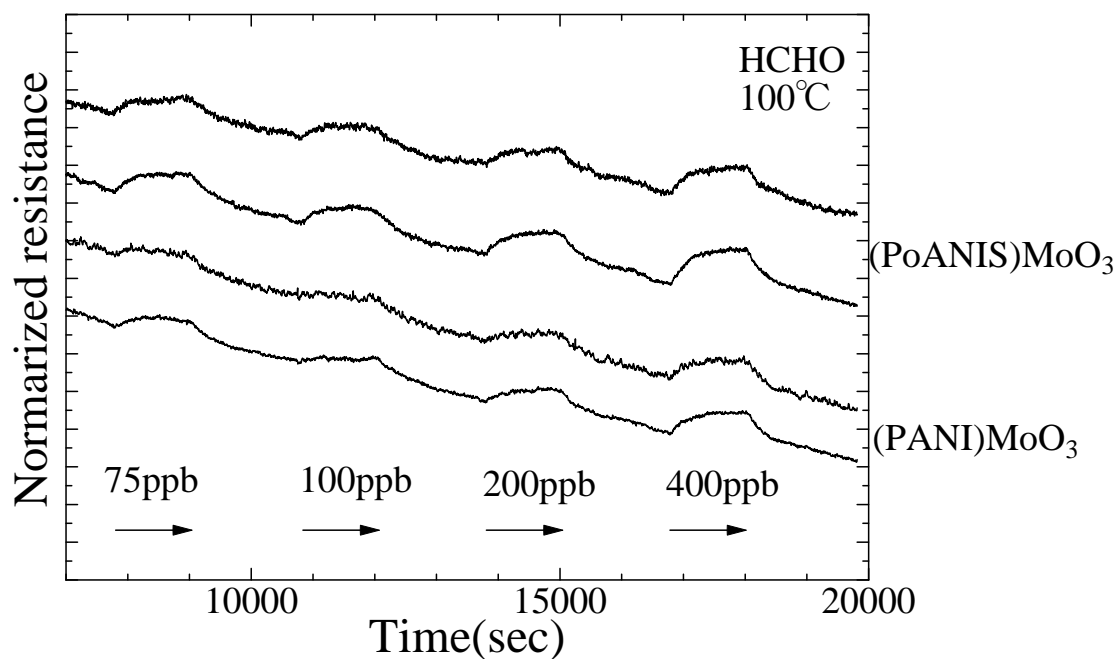


図 3-2-1-4-55 チップ実装法試作サンプルのセンサ応答性

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。

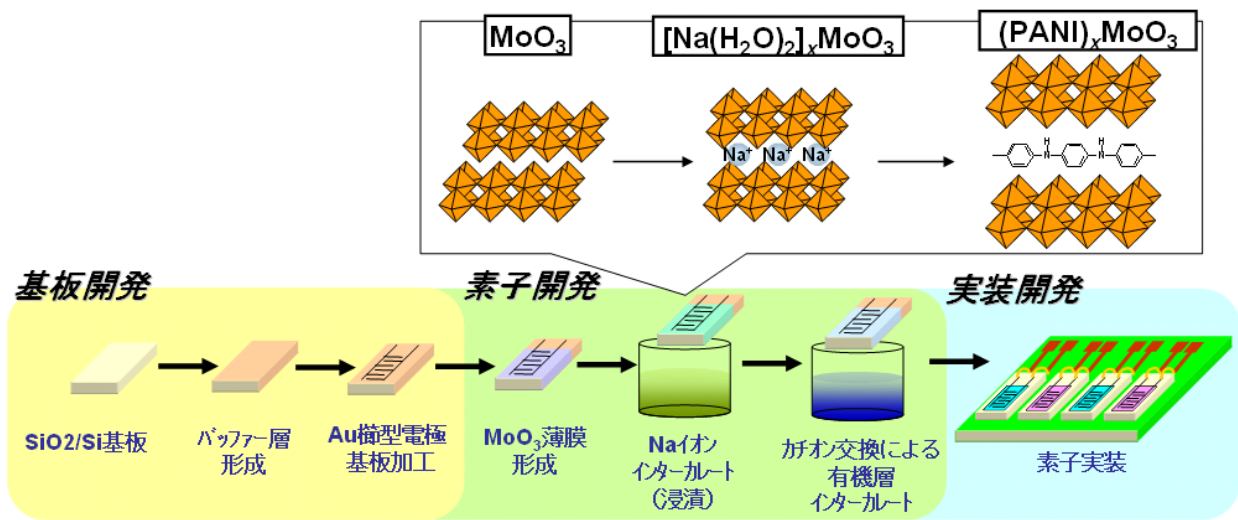


図 III-2-1-4-56 有機無機ハイブリッドセンサ素子作製プロセス

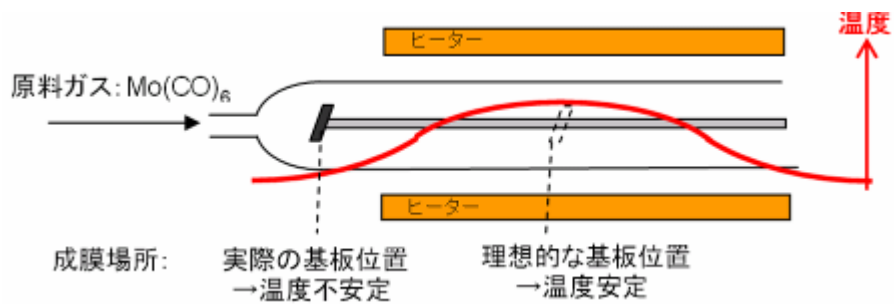


図 III-2-1-4-57 CVD 装置模式図

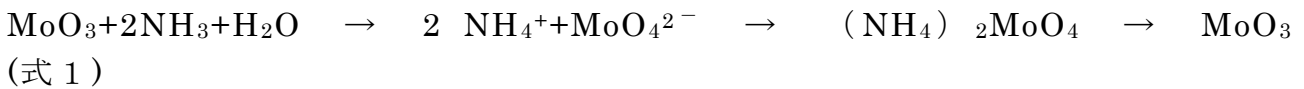
<アプローチ>

特殊な装置が不要な溶液プロセスによる MoO_3 薄膜作製を検討した。 MoO_3 がアンモニア水に溶解することを利用した。

MoO_3 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。 MoO_3 をアンモニア水に溶解させ、基板に塗布、乾燥、焼成を経て MoO_3 薄膜を形成させる。



(式 1)

乾燥

焼成

実験

- ・ MoO_3 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 MoO_3 をモル比で $\text{NH}_3:\text{MoO}_3=2:1$ 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 LaAlO_3 ゼル溶液をスピコートし 1100°C 1時間焼成することで LaAlO_3 バッファー層を形成したものをを用いた。

また作製した MoO_3 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

MoO_3 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 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 6 g, 次亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 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 N_2 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 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 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、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]_x\text{MoO}_3$ 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 MoO_3 に起因する回折ピークを観測した。従って MoO_3 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。 MoO_3 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。

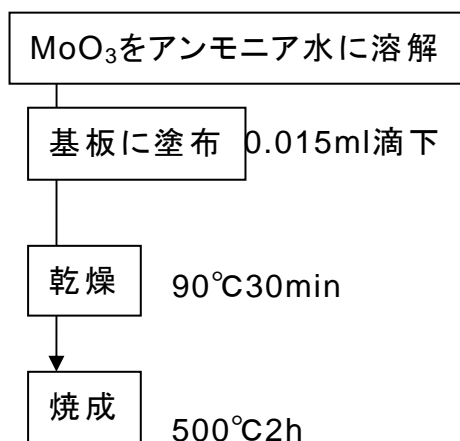


図 III-2-1-4-58 プロセス模式図

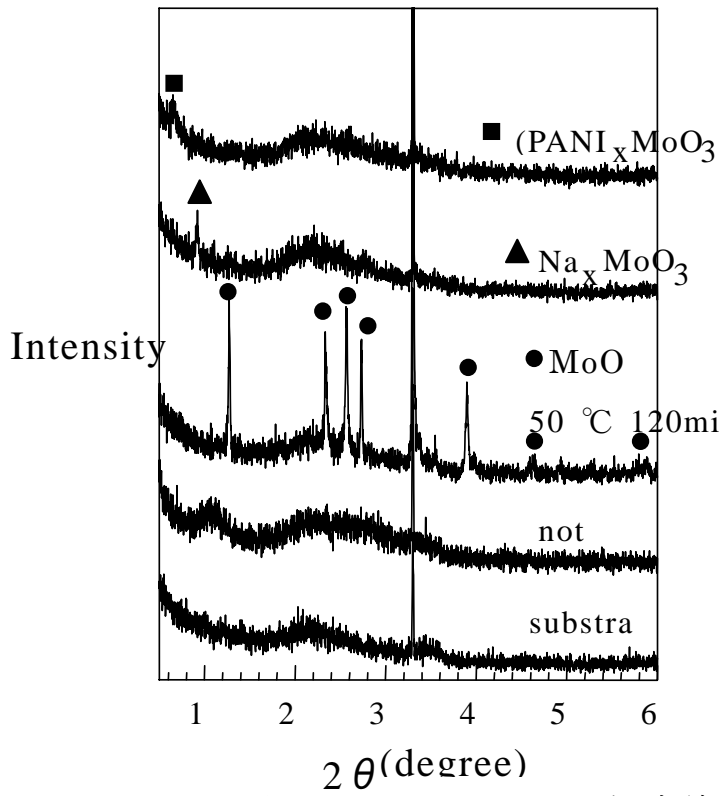


図 III-2-1-4-59 XRD 測定結果

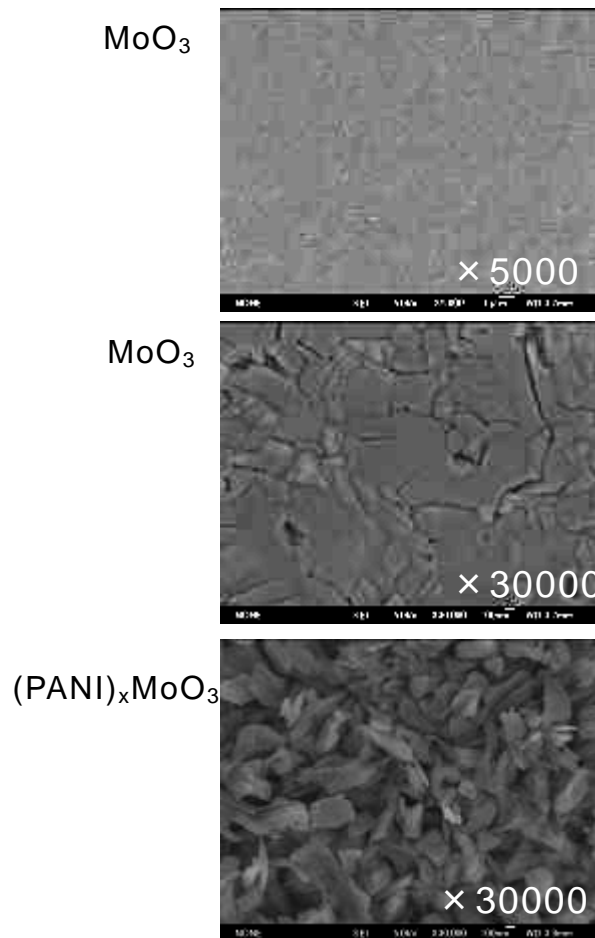


図 III-2-1-4-60 SEM 観察結果

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 9.7Å 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 6.9Å 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 13.6Å 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。

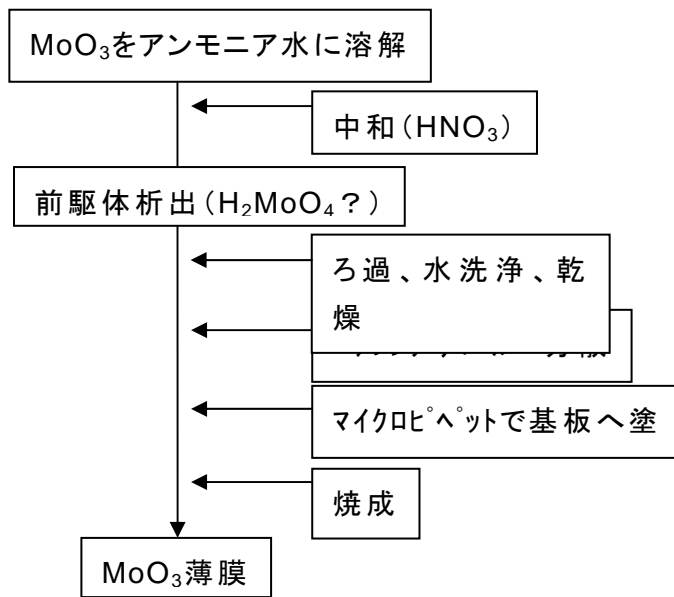


図 III-2-1-4-61 プロセス模式図

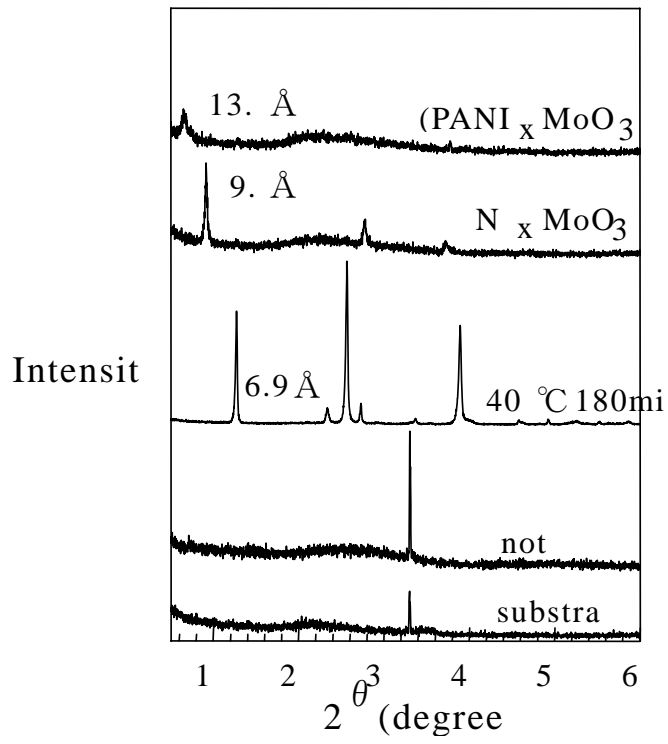


圖 III-2-1-4-61 XRD測定結果

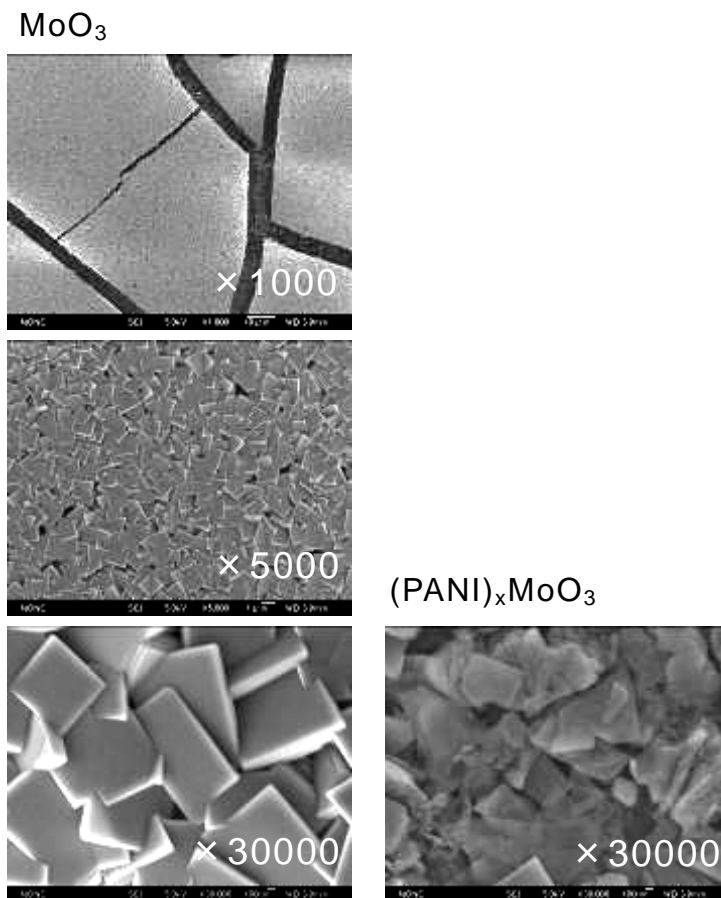


圖 III-2-1-4-62 SEM觀察結果

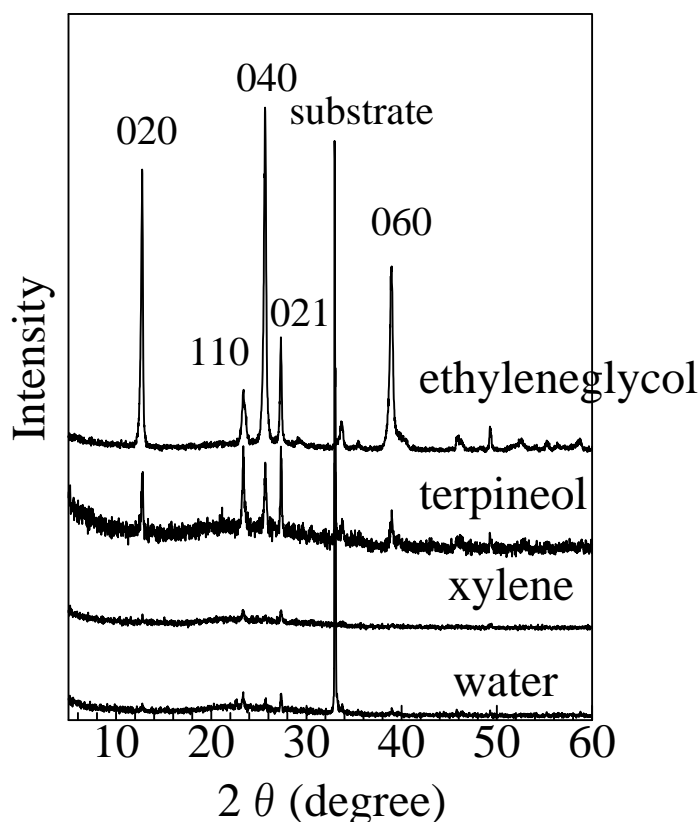
塗布法 MoO₃ 薄膜作製の最適条件検証

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。

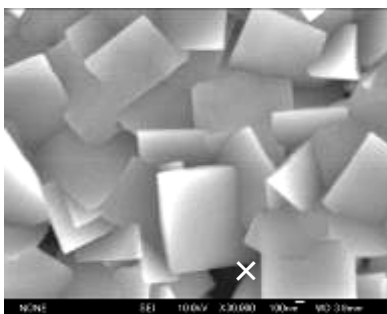
XRD 結果からエチレングリコールやテルピネオールが MoO₃ に起因するピークを観測したことから、アルコールを溶媒とすることで結晶性の MoO₃ が析出することが示唆された。中でもエチレングリコールがもっとも配向性が高くなることがわかった。SEM 観察から溶媒によって析出形状が異なることがわかった。前駆体分散後の乾燥、加熱による再析出状態が溶媒種で異なることから結晶性や配向性に差異が生じているものと考えられる。

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。

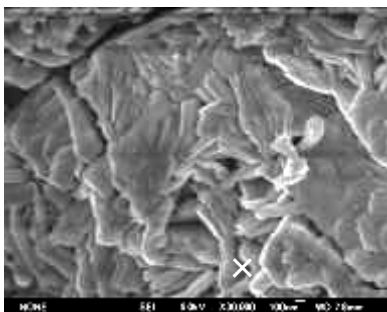


図Ⅲ-2-1-4-63 XRD測定結果

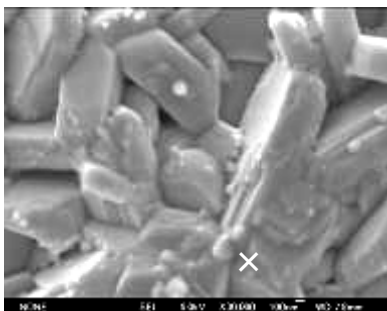
エチレングリコール



キシレン



水



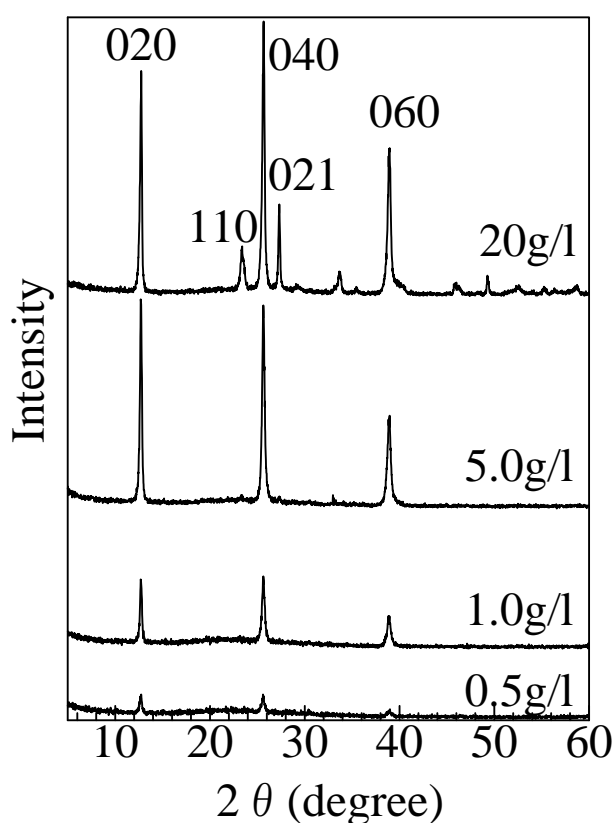
図Ⅲ-2-1-4-64 SEM観察結果

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

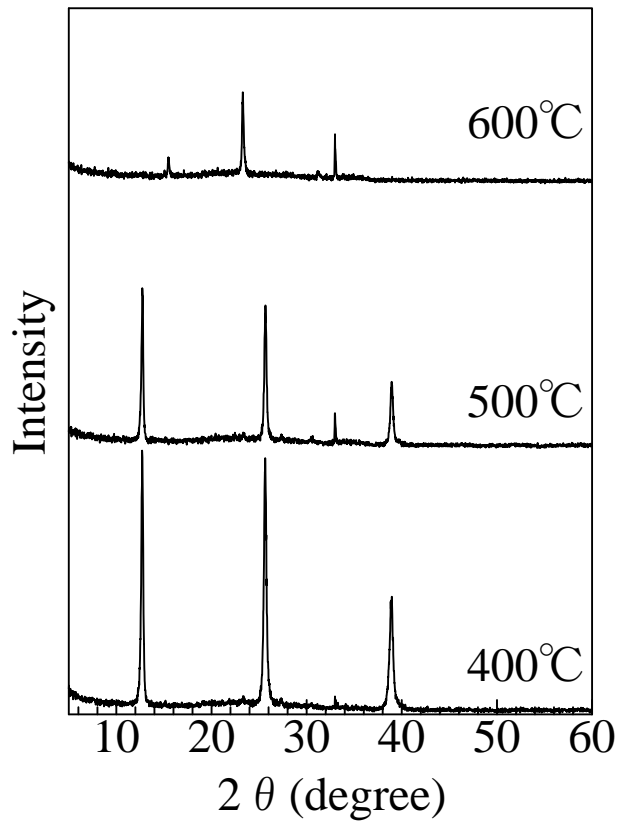
・MoO₃ 膜作製の実験操作の中で焼成温度を 400℃ 3 時間としたが、これを 400℃ 5 時間、500℃ 5 時間、600℃ 5 時間とし、また溶媒に対して分散する前駆体を 20g/l としたがそれを 5.0 g/l とし、他の操作を図Ⅲ-2-1-4-61 と同じ条件で試した。MoO₃ 薄膜のXRD測定結果を図Ⅲ-2-1-4-66 に示した。

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。

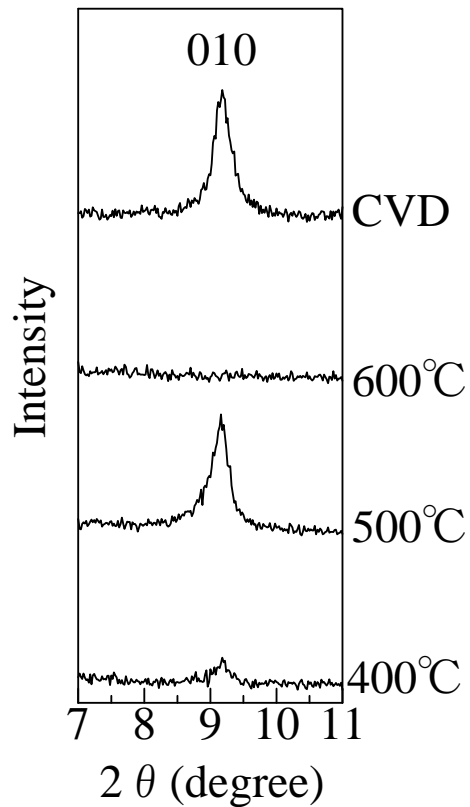
図Ⅲ-2-1-4-66 の XRD 測定結果によると、400℃、500℃で焼成した場合と 600℃で焼成した場合で結果が異なった。400℃、500℃では(0k0)に起因するピークが見られるものの 600℃では見られなくなった。これは MoO₃ は還元性があるため、600℃において酸素が欠損してしまい、層状構造が崩れた結晶相が生成してしまうためであると考えられる。従って層状構造を保つためには少なくとも600℃未満で焼成することが求められる。

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

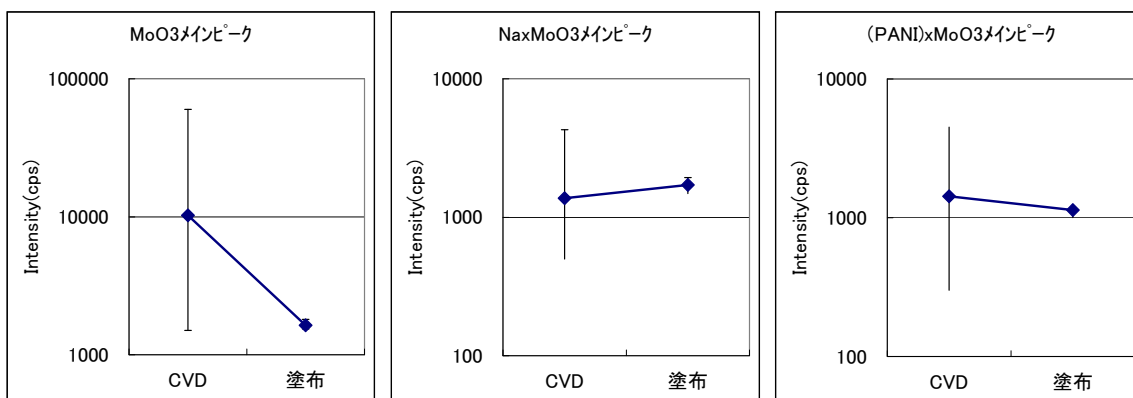
CVD 法 N=30 (5 ロット)、塗布法 N=5 (1 ロット) の XRD ピーク強度 (MoO₃ は (020) その他は (010)) と (PANI)_xMoO₃ 素子の抵抗値のバラツキをそれぞれ比較した結果を図Ⅲ-2-1-4-68 に示した。

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

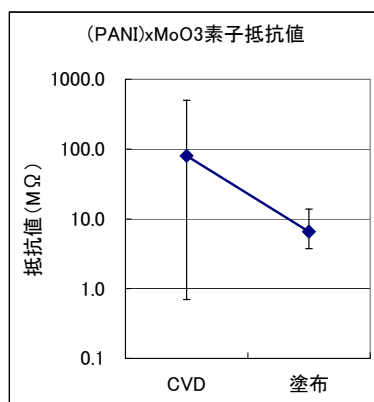


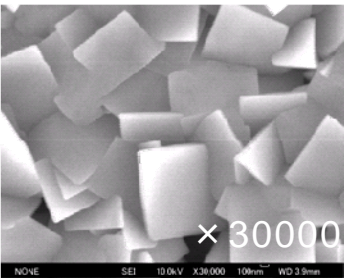
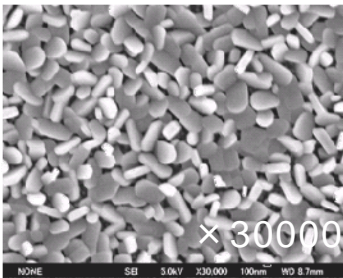
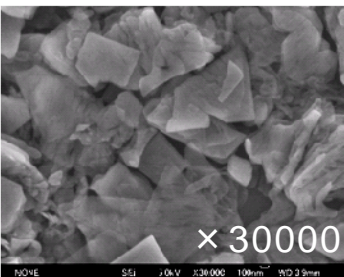
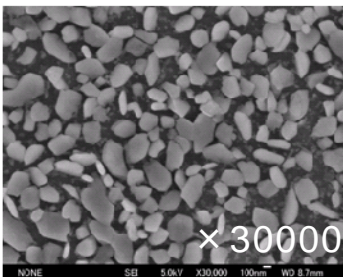
図 III-2-1-4-68 XRDメインピーク及び素子抵抗値比較結果

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。

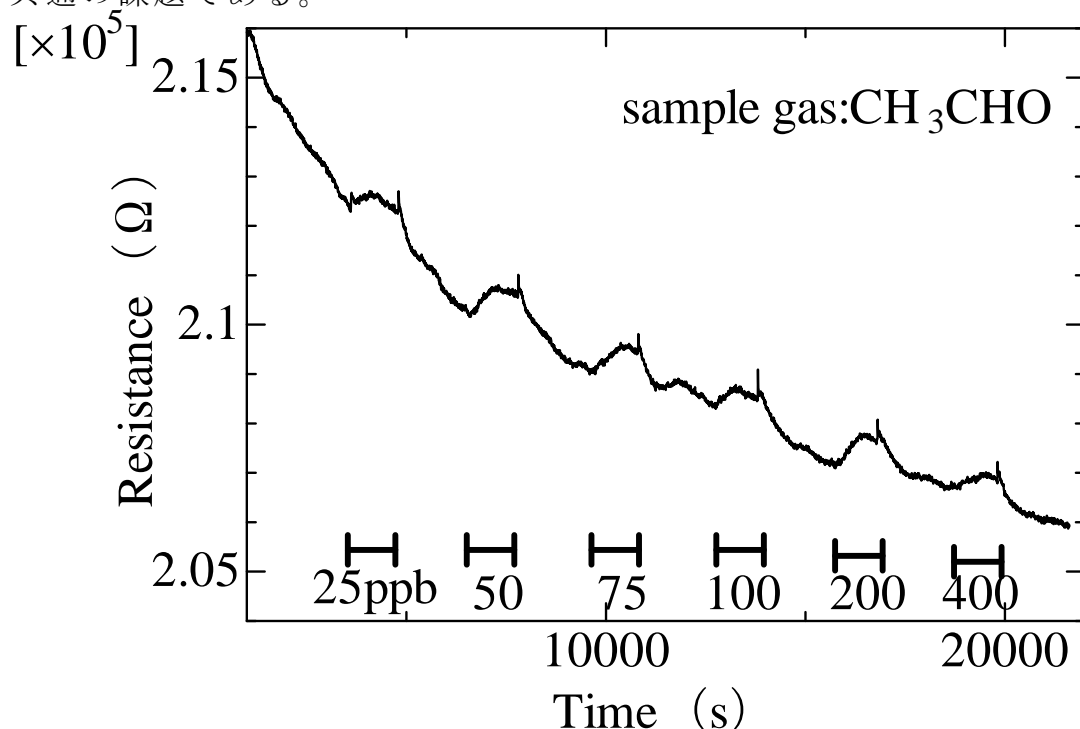


図 III-2-1-4-70 塗布法で作製した (PANI)_xMoO₃ センサ素子のアセトアルデヒドガス応答結果

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。

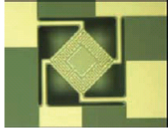

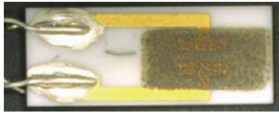
	芳香族系	アルデヒド系	TVOC系
			
材料	金属酸化物半導体 WO_3	有機無機ハイブリッド ①(PANI)x MoO_3 、②(PTHNA)x MoO_3	金属酸化物半導体 SnO_2 (Pt0.5%+Pd0.5%)
基板	ヒーター内蔵シリコン基板(MEMS)	シリコン基板(フラット)	ヒーター付アルミナ基板
ヒーター	ダイヤフラム部に形成	アレイ化基板(アルミナ)の裏面に形成	アルミナ基板の裏面に形成
温度	400°C	60°C	250°C
デバイス	ヒーター内蔵シリコン基板のダイヤフラム部にデイスベンサ法にてセンサ材料(WO_3)を直接形成 基板全体図 ダイヤフラム部拡大図 Ptヒ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

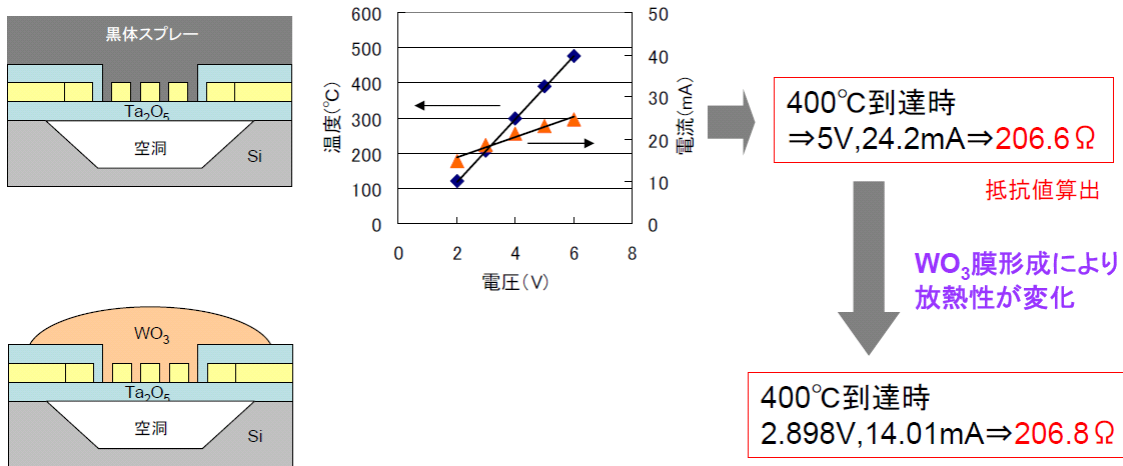


図 III-2-1-4-72 ヒーター電源設定値の決定

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。

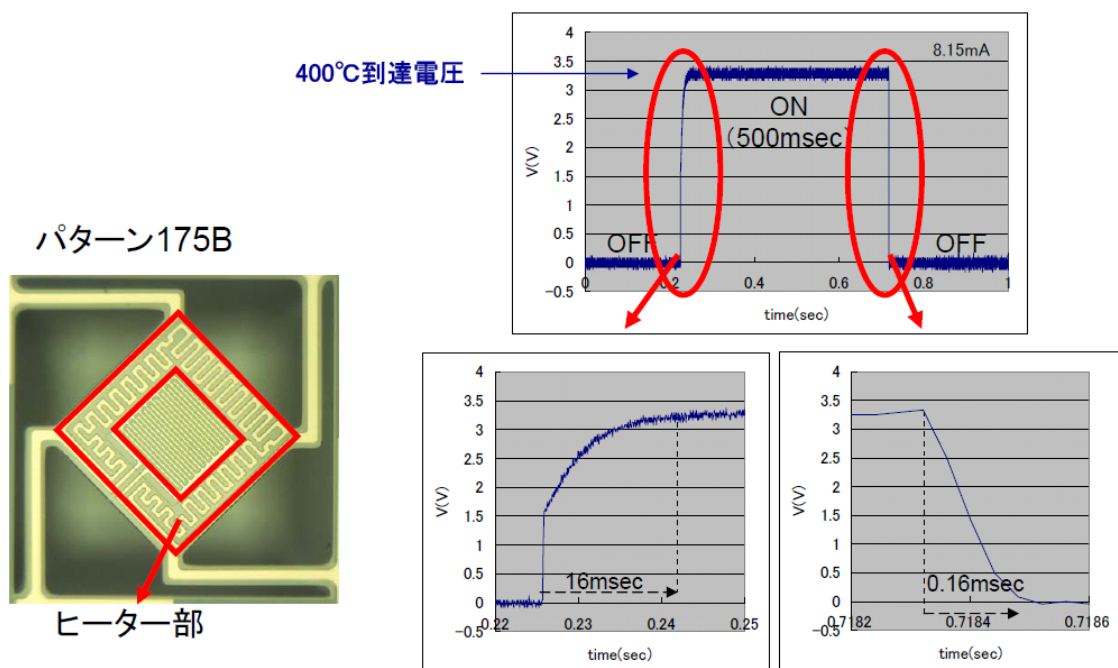


図 III-2-1-4-73 ヒーター温度立ち上がり速度の測定

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の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。

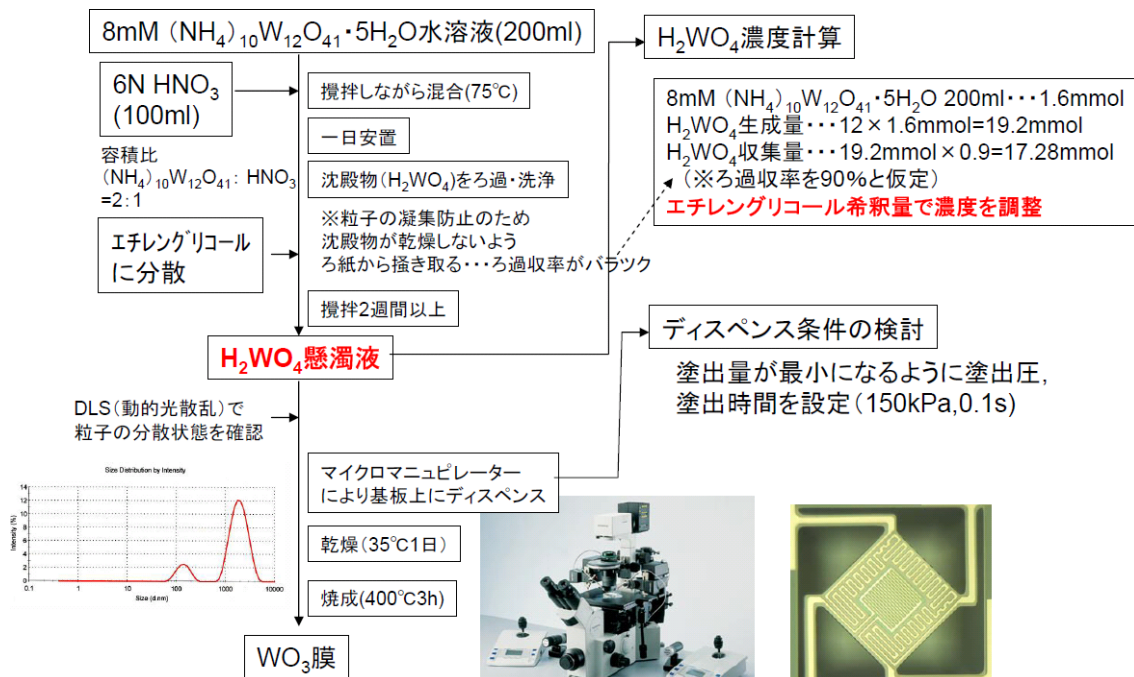


図 III-2-1-4-74 WO₃ 膜形成プロセス

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、基板上の楕型電極がはっきり見えてくることから、膜の楕型電極へのカバレッジが悪化することがわかった。

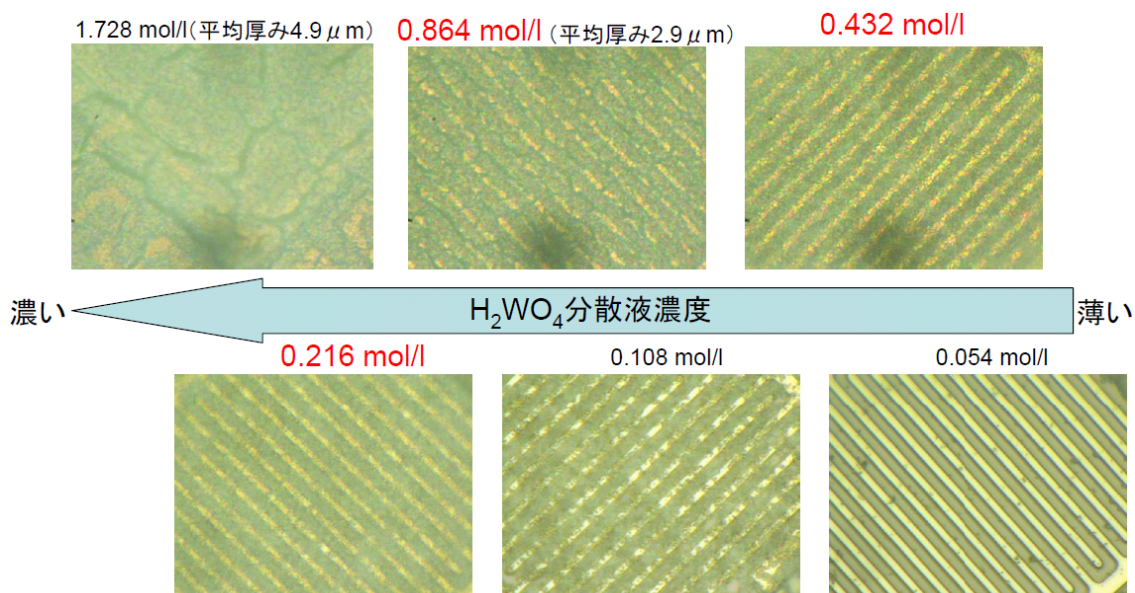
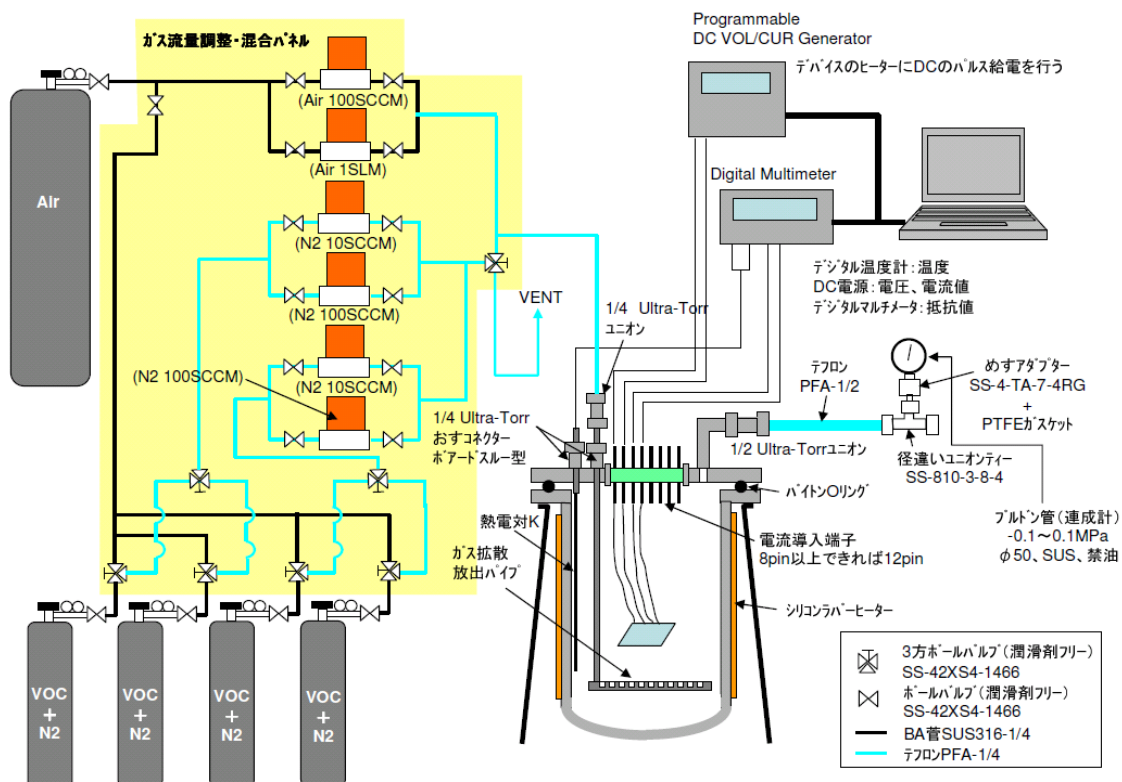


図 III-2-1-4-75 マイクロスコープ観察結果

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。

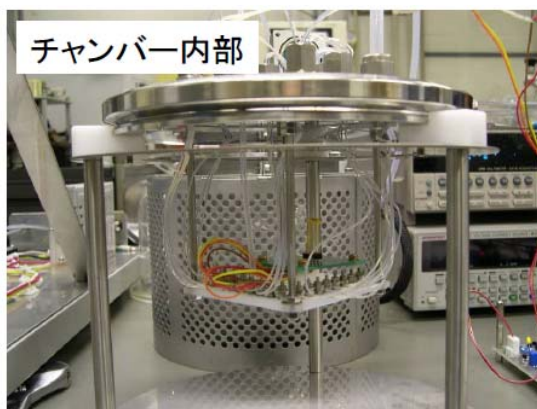


図Ⅲ-2-1-4-76 センサ評価装置概要 (ガス流路、抵抗測定回路、電源回路)

ガス流量調整パネル



チャンバー内部



チャンバー外観

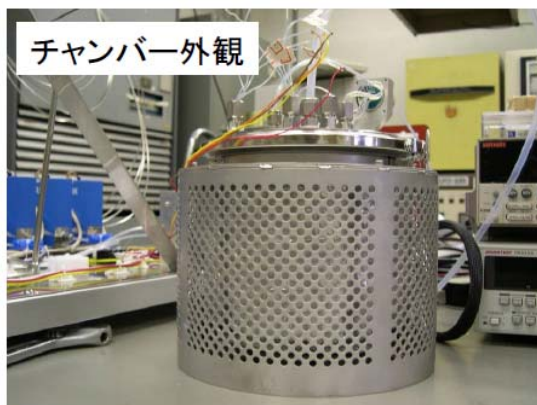


図 III-2-1-4-77 センサ評価装置外観

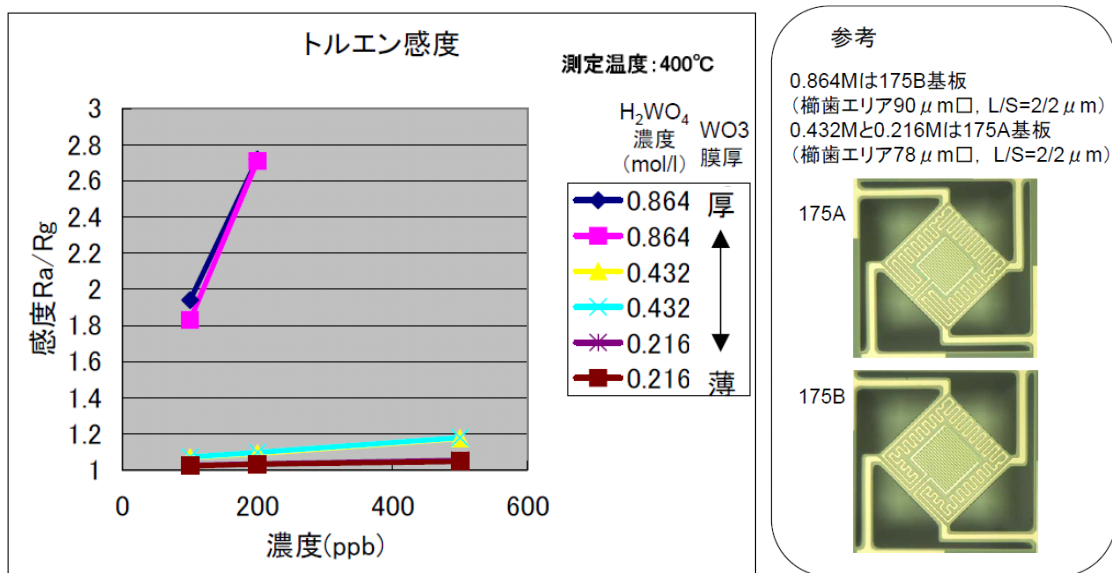
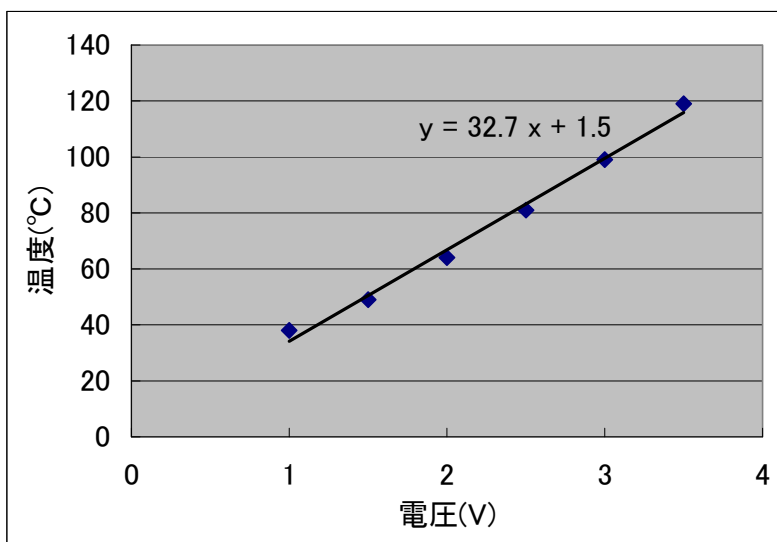


図 III-2-1-4-78 タングステン酸の濃度差によるセンサ特性の違い

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。

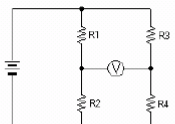
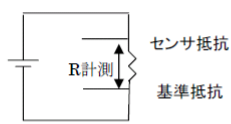

種類	ブリッジ方式	定電流方式	電圧降下方式
測定原理	 <p>$R1 \times R4 = R2 \times R3$により センサ抵抗値を計測</p>	 <p>一定の電流を入力し センサ抵抗を計測</p>	 <p>一定の電圧を入力し基準抵抗の 電圧値からセンサ抵抗を算出</p>
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・電源の影響を受けない ・測定精度が高い ・各抵抗の電流、電圧が一定ではない 	<ul style="list-style-type: none"> ・定電流を印加 ・高抵抗になると微小電流を印加する必要がある・・・電源安定性必要 	<ul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

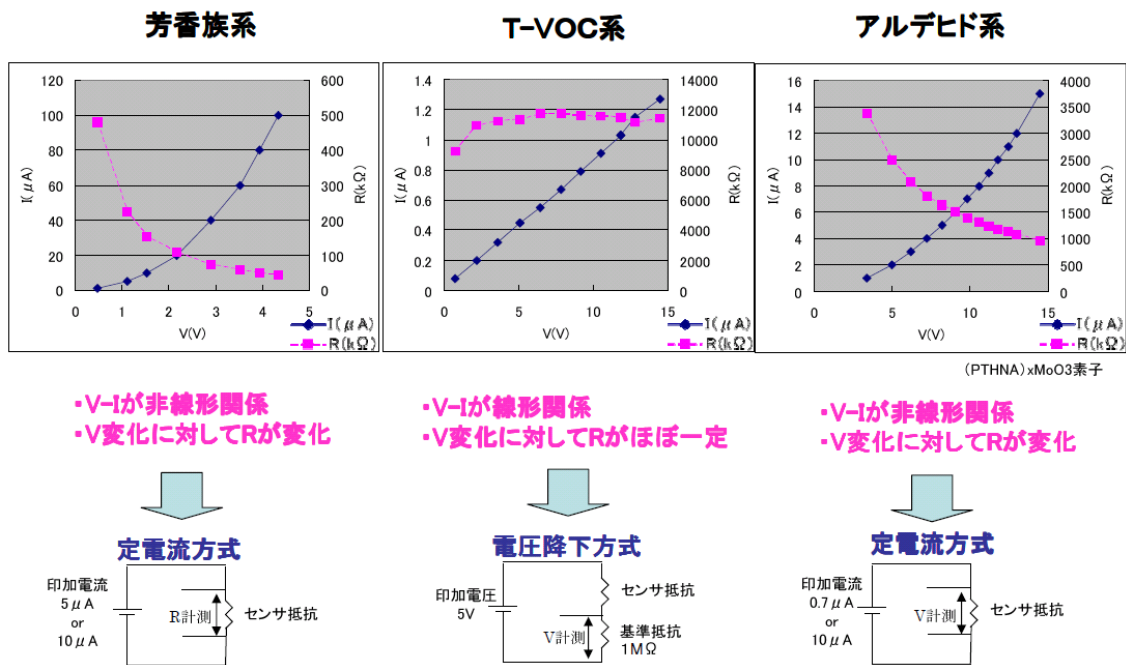


図 III-2-1-4-81 センサ素子の V-I 特性比較

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。

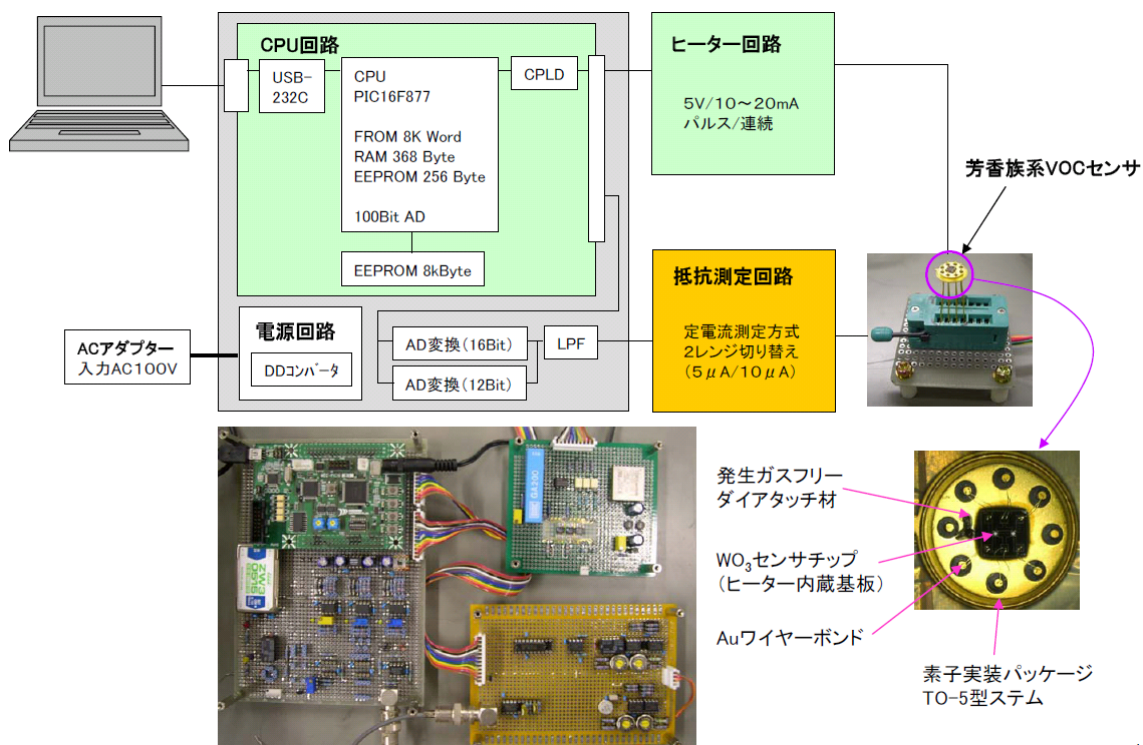


図 III-2-1-4-82 芳香族系 VOC センサプロトタイプの回路図と写真

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。

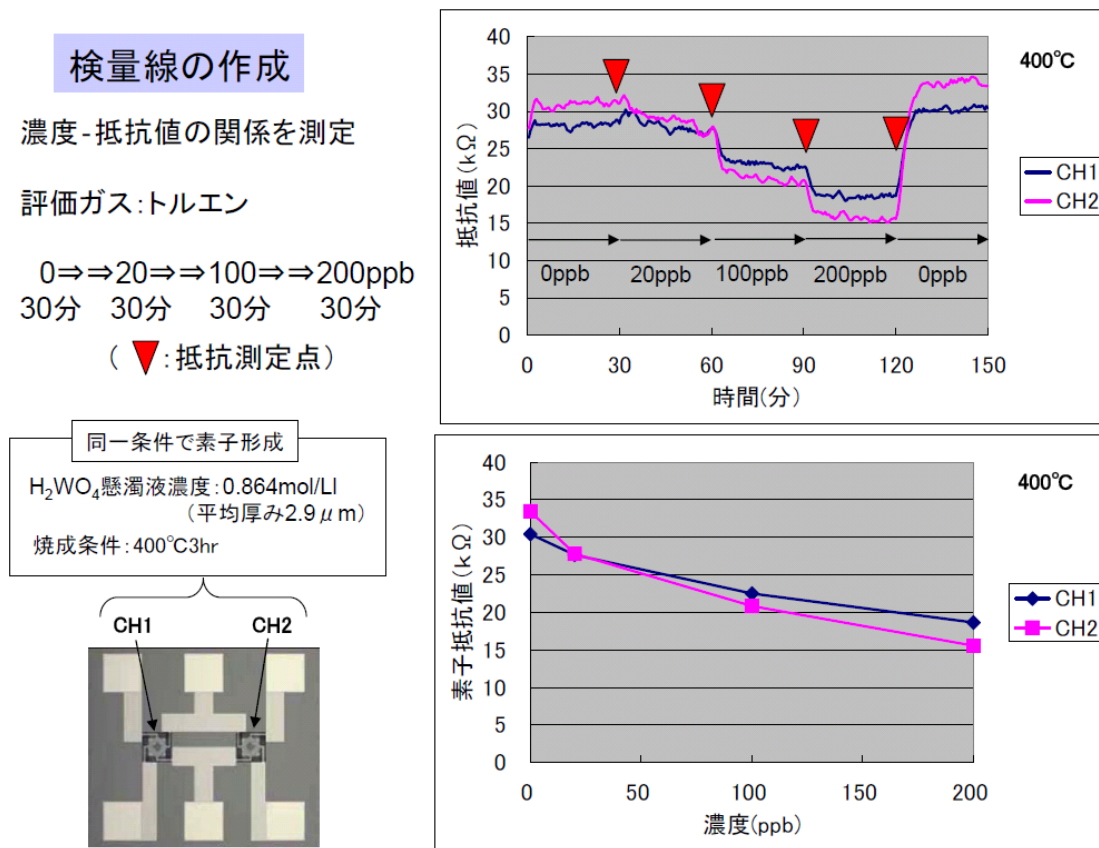
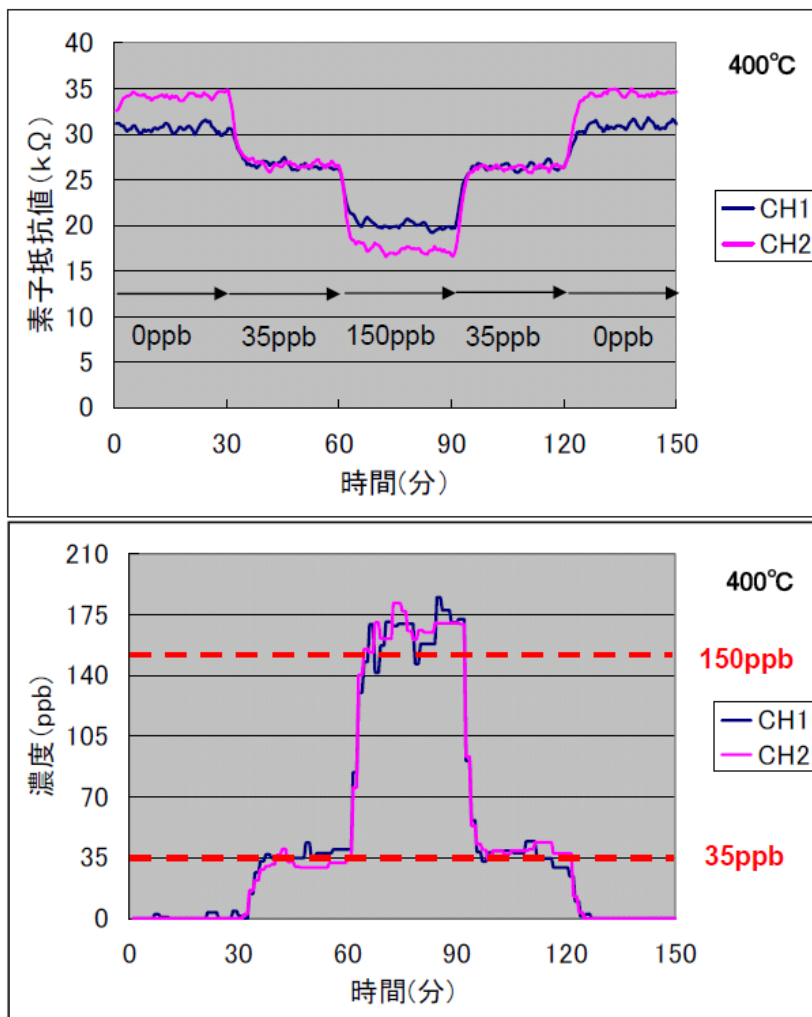


図 III-2-1-4-83 検量線の作成(トルエン)

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 とも精度良く計測されていることが確認された。

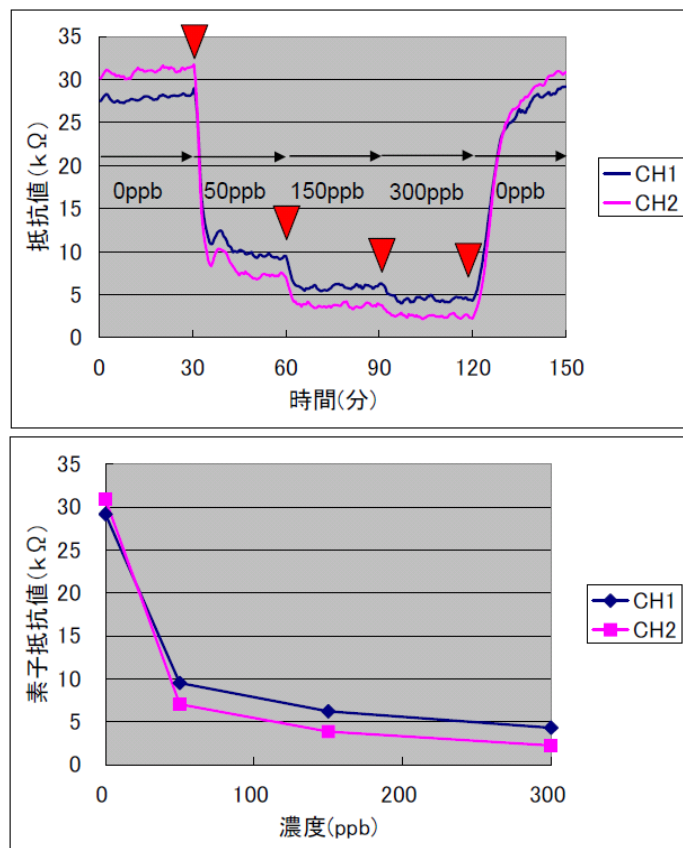
検量線の作成

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)

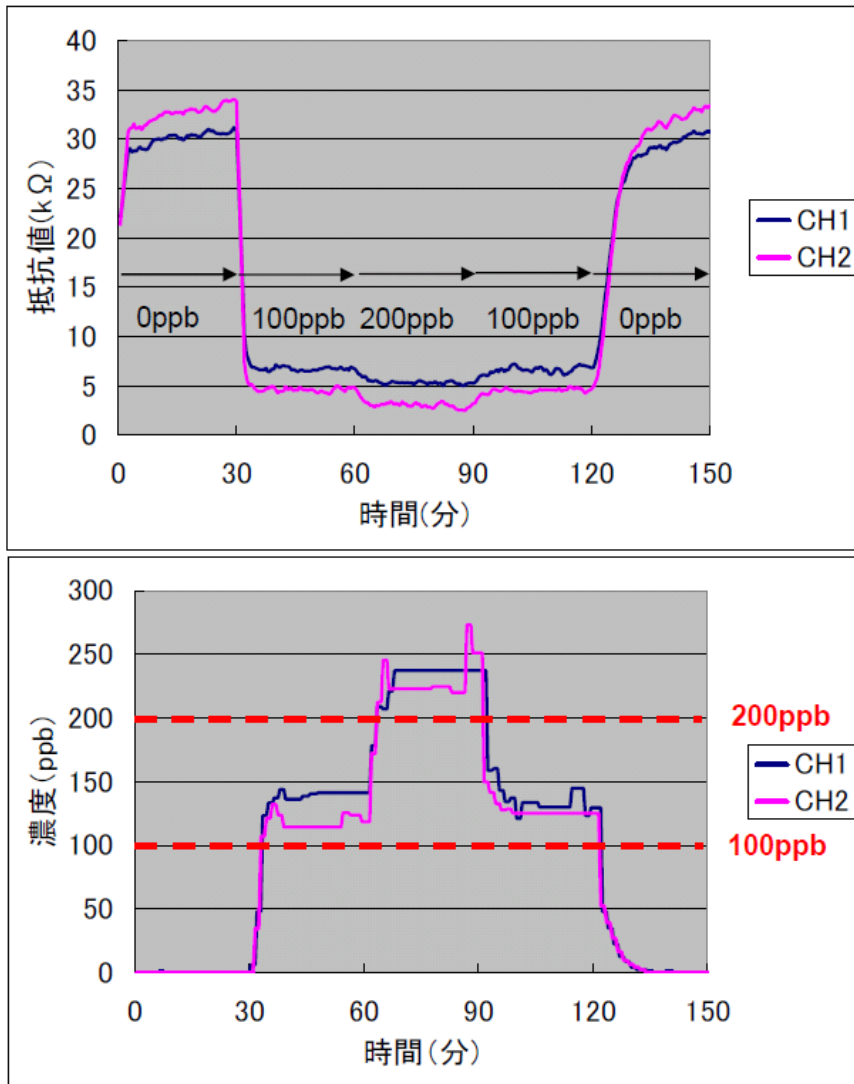


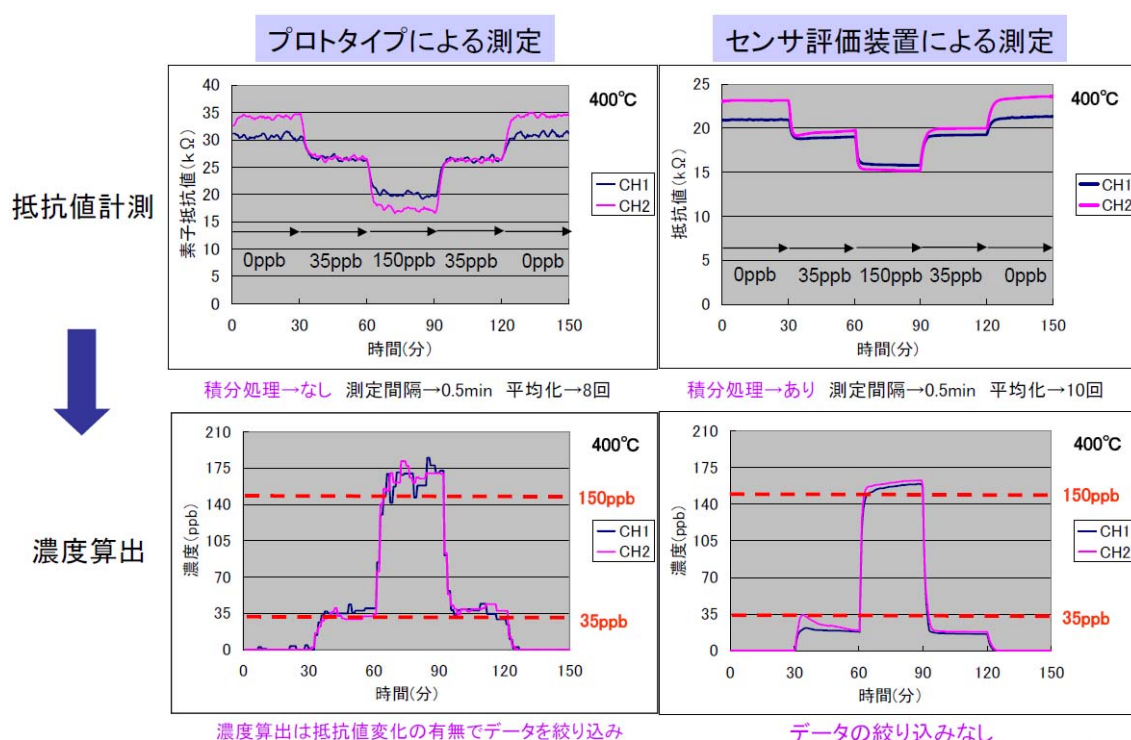
図 III-2-1-4-86 対象ガスをキシレンとしたときのプロトタイプによる計測結果

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。



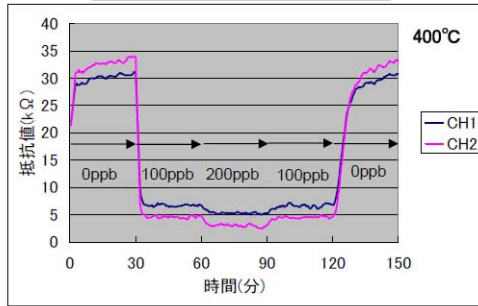
図Ⅲ-2-1-4-87 トルエンを対象ガスにしたプロトタイプとセンサ評価装置の比較結果

抵抗値計測



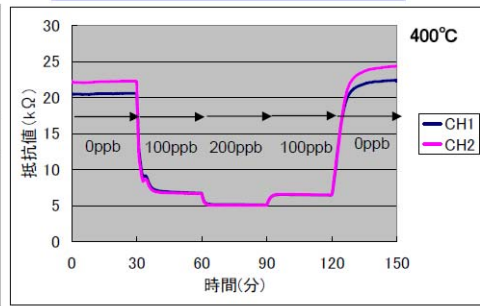
濃度算出

プロトタイプによる測定

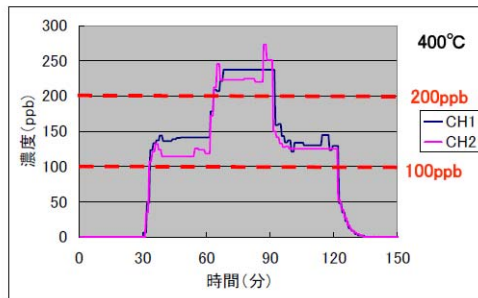


積分処理→なし 測定間隔→0.5min 平均化→8回

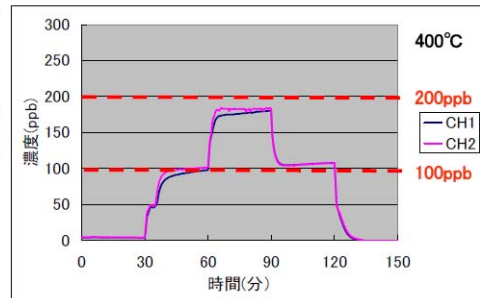
センサ評価装置による測定



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

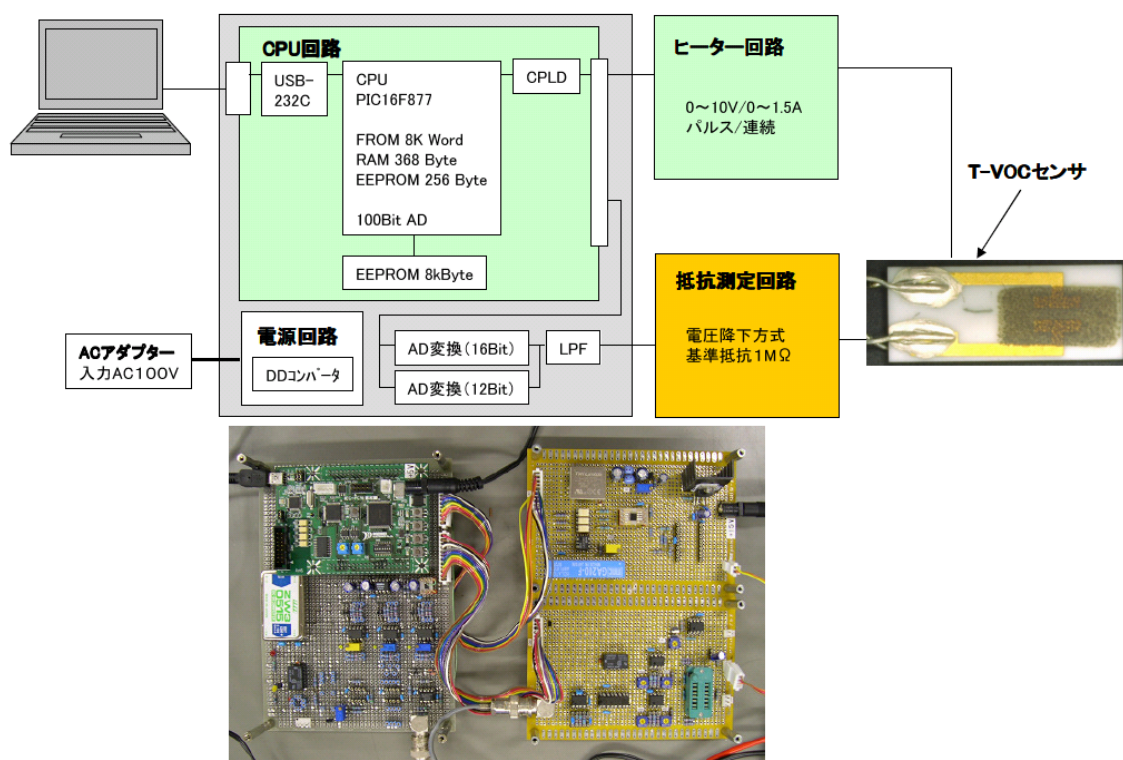
図 III-2-1-4-88 キシレンを対象ガスにしたプロトタイプとセンサ評価装置の比較結果

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。

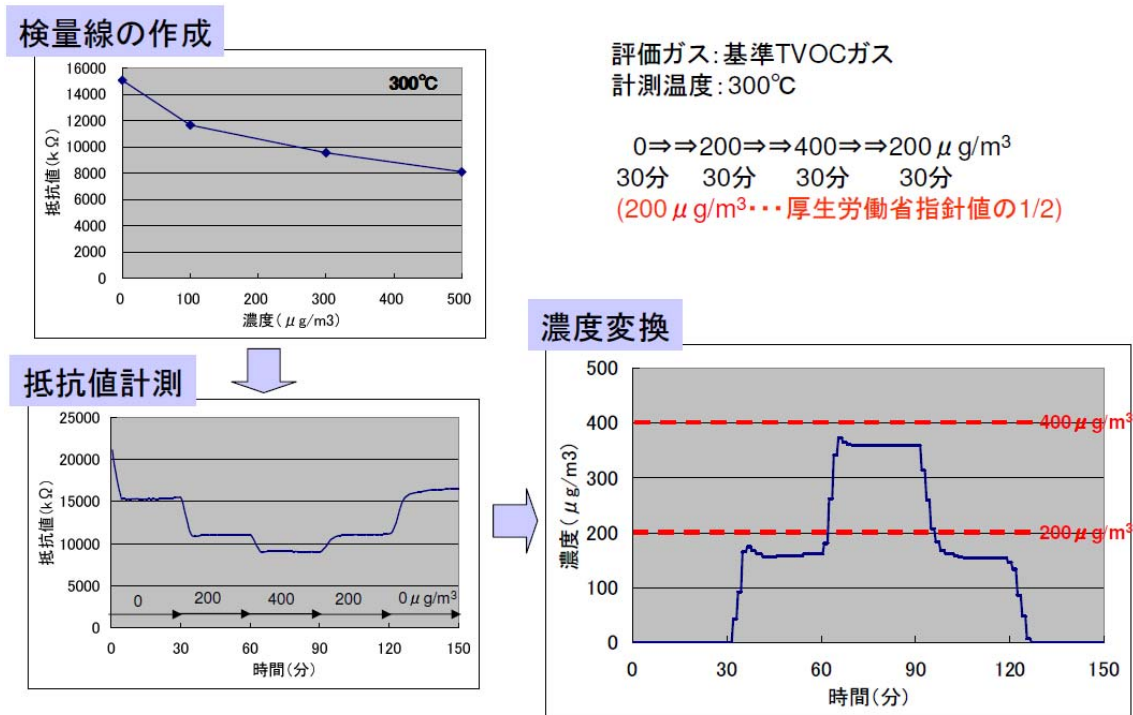
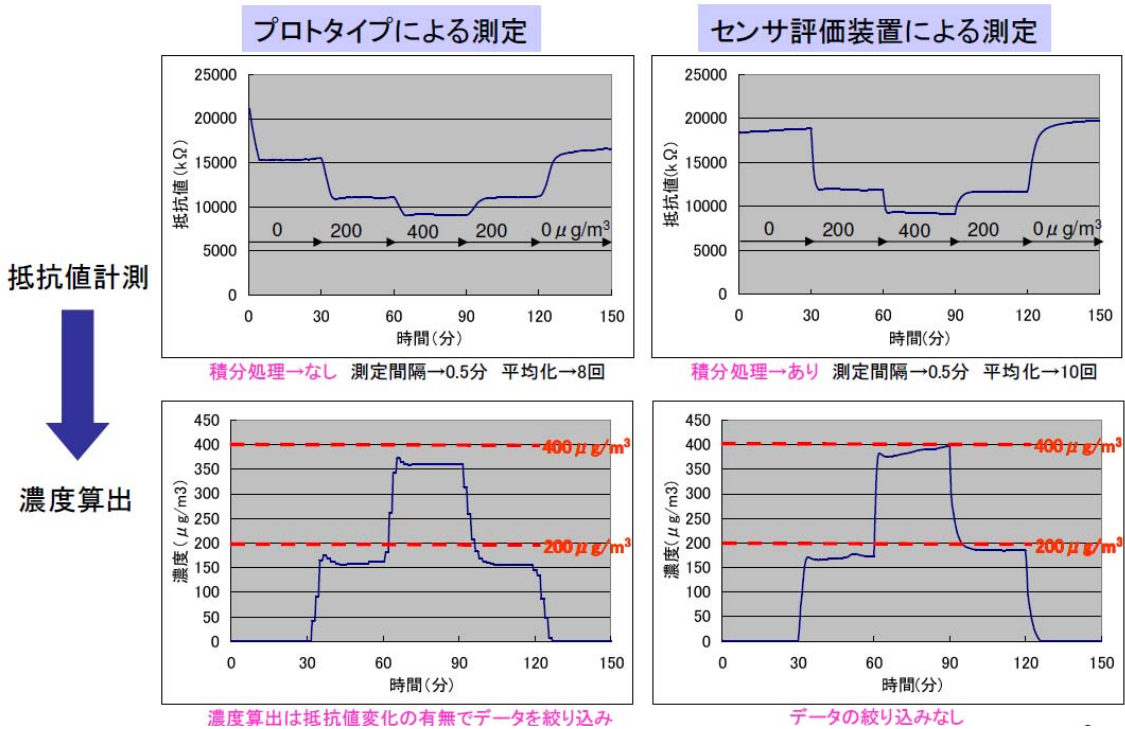


図 III-2-1-4-90 T-VOC センサプロトタイプによる T-VOC 濃度計測

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。

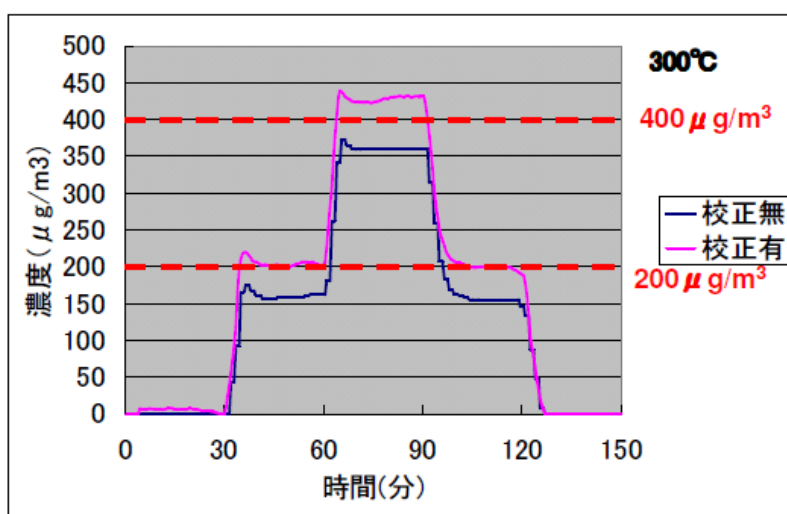
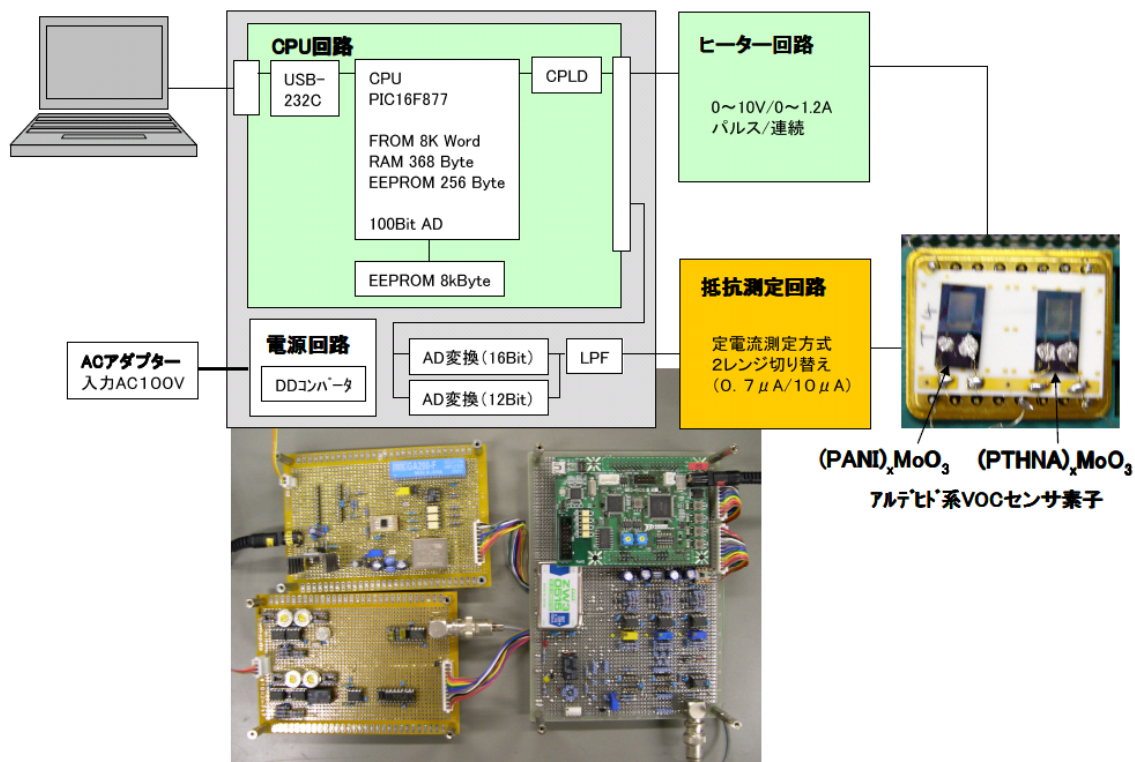


図 III-2-1-4-92 ゼロ点校正の効果

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。

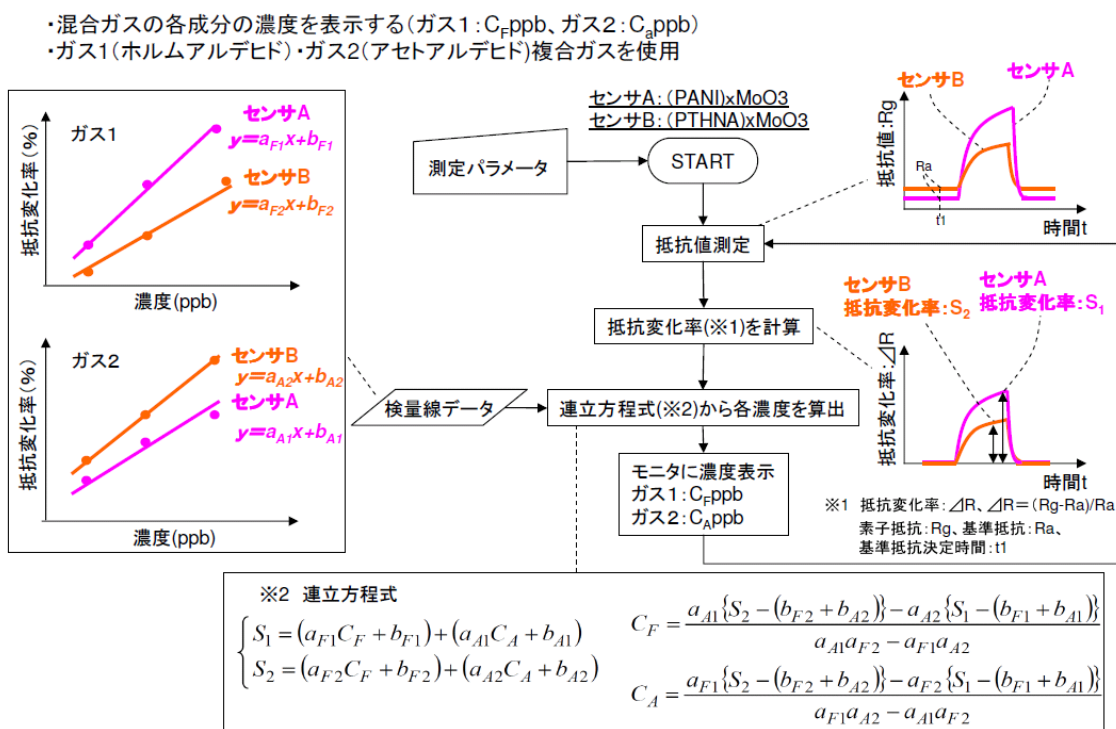
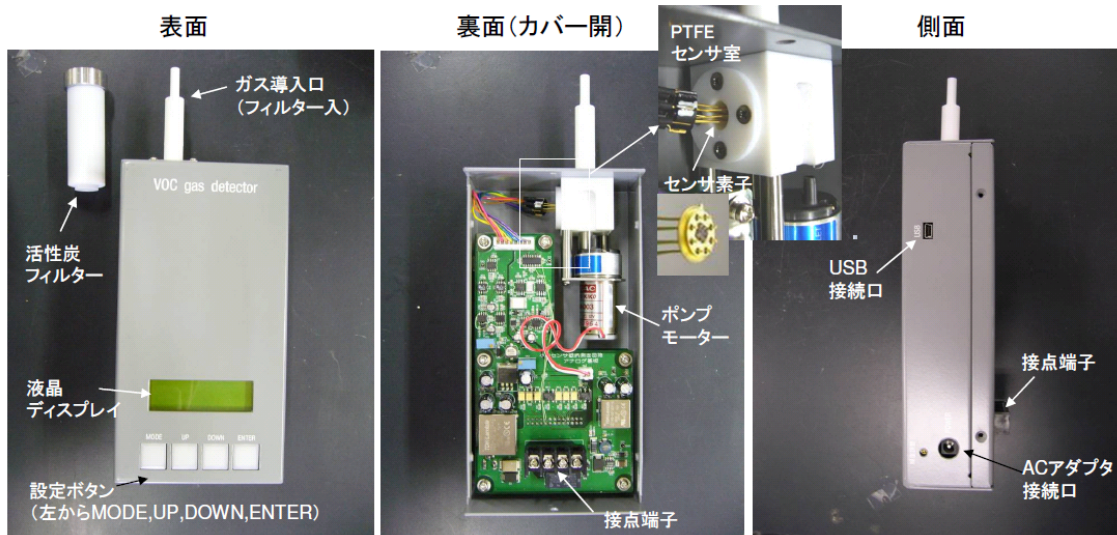


図 III-2-1-4-94 複合ガス濃度検出のアルゴリズム

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。

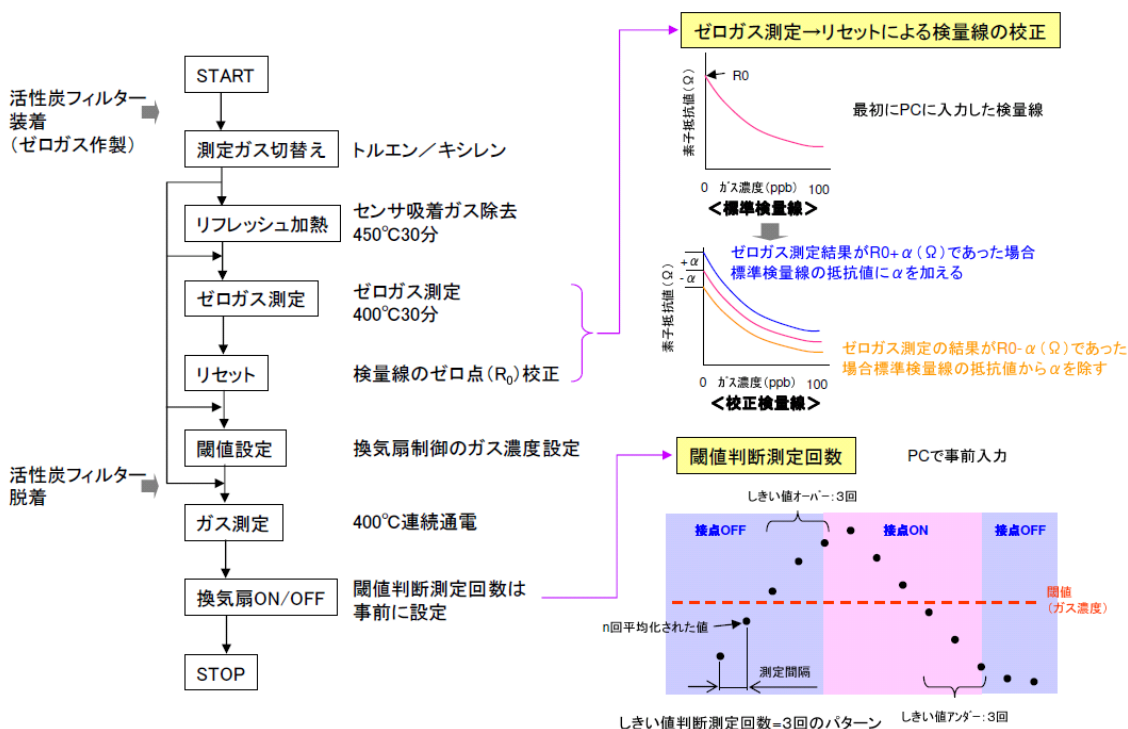


図 III-2-1-4-96 小型プロトタイプ操作フロー

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。

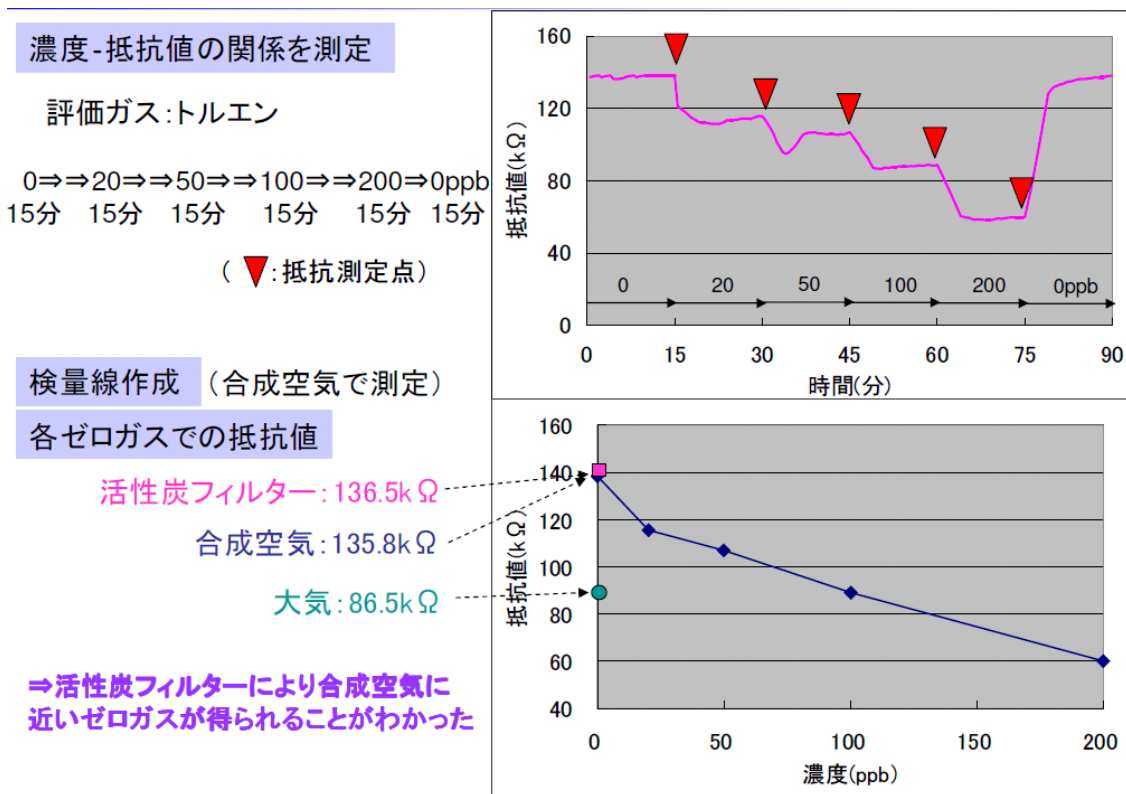
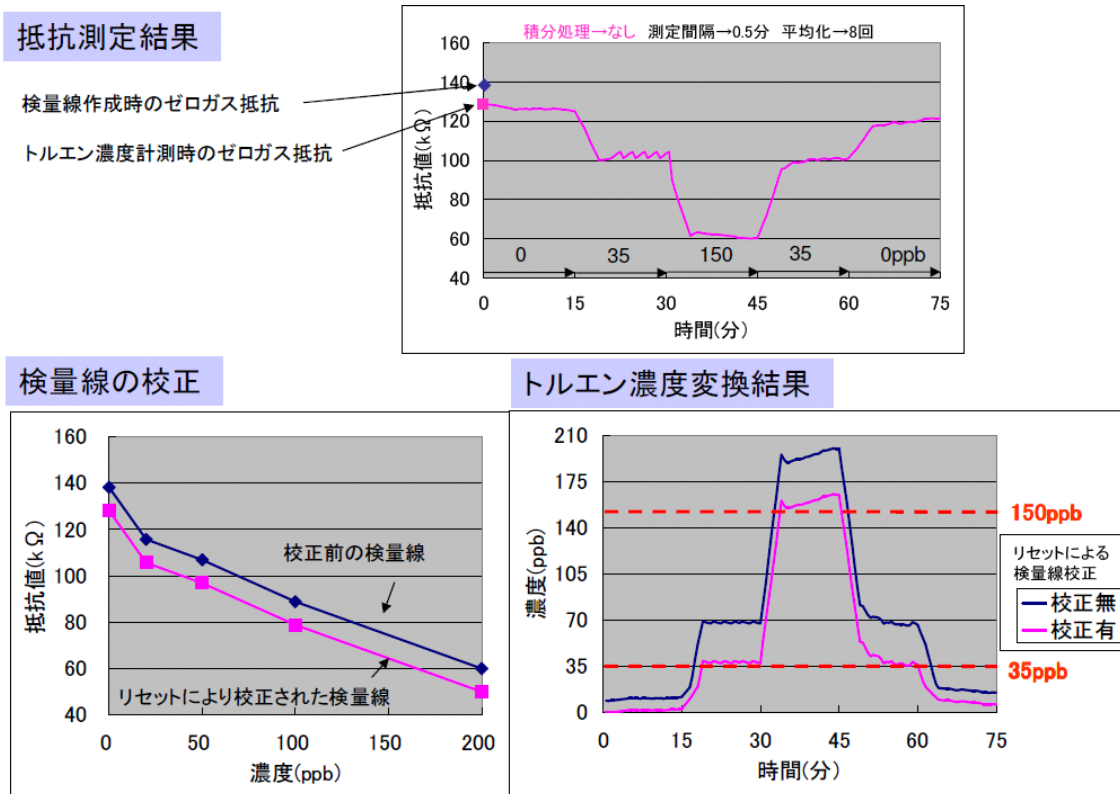


図 III-2-1-4-97 小型プロトタイプによるトルエン検量線の作成と活性炭フィルターの効果

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。

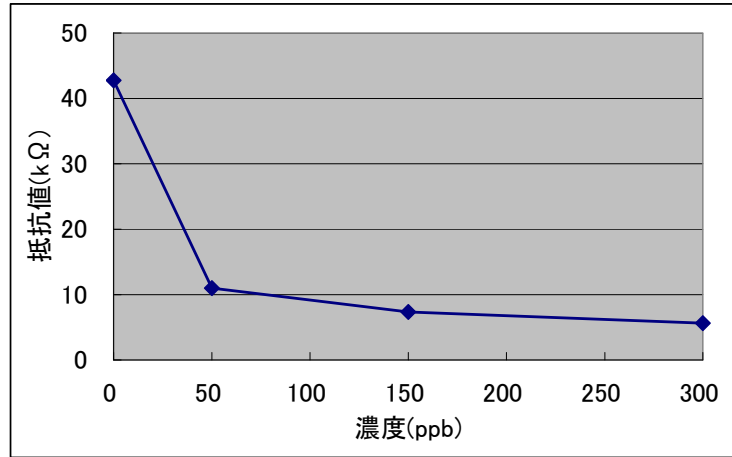


図Ⅲ-2-1-4-79 小型プロトタイプによるトルエン濃度計測結果

小型プロトタイプによるキシレン濃度測定

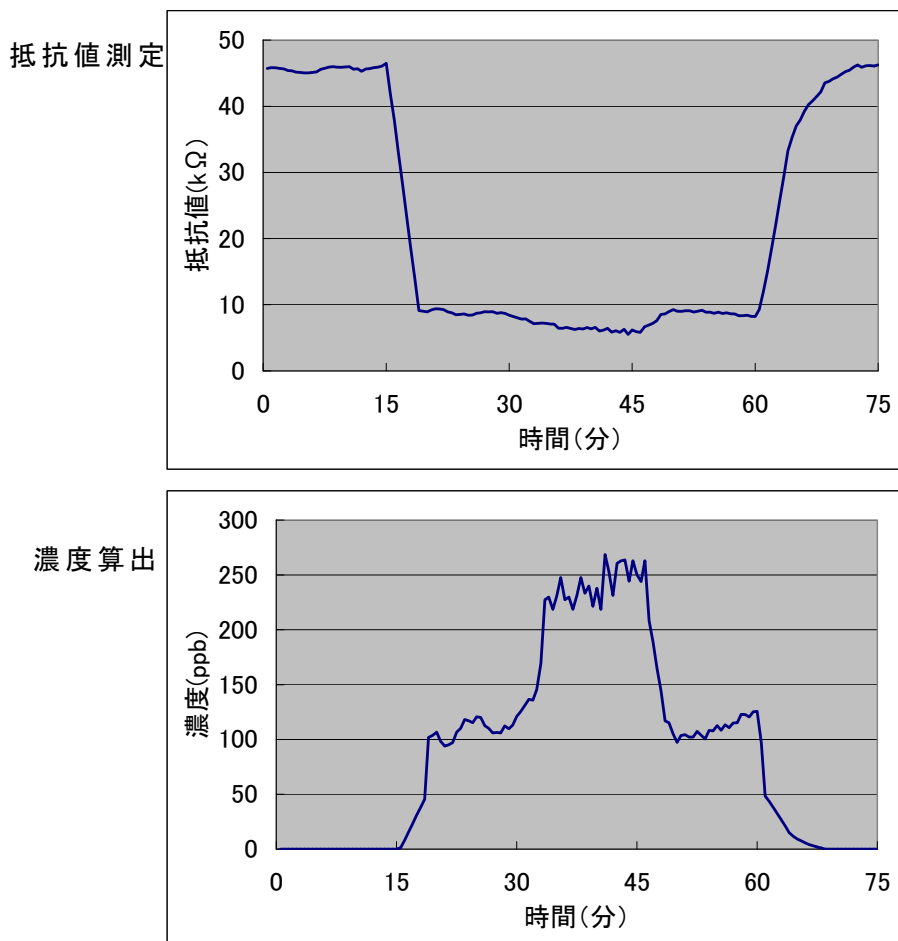
小型プロトタイプによるキシレン濃度測定を実施した。

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。