

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「先進的統合センシング技術」  
研究課題「多種類の危険・有害ガスに対する携帯  
型高感度ガスセンサシステム」

## 研究終了報告書

研究期間 平成18年10月～平成24年3月

研究代表者：山中 一司  
(東北大学未来科学技術共同研究センター 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

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

一方本研究グループは、弾性表面波 (surface acoustic wave ; SAW) を用いた材料の物性計測と非破壊検査の研究を行ってきたが、軸受球の非破壊検査法の研究において新しい波動現象である球 (ボール) の SAW の自然なコリメートビームを発見し、これに基づいてボール SAW センサを提案した。ボール SAW センサでは、SAW が球の大円に沿って細い平行ビームを自然に形成し、100 周以上も繰り返し周回するため、高周回数の波を選択的に検出してその遅延時間と振幅を測定すると、SAW の音速と減衰の変化を極めて高い精度で測定できる。この特長を活かして、燃料電池の安全性と効率運転に必要な水素ガスセンサを開発した結果、従来の SAW による水素ガスセンサの 100 倍の高感度化と、50 倍以上の高速化を達成できた。そこで、MEMS カラムで多種類のガスを分離し、ボール SAW センサで高感度に検出する携帯型ガスクロマトグラフを開発し、安全・安心な社会実現に貢献する。

本研究ではまずボールセミコンダクターグループと東北大グループが動作周波数の向上など、ボール SAW 素子の高度化を図った。また、凸版印刷グループが東北大と共同して、信号入力・処理方法の検討、回路モジュールの開発、低損失球の開発 (方位制御加工) を行なった。東北大グループは、全機関をリードし、この協力のもとに感応膜の開発、カラム開発、システム化を行い、ガス分離系とガスクロシステムの開発を行った。最後に山武グループは、実験室テストとフィールドテストによりボール SAW ガスクロシステムの評価を行なった。

本研究の結果、次節に挙げる3つの顕著な成果 (1) 結晶球における弾性表面波の蛇行ルートの発見、(2) センサを通過したガスを再利用する室温動作ガスクロの開発、およびこれに基づく (3) 公的指針の基準濃度以下の多種類ガスの高感度検出に成功した。これにより手のひらサイズの携帯型ガスクロの開発にめどを付け、その社会実装の可能性を検証できた。これらの成果は9件の新聞・テレビ報道、海外を含む13件の特許出願、応用物理分野で世界最高の学術誌などへの48件の原著論文発表、8件の招待・基調講演、および文部科学大臣表彰、山崎貞一賞、国際会議の最優秀論文賞受賞など8件の受賞に結実し、研究成果に基づくセンサ・回路の試作品供給も開始された。このため、本成果は、安全安心な社会の実現を目指す「先進的統合センシング領域」の目標実現に貢献できたと考える。

今後、従来の小型ガスクロでは達成できない高度なガス検知を可能にし、個人がポケットに収納して日常生活で使用し、計測データをセンサネットワークに発信する携帯型のガスクロ実現が期待できる。この技術が普及すれば、ユーザーの安全と安心を確保できると同時に、ユーザーからもたらされる環境情報を時間的・空間的に蓄積し解析することによって、地球環境における広範囲な問題の原因解明と対策に有用な知見を得ることができると期待される。

### (2) 顕著な成果

#### 1. 結晶球における弾性表面波の蛇行ルートの発見

概要: 結晶球を周回する弾性表面波が、等方体の大円ルートと異なり蛇行ルートを取ることを見出

し、このルート上に電極を形成した素子は乱れの無い周回波形が得られることを発見した。本発見は学界からも驚きを持って迎えられ、応用物理分野で世界最高の学術誌 Applied Physics Letters 誌に平成 23 年に掲載された。

### 2. センサを通過したガスを再利用する室温動作ガスクロの開発

概要: ボール SAW センサが室温でガスに影響を与えず検出することを利用して、カラムを直列および並列に切り替え、センサを通過したガスを再利用して多種類のガス分離検出する「ガス直進法」を考案し、カラム加熱が不要なボール SAW ガスクロマトグラフ(ガスクロ)を開発した。これは平成 21 年特許出願し、Sensor Device2010 最優秀論文賞を受賞した。

### 3. 公的指針の基準濃度以下の多種類ガスの高感度検出

概要: ボール SAW ガスクロを用いて、産業衛生学会指針における基準濃度以下の 10 種類の作業空間ガスを室温で実時間分離計測することに成功した。また、厚生労働省指針における基準濃度以下の 6 種類の居住空間ガスを、濃縮器を用いて分離計測できることを平成 23 年度フィールドテストで実証し、社会実装のめどを得た。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

#### [1] SAW 伝搬性能の向上

ボール SAW センサの高感度化に必要な SAW 伝搬性能の一層の向上のため、結晶球における SAW 伝搬経路の方位精度の向上を図る。まず結晶球を 2 本の真空吸引マニピュレータで受け渡して Z 軸を高精度に決定し、次にマニピュレータの回転により XY 面内の方位を変化させて、すだれ状電極の接近制御により SAW を発生し、多重周回した後に検出した SAW の振幅や周波数の値から XY 面内方位を計測する方位制御装置を整備する。ついで、方位制御装置を用いて、方位誤差のため生じる励起効率の低下と伝搬減衰を解消して最も周回数の多くなる電極位置を見出し、この位置に電極を作製する技術を開発する。方位計測精度として、Z 軸計測誤差 1 度以下、XY 面内方位誤差 3 度以下程度を目標とする。

H18 年度は東北大グループが結晶球における XY 面内方位計測法の開発を行い、H19 年度に方位加工装置を整備し、H20 年度に凸版およびボール社グループの協力を得て、方位制御加工を行うとともに精度の評価を行う。

#### [2] ボール SAW 素子の高度化

現在のボール SAW センサは 150MHz で動作しているが、さらに高感度化するため動作周波数を 400MHz まで向上する。このため、2 ミクロンのラインアンドスペースを球面上で実現でき、水晶の Z シリンダー経路で周波数 400MHz の SAW を送受信できるボール SAW 素子を作製できる球面露光装置を設計し、作製する。ついで、これを用いて 400MHz 帯域のボール SAW センサを試作し、信号振幅、周回数や Q 値を評価して製作条件を最適化する。

また、ボール SAW センサにおいて音速と減衰の周波数依存性の測定を 1 個の素子で行うため、基本波と高調波を同時に送受信できる高調波素子の設計と製作を行う。

H18 年度は 400MHz 素子露光装置の設計を行い、H19 年度に東北大と共同で露光機を製作し、H20 年度に東北大の協力を得て 400MHz 素子の設計及び試作プロセス開発を行う。H21 からは連続的に試作及びプロセス開発を行いながら H23 まで試作を続き素子特性向上を目指す。

さらに高調波素子の開発は、H18 年度に第 1 回目の素子設計を東北大と凸版印刷社の協力を得て行い、H19 年度に試作を行う。それから素子の問題点及び改善点などを探索し、H20 年度に再検討及び設計を行い、H21 年度から素子特性向上のための試作およびプロセス開発を進め特性改善を目指す。

### [3]超高精度小型回路モジュールおよび低損失結晶球の開発

ボール SAW センサの性能を十分に発揮する、高精度、小さな回路規模、及び異なる結晶球材料への適応性を有する高周波信号入力方法及び信号処理方法を開発する。また、結晶球の持つ温度依存性を補償する方法として、熱電対など独立した温度計測機構を利用する方法、複数の素子出力を比較する方法、及び異なる周波数を入力するときの周波数依存性を利用して補償する方法を用途毎に開発する。

さらに、①素子に入力する高周波バースト信号生成部分(シンセサイザ回路)、②100dB 以上のアイソレーションで素子からの出力信号を切り出すスイッチ及び整合回路、③ヘテロダイン検波処理と増幅部(検波増幅)、④位相と強度をデジタル上で算出し解析処理を行って SAW の伝搬状態の変化を計測する解析部からなる回路モジュールを開発する。このなかで、①及び④はデジタル回路であるため FPGA(Field programmable gate array)などを用いて試作・改良を行うことによって、LSI 化に必要な設計指針を確立する。また、アナログ信号を取り扱う②及び③の部分は、SAW の周回を阻害しない高アイソレーションスイッチの導入や、位相と強度の広いレンジでの計測が必要であり、この部分の小型化の達成が大きな課題である。そこで本研究では上記アナログ部分(②及び③)の LSI または小型モジュール化の技術を開発する。

結晶球を周回する SAW は、結晶球材料の材質や欠陥等によるエネルギー損失等により減衰するが、SAW の周波数が高くなるにつれてより強く結晶表面の状態の影響をうける。そこで、結晶球の表面状態の影響を、ボール SAW センサに加工する前の結晶球材料の状態で定量的に評価して、素子の特性に及ぼす結晶球材質の影響を実験的に検討し、低損失結晶球を開発する。

H18 年度は、凸版グループが東北大グループと共同で、信号入力方法について 400MHz 帯で分解能 5Hz 以上のシンセサイザ機能を持つ専用の信号発生用基板(400MHz ボール SAW 素子評価用回路基板)を導入して、入力信号の継続時間と周波数を変えた場合の測定精度への影響を検討する。また、信号処理方法について、複数の温度補償方法を比較検討する。さらに、400MHz 対応のアナログ信号処理用基板を作成し、LSI/モジュール作成の基礎的な条件と数値を検討する。次年度以降、LSI/モジュールの設計と試作および通信機構の開発を行い、総合評価を行ってボール SAW ガスクロの試作機に導入する。また低損失結晶球を開発し、3.3mm 球において 400MHz 帯域のボール SAW 素子を作製して表面状態を評価した後、ボール社グループに 400MHz 素子試作用の 1mm 球を提供する。

### [4]ガス分離系とガスクロシステムの開発

ボール SAW ガスクロの設計を行うため、卓上型のガスクロマトグラフを導入し、カラムを出たガスをボール SAW センサと TCD とで並列に検出することによって、キャリアガス種類・流量、カラム充填材や液相の物性、ボール SAW センサのパッケージ法、周波数などを変化させて2つの検出器の特性を比較する予備実験を行う。

次に、予備実験の知見に基づいてガス分離カラムを設計し、微細加工技術により試作して、ガス分離性能を評価する。また、ガスと SAW の相互作用を最大にするため、ボール SAW センサの幾何学的形状に最適化したガス流をもつセンサパッケージ、インピーダンス整合回路と温度制御機構を組み込んだ検出器モジュールを設計・製作する。さらにガスを高感度に検出するため、ボール SAW センサ表面に製膜する感応膜の探索と物性評価を行う。

なお、従来の SAW センサは伝搬距離が短いため減衰の高精度な計測はできなかったが、ボール SAW センサでは 100 周を超える高周回数波形を計測できる他に類を見ない特長のため、減衰も高精度に計測できる。そこで本研究ではこれに着目し、音速と減衰を併用することによって、従来は不可能だった分子の識別を可能にする方法を開発する。

H18 年度は、東北大グループが予備実験として、アルコール、水蒸気、水素、窒素などの影響による SAW の高周回数における遅延時間と振幅を計測し、音速と減衰の変化を評価する。また、レーザー顕微鏡を導入してボール SAW センサの表面状態を観察し、SAW 伝搬特性への影響を調査する。さらに、キャピラリーカラムの設計に用いられている Golay 方程式を用いて、MEMS カラムの設計と加工法の検討を行う。

ついで H19 年度～H21 年度に、凸版およびボール社グループの協力を得て、カラムを試作するとともに、ガス圧縮・駆動系を設計・試作し、感応膜の探索と物性評価を行って、フェーズ I の試作機を開発する。さらに H21 年度以降、カラムで分解されず 2 つのガスがクロマトラム上で重なった場合、混合ガスでの SAW 音速の値から総量を推定し、SAW 減衰の計測値から、混合比を推定するなど、新しい原理の計測法を開発し検証するとともに、3 個のカラムを並列および直列に用いる制御方式を確立し、センサをアレー化することにより多種類のガスを検知するフェーズ II の試作機を開発する。

#### [5]ボール SAW ガスクロシステムの評価

ボール SAW ガスクロシステムの評価を行うため、混合ガス供給装置を開発し、危険ガスの警報設備や除害装置を整備して、水素、水蒸気、メタノール、エタノールなどの燃料電池関連ガスや窒素、2酸化炭素、メタン、エタン、プロパンなど天然ガス関連ガスの検出実験をボール SAW ガスクロの試作機を用いて行う実験室テスト条件を検討し、テスト装置を開発する。次に、上記装置を用いて、水素、窒素、水蒸気、メタノール、エタノールなどのガスについてボール SAW ガスクロの試作機の実験室におけるテストを行って中間評価を行う。さらに、上記評価結果を踏まえて改良を行ったシステムについてフィールドテストの条件を検討し、水素、窒素、水蒸気、メタノール、エタノールなどを含む燃料電池関連ガスおよび天然ガス関連危険ガスなど 10 種類以上のガス検出のフィールドテストを行って最終評価を行い、多種類ガスのセンサ方式としてのボール SAW ガスクロの有用性を検証する。

#### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

##### 1. 研究課題の統合

§2(1)に記載した研究課題[1]から[5]において、「[1]SAW 伝搬性能の向上」は、H20 年度に方位制御加工を行う予定だったが、凸版印刷株式会社において方位制御装置を用いた蛇行ルートの発見が行われたため、「[3]超高精度小型回路モジュールおよび低損失結晶球の開発」において、低損失球の開発の項目で(方位制御加工)として研究を統合することとした。これを受けて、「§4 研究実施内容及び成果」では、「4. 2 超高精度小型回路モジュールおよび低損失結晶球の開発(凸版印刷グループ 東北大グループ)」で成果を統合して記載する。

また、「[2]ボール SAW 素子の高度化」は、H20 年度に主担当のボールセミコンダクター株式会社が研究を終了したため、東北大で継続して実施している。ただし、「§4 研究実施内容及び成果」では、「4. 1 ボール SAW 素子の高度化(ボールセミコンダクターグループ、東北大グループ)」として記載する。

##### 2. 東日本大震災被災による研究計画の修正

震災により研究棟が危険建物となり、「[4]ガス分離系とガスクロシステムの開発」のメタルカラムの評価に用いていた超音波映像装置のスキヤナも破壊されるなど、実験スペースと実験機器の半分を失った。そこで、限られた機器とスペースを交代で使うため、手のひらサイズのガスクロの開発に努力を集中し、濃縮機の開発を当面保留した。濃縮器は市販品もあり、山武グループが本研究で導入しているため、これを使用してフィールドテストを行うことにより、当初の研究目的の大筋を達成できた。ただし、居住空間を想定したフィールドテストの一部は、濃縮器が運搬できないため(株)山武社内に設置した実験室で行なった。

400MHz 素子の作製に対しては、露光機やスパッタ装置の部品が破損した。JST より支援いただく部品購入により、露光機の修復に着手しているが、早くても 9 月中かかる見込みであった。そのため、まず 400MHz 素子の完成に努力集中させるため、温度特性の補償に向けた高調波素子の作製を当面保留した。400MHz 素子に関しては、震災直前に試作した最初の素子の特性を報告する。なお温度特性の影響は、カラムと素子を断熱ケースに収納することで低減でき、本研究ではこれを利用することで研究目的は達成できた。

以上により、H23 実行計画を以下のように改訂した。

(改訂前)

システム開発ではセンサセル、インピーダンス整合回路、カラム、マニホールド等周辺部品の小型化や構成部品の一体化およびフィールドテストのための濃縮機を開発する。素子性能の向上に関しては、低減衰な 150MHz 素子を安定供給できるプロセスの確立および 400MHz 素子や高調波素子の作製を行う。

(改訂後) 下線部(濃縮機開発および高調波素子作製)の保留

システム開発ではセンサセル、インピーダンス整合回路、カラム、マニホールド等周辺部品の小型化や構成部品の一体化を図る。素子性能の向上に関しては、低減衰な 150MHz 素子を安定供給できるプロセスの確立および 400MHz 素子の作製を行う。

### § 3 研究実施体制

#### (1)「東北大」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山中 一司	東北大学未来科学技術 共同研究センター	教授	H18.10～H24.3
三原 毅	東北大学大学院工学研 究科	准教授	H18.10～H19.7
辻 俊宏	東北大学大学院工学研 究科	助教	H18.10～H24.3
小原 良和	東北大学大学院工学研 究科	助教	H20.5～H24.3
阿部 卓司	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H18.10～H19.3
井手 清志郎	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H18.10～H19.3
甲斐 智司	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H18.10～H19.3
岩田 尚也	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H18.10～H20.3
大手 一憲	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H18.10～H20.3
山本 撰	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H18.10～H20.3
佐久間 正典	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H19.4～H21.3
小針 健太郎	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H19.4～H21.3
富田 輝之	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H19.4～H21.3
山本 祐太郎	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H20.4～H21.3
遠藤 宏明	東北大学大学院工学研 究科	博士課程前期	H20.4～H21.3

新宅 洋平	東北大学大学院工学研究科	博士課程前期	H21.4～H22.3
永井 弘樹	東北大学大学院工学研究科	博士課程前期	H21.4～H22.3
橋本 真琴	東北大学大学院工学研究科	博士課程前期	H21.4～H22.3
岩谷 隆光	東北大学大学院工学研究科	博士課程前期	H22.4～H24.3
坂本 俊裕	東北大学大学院工学研究科	博士課程前期	H22.4～H24.3
堀之内 聡	東北大学大学院工学研究科	博士課程前期	H22.4～H24.3
赤尾慎吾	東北大学大学院工学研究科	博士課程後期	H18.10～H21.3
柳沢恭行	東北大学大学院工学研究科	博士課程後期	H21.4～H24.3
伊藤 修	東北大学未来科学技術共同研究センター	産学官連携研究員	H19.4～H24.3
山田 義信	東北大学未来科学技術共同研究センター	産学官連携研究員	H19.4～H23.3
大泉 透	東北大学未来科学技術共同研究センター	産学官連携研究員	H21.6～H24.3
安藤 みほ	東北大学大学院工学研究科	事務補佐員	H18.10～H20.8
長谷川 和枝	東北大学大学院工学研究科	事務補佐員	H20.9～H23.3
三戸 詩織	東北大学大学院工学研究科	事務補佐員	H22.4～H23.3
浜手 泉美	東北大学大学院工学研究科	事務補佐員	H23.3～H24.3

## ②研究項目

- ・SAW 伝搬性能の向上
- ・ガス分離系とガスクロスシステムの開発

### (2)「凸版印刷」グループ

#### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
中曾教尊	総合研究所次世代商品研究室	部長代理	H18.10～H24.3
大木恒郎	総合研究所次世代商品研究室	シニア研究員	H18.10～H24.3
野口和洋	総合研究所次世代商品研究所	シニア研究員	H18.10～H21.3
柳沢恭行	総合研究所次世代商品研究室	シニア研究員	H18.10～H24.3
赤尾慎吾	総合研究所次世代商品研究室	シニア研究員	H18.10～H24.3

高柳浩介	総合研究所次世代商品 研究室	研究員	H22.4～H24.3
------	-------------------	-----	-------------

②研究項目

- ・ 超高精度小型回路モジュールおよび低損失結晶球の開発

(3)「ボールセミコンダクター」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
竹田 宣生	ボールセミコンダクター	リーダー	H18.10～H21.3
沈 東演	ボールセミコンダクター	リーダー	H18.10～H20.4
本澤 光威	ボールセミコンダクター	研究員	H20.5～H21.3
Maxey Bryan	ボールセミコンダクター	研究員	H19.4～H21.3

②研究項目

- ・ ボール SAW 素子の高度化

(4)「山武」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
吹浦 健	技術開発本部	マネージャー	H18.10～H24.3
西野 義一	藤沢工場	係長	H20.4～H21.2
海老 裕介	藤沢工場	主任研究員	H20.4～H21.3
地下 久哉	技術開発本部	技師	H21.4～H24.3
奥畑 和子	技術開発本部	技師	H21.4～H24.3
矢野 樹史	技術開発本部	主任技師	H22.4～H24.3

②研究項目

- ・ ボール SAW ガスクロシステムの評価

## § 4 研究実施内容及び成果

### 4.1 ボール SAW 素子の高度化(ボールセミコンダクターグループ、東北大グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

SAW センサは、小型で簡単な構造で多様なガスや液体の検出が可能のため、米国、日本、ドイツなどで研究が進んでいる。図 4-1-1 (a)に示す従来の SAW センサでは、高周波パルスで励起された SAW がガス分子を吸収して弾性特性が変化した感応膜を通る際、振幅や位相が変化する性質を利用する。簡単な構造で低コストであるが、検出感度を考慮して触媒型や半導体型が採用される場合もあり、本格的な普及は進んでいない。図 4-1-1 (b)に示すボール SAW センサでは、SAW が自然なコリメートビームを形成して球の大円に沿った有限幅の円環状領域の中を伝わり、減衰せずに非常に多数回周回する。その結果、感応膜による SAW 伝搬特性の変化が周回ごとに積算されて、(a)よりも感度が向上される。

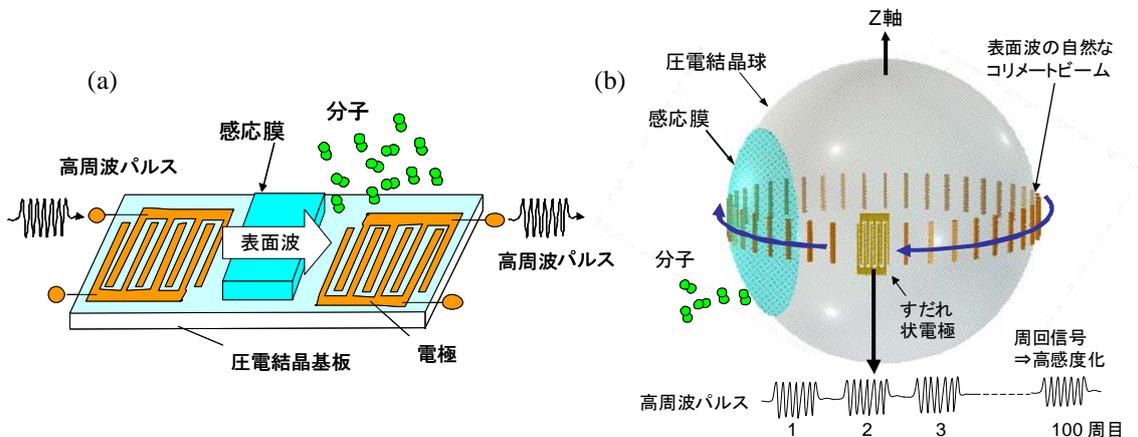


図 4-1-1 SAW センサの比較 (a)従来の SAW センサ (b)ボール SAW センサ

#### 4.1.1 400MHz 素子露光装置およびプロセスの開発

400MHz 素子を作製するためにはラインアンドスペース  $1.5\mu\text{m}$  の電極加工技術が必要である。本項目では感応膜作製時の取り扱いし易さを考慮して直径  $3.3\text{mm}$  のランガサイト (LGS; langasite) 球に素子を作製するためのプロセスの開発を行った。

まず圧電結晶球の Z 軸を決定するために H20 年度に考案したカンチレバーマニピュレータの動作原理を図 4-1-2 に示す。1 本のカンチレバーの振動モードを使い分けることで球の回転方向の制御を実現する。図 4-1-3 は試作したマニピュレータである。水晶や LGS は Z 軸に旋光性があるため、直線偏光を透過させてクロスニコルで観察すると干渉縞が観察される。マニピュレータにこの方法を組み合わせて z 軸を同定し、Z 軸シリンダーにシリンジ針を接着して次工程以降の加工を行った。次に H19-20 年度に作製したレジスト塗布装置によりフォトレジストをディップコートした後、図 4-1-4 に示すマスクレス光学エンジンを用いて H18-H20 年度に開発した球面露光機により電極パターンを露光した。露光後、現像した試料に、H20 年度に導入した球面スパッタリング成膜器によりアルミを成膜し、リフトオフ加工により図 4-1-5 のようなすだれ状電極 (IDT; interdigital transducer) を作製した。

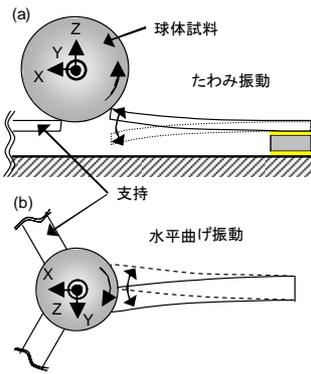


図 4-1-2 カンチレバーマニピュレータの原理 (a)たわみモード (b)水平曲げモード

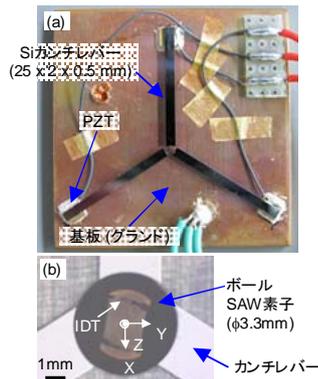


図 4-1-3 カンチレバーマニピュレータ (a)写真 (b)ボール SAW 素子の観察への適用

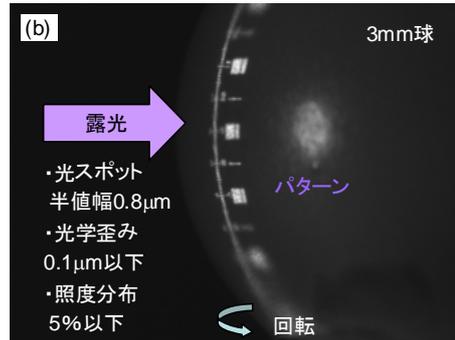
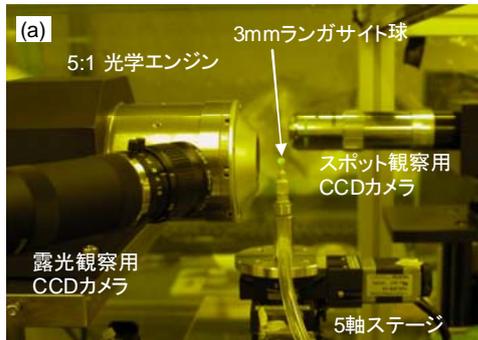


図 4-1-4 球面露光機 (a)光学系 (b)露光パターン

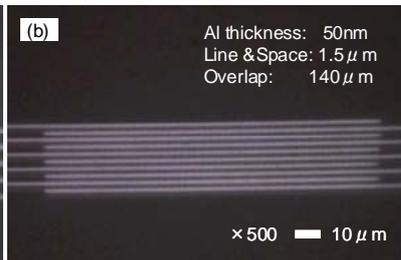
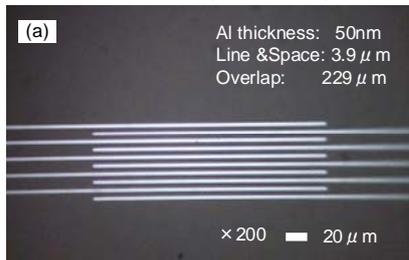


図 4-1-5 3.3mm ランガサイト球に作製した Al すだれ状電極 (IDT) (a) 150MHz 用 (b) 400MHz 用

#### 4. 1. 2 400MHz 素子の試作および素子特性の向上

アルミ電極の素子は従来のクロム電極の素子よりも電極の音響インピーダンスが小さいために SAW の散乱も少なく素子の特性改善が見込まれる。H21-H22 年度に試作した 150MHz アルミ電極 LGS ボール SAW 素子をインパルス励振して得た多重周回波形を図 4-1-6 に示す。(a)は多重周回波形の周回特性図である。電極位置の方位制御加工をしない 150MHz 素子の中で最も低減衰 (33dB/m) であり、Q 値に換算すると 54,000 だった。これは従来の平面型 SAW 素子の最高記録と比較しても同等以上である。(b)は 50 周目の周回波形、(c)はそのパワースペクトルを現す。電極散乱による寄生波の重畳がほとんど見られず素子特性の向上が達成された。

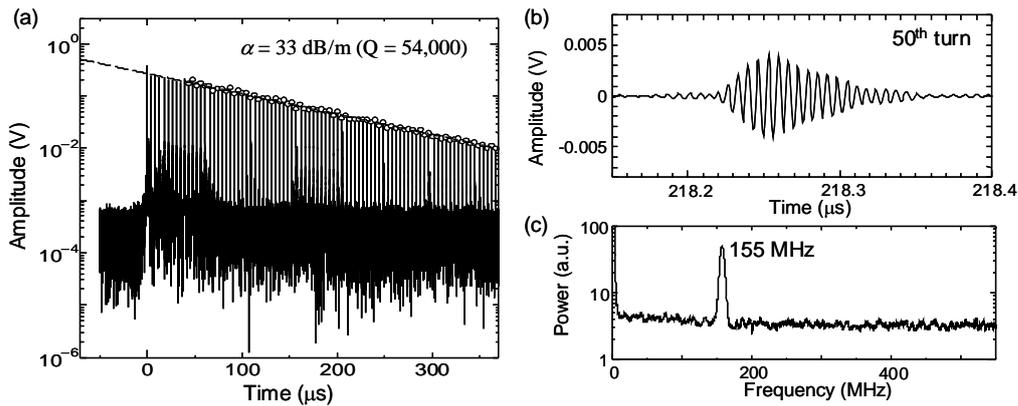


図 4-1-6 150MHz アルミ電極 LGS ボール SAW 素子の励振波形 (a) 多重周回波形の周回特性図 (b) 50 周目の周回波形 (c) (b) のパワースペクトル

更に 150MHz 素子の作製プロセスを拡張することで図 4-1-7 に示すように 400MHz 素子の作製に初めて成功した。150MHz 素子よりも励振効率が低いのは、励振装置の周波数帯域およびインピーダンス不整合によると考えられる。

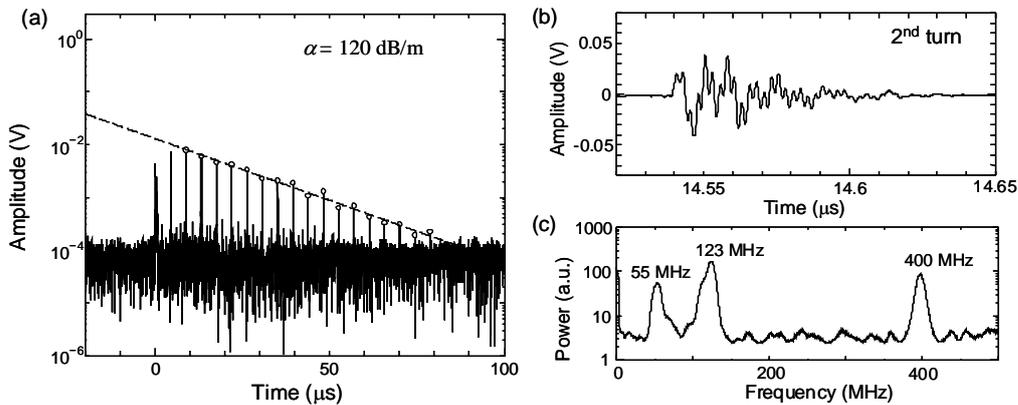


図 4-1-7 400MHz アルミ電極 LGS ボール SAW 素子の励振波形 (a) 多重周回波形 (b) 2 周目の周回波形 (c) (b) のパワースペクトル

## (2)研究成果の今後期待される効果

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

## 4.2 超高精度小型回路モジュールおよび低損失結晶球の開発(凸版印刷グループ 東北大グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

本研究課題においては、ボール SAW センサの性能を十分に発揮し、携帯可能で小型高性能のガスクロを実現してセンサネットワークを実現するために必要な回路モジュールと、低損失な結晶球ならびにそれを用いたボール SAW デバイスの研究を行った。

#### 4.2.1 信号入力・処理方法の検討

SAW の正確な位相計測と強度減衰を用いた計測が可能なメリットを生かす為に、励起用信号としてバースト信号を使用する方法を採用した。また、手のひらに載るガスクロシステム実現の為に、回路モジュールをディスクリート基板を用いて開発を行うか、LSI 化が必要かどうか研究効率の視点から見直しを行った。その結果、①幾つかの課題を解決できれば LSI 化をしなくとも小型化できる見処がたったこと、②使用する結晶球の電気機械結合定数の違いに柔軟に対応できる必要があること、③FPGA とクアドラチャ検波方式を採用すればディスクリート基板を使用する開発のほうが信号解析部分の改良に柔軟に対応できること、④ボール SAW デバイスの駆動周波数を研究の進展に合わせて柔軟に変更できる必要があること、⑤100dB 以上のアイソレーションを持つスイッチ部と整合回路及び検波部について LSI 試作と SIP 方式はアイソレーション確保が容易でないことが明らかになったことから、ディスクリート基板を使用して回路モジュールの開発を行うことを決定した。

なお、H21 年度には、可変位相参照信号による位相検波方式とインパルス信号励起型励起方法に従って回路モジュールを製作し、さらなる低消費電力小型化を果たす事に成功しており次章で説明を行う。

#### 4.2.2 回路モジュール開発

H19 年度に開発を開始した携帯型デジタルクアドラチャ検波方式回路モジュール(m-DQD)のブロックダイアグラムを示す(図 4-2-1)。図 4-2-2 に、従来器と開発品の概観を示す。小型省電力化のために基準信号源を OCXO から TCXO に変更を行った。この変更は長時間の特に位相計測精度の悪化をもたらす可能性があったが、ガスクロ計測が 20 分間以下の計測であることとクロマトグラムの精度に影響が無いことを確認して行った。SAW の減衰率(強度変化)の計測方法については、高精度な強度データを得る回路方式を実験的に検討し、位相算出に使用していたクアドラチャ検波の値から求める方法を採用した。強度計測回路を省くことで検波信号の SN 比がアップし、小型化だけでなく低消費電力化と高精度化に大きく寄与した。

位相計測についてそのばらつきを評価した結果、従来器と同程度の SN 比を得る為に必要な時間は、平均化処理が減ることから実質 25 分の 1 にまで短縮され、ガス計測の高速化だけでなく温度変化に対してより高精度に追従できることが判った。

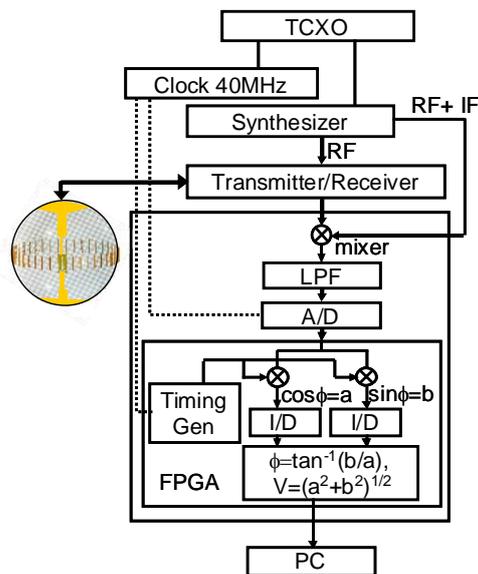


図 4-2-1 m-DQD のブロックダイアグラム

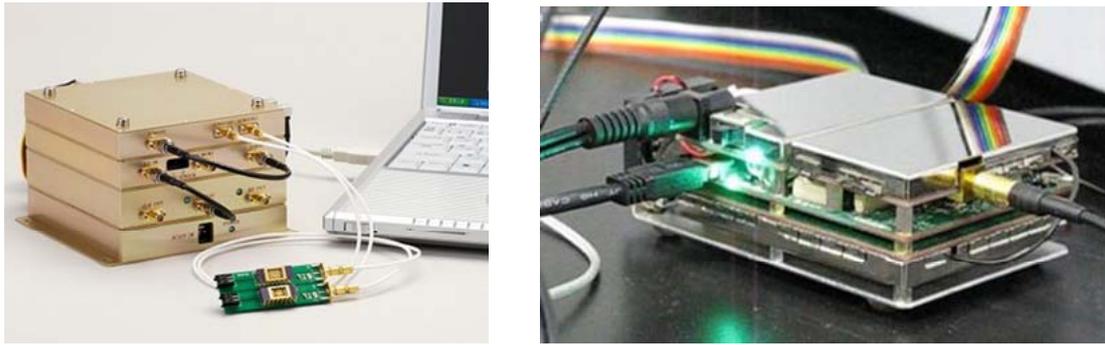


図 4-2-2 従来型回路の概観と開発した m-DQD の概観

- ・ 高調波素子を用いた計測への対応

携帯用途で使用する為には、環境変化に対しても安定して計測できる必要がある。その中で測定結果に大きく影響を与える温度の補償方法について、異なる周波数で駆動計測することで、ボール SAW センサ表面の分子付着や感応膜変化のみを独立に計測する高調波素子用の回路モジュールの製作を行った。周波数が 80~240MHz の高調波素子用のモジュール基板と整合器を備えており、実際に 3.3mm φ 水晶球 (80~240MHz) のボール SAW デバイスを製作して温度変化への応答評価を行った。高温の大気を直接あてる事で 35℃加熱 (1℃/秒) するときの出力応答を計測した。この昇温過程において、位相は周波数に比例した変化を示し、0.5sec の計測間隔では有意な応答速度の違いは観測されなかった。SAW は周波数に逆比例した深さにエネルギー分布 (80MHz で 40 μm、240MHz で 13 μm 程度) を持って伝搬するが、この時間領域での熱伝導速度は問題にならないことを示唆する結果が得られた。

多チャンネル用 m-DQD を用いて 2 つのボール SAW デバイスの一方を温度補償用素子として使用する方法と、高調波素子を用いた温度補償方法との比較では、10℃の温度変化の過程で何れも 13ppm 程度の差が観測された。実際のガスクロ計測では温度変動は小さく緩やかであるために計測精度への影響はかなり抑制されると判断したが、実際の計測への影響は実用化段階で詳しく評価する予定である。

以上のように、高調波素子及び高調波素子用の回路モジュールを実現出来たことから、周波数応答によりガス計測を行う (超音波スペクトロスコピー) 技術の基盤を整えた。

#### 4.2.3 信号生成処理及び通信制御機構の開発

H20 年度に回路モジュール (m-DQD) を完成して東北大学とのガスクロシステムの研究に投入する一方、さらなる低消費電力化と小型化を目指して新たな信号生成処理機構に基づいた回路の研究を開始した。PC の USB 電力 2.5W で動作する事と、手のひらに載るガスクロシステムに組み込める事を目標とした。H21 年度から新しい 2 方式について実際の試作に着手して 2.5W 動作と名刺サイズ化に成功した。

また、複数のボール SAW デバイ스에多種類の感応膜を形成してガス検知できるガスクロシステムの実現は本研究の大きな目標であった。多チャンネル化に向けて計測時間の短縮が必要であったが、外部制御システムとの制御プロセスを解析する中で、回路モジュールと制御システムで行う演算の分担の最適化を行った。

- ・ 可変位相参照信号による位相検波方式

H20 年度から固定周波数化を前提としてさらなる小型低消費電力の回路モジュールについて検討を行った。その結果、固定周波数で動作する可変位相参照信号による位相検波方式を採用した。所定の時刻の信号位相を常時 0 位相とするように投入信号の搬送波の位相を回帰制御し、制御量の積分から位相計測を行う方法である。シンセサイザ回路の小規模化に加え高速な AD 変換デバイスを使用しないことによって、小型低消費電力化に目処が立ったことから、H21 年度にはその試作に着手した (図 4-2-3)。

製作した駆動周波数 152MHz の回路モジュールは、回路規模 1/3 及び消費電力 3W を達成した。一方、位相計測精度について m-DQD と比較実験を行った結果、精度は 1/2 であった。強度と位相の計測を行いながらも、回路規模の大幅な小型化と低消費電力化を達成することが出来た。

#### ・インパルス信号励起方式

H22 年度には、信号生成回路にインパルス信号を用いる方法を検討し、①SAW の励起信号をインパルス信号とすることによる SAW 励起回路の極小化、②ログアンプを用いた直接検波方式に基づいた強度計測に絞る事による解析回路の大幅な小規模化、③整合条件可変型の整合回路の導入による SAW エネルギーの消費抑制機能を持つ回路を試作した。

インパルス信号源には昇圧回路及びコンデンサを使用する方法を採用した。ボール SAW デバイスを駆動する信号周波数を、若干の回路定数の変更で可能にするメリットを有し、400MHz 応答の素子にも対応可能にする。ボール SAW デバイスから出力される信号はバンドパスフィルタの変更によって周波数制御を行い、バンド幅にわたり積分された応答を計測する回路である。

完成した回路モジュールの消費電力は 2.5W 以下を達成し、PC の USB 電源によって駆動させることに成功した。

#### 4.2.4 回路試作総合評価

本研究で開発した回路モジュールは全て、東北大学で行っているガスクロ計測に使用してボール SAW デバイスの性能を十分引き出せることを確認している。

m-DQD については、ガスクロマトグラム計測において 0.006ppm の位相変化の検出を実証した。H22 年には多チャンネルで複雑な制御を必要とするガス直進法によるガスクロマトグラフ計測に適用して、その機能と実用性を示す事に成功している。H23 年からは、山武グループの研究環境において、多種類の有機成分を高感度に計測することが求められる VOC 計測に使用して成功させている。本回路モジュールは高い精度で位相と強度の両情報を用いてガス分析を行う広範な用途に展開できることを示した。

可変位相参照信号による位相検波方式とインパルス信号励起方式について、消費電力がそれぞれ 3W 及び 2.5W であり、その発熱は m-DQD に比較して大きく低減された。回路モジュールの発熱はカラムやボール SAW デバイスの温度変化につながりその特性を不安定化することから、その抑制はガスクロシステムの小型化に大きく貢献できた。

#### 4.2.5 低損失ボール SAW デバイスの開発

ボール SAW デバイスの性能は、結晶球上を SAW が伝搬する際の減衰率を低くすることで向上

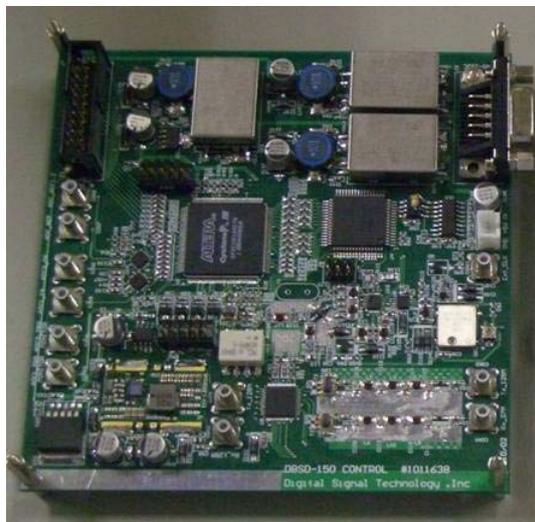


図 4-2-3 可変位相参照信号による位相検波方式用基板

する。本研究項目においては、材料となる結晶球の評価方法から開発を行った。すだれ状電極を結晶球表面に接近することで、SAWを非接触で励起して減衰を計測する方法を開発したが、この研究過程で水晶球のZ軸シリンダー経路(最大外周円)から、約2deg変移した位置にIDTを形成することで、より安定な出力が得られることを発見したことから、その後の年度においてXYZの3軸方位を制御した方位制御素子の製作と特性の研究を継続して行った。

H22年度から、方位制御素子研究の成果を踏まえ、さらに高性能化のための研究を行った。SAWを一方向に励起することを目指した一方向性IDTの試作を行ってボールSAWデバイスの性能の変化を観察した。励起され SAWのQ値はこれまでで最大値となり、今後の研究により更なる性能向上の可能性を示した。

・材質及び加工精度の素子性能への影響評価

本研究以前においては、結晶球を評価する術としては実際に素子を製作する他に無く、また結晶材料のグレードやプロセスの影響についても全く知見が無いことから産業化の大きな障害になっていた。

まず、直径1mmφの水晶球についてタリロンド73P(愛知県産業技術研究所)(図4-2-4)を用いて形状評価を行った。計測結果の例を図4-2-5に示す。水晶材料はIaグレードとSAWグレードの2水準、研磨精度の異なる2種類の方法で製作して評価を行った。

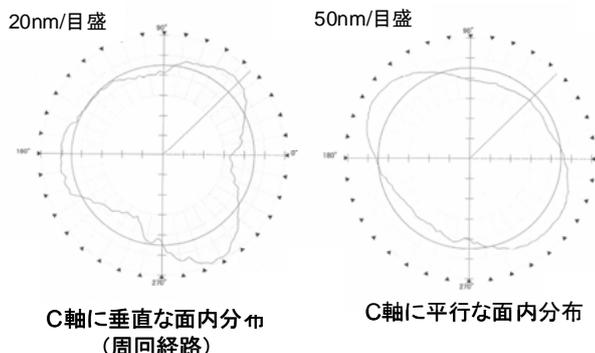


図4-2-4 タリロンド73P(愛知産業技術研究所) 図4-2-5 1mmφ水晶球の歪みの計測例

水晶の結晶系(三方晶系)に従う加工歪みが観測された。安価なSAWグレード品を材料とするとともに、大量生産に適した高精度加工プロセスを用いて水晶球の製作を行う場合、C軸に垂直な面内の半径方向の歪みは約25nmであり、C軸に平行な面内では約60nmの値を得ることが出来た。

結晶球のまま SAWの伝搬特性を評価する方法として、結晶球とは別の基板上に形成したすだれ状電極(IDT)を接近させてSAWを励起観測する方法(図4-2-6)を開発した。この研究の結果、現在のところ結晶材料及び加工精度を原因とする有意な伝搬特性についての違いは認められていない。

ボールSAWデバイスに加工する前の段階で結晶球の品質を確認する非常に有効なシステムとして本研究の遂行に大きく貢献した。

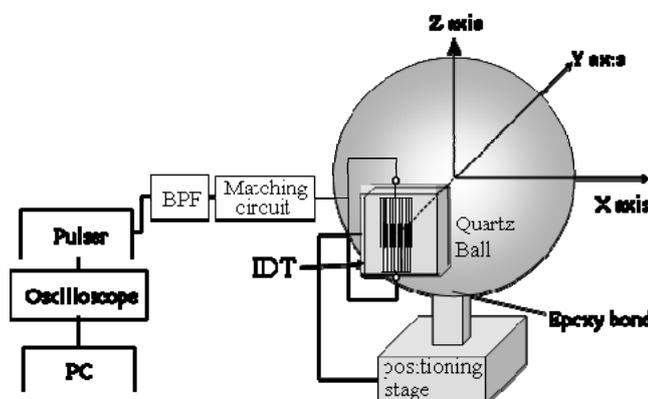


図4-2-6 結晶球評価システム

・ IDTの最適形成位置の発見

H19 年度に行った結晶球評価システムによる SAW の観測研究の過程で、従来の経路からずれた位置で安定な SAW 出力が得られることを発見した。この現象のより詳しい説明の為に、10mm φ の水晶球表面に沿う凹面基板に 45MHz でコリメート条件を満たす IDT を形成して励起される SAW 信号の観察を行った (図 4-2-7)。

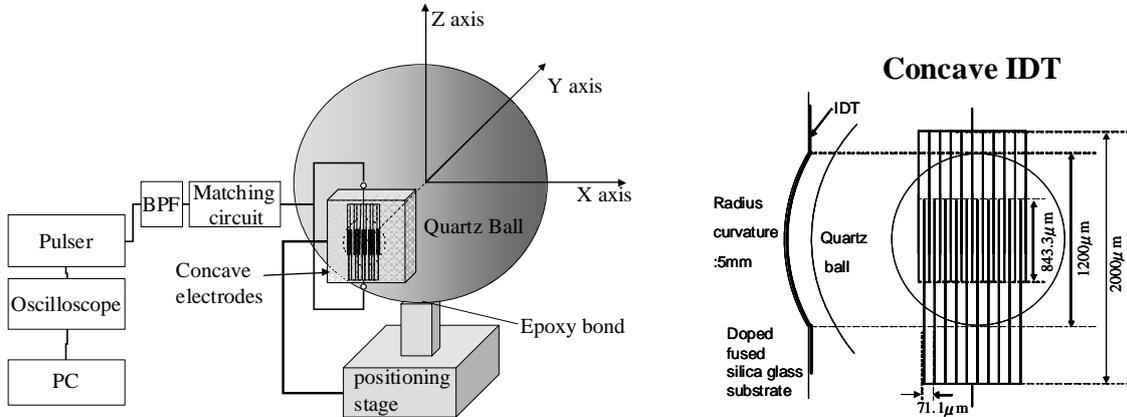
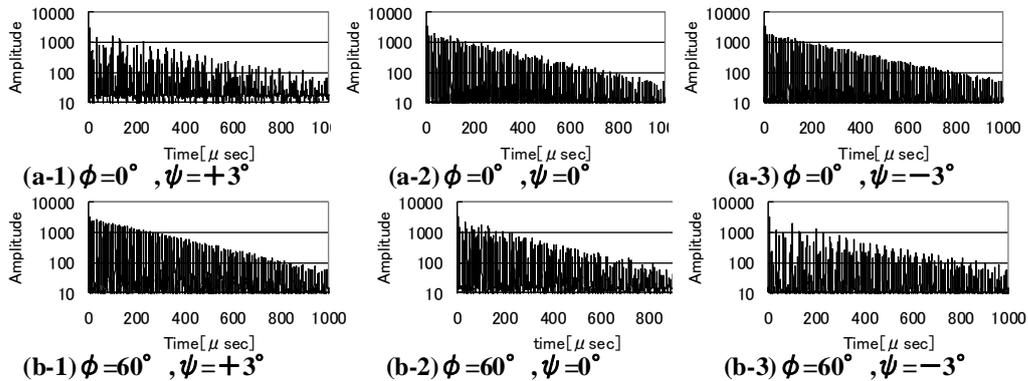


図 4-2-7 IDT の位置による SAW 出力測定実験(左)、凹面に形成した IDT の形状(右)。

水晶の Z 軸を地軸とし、赤道方向の位置  $\phi$  及び緯度方向の位置  $\psi$  を変えたときの SAW 信号の変化を図 4-2-8 に示す。従来考えられてきた水晶の Z 軸で定義される Z 軸シリンダー経路から変移した位置で安定した SAW 信号が得られることが明らかとなった。

### SAW waveform up to 100 turns, obtained by the quadrature detection



Latitude  $\psi$  where the exponential attenuation of SAW observed was depending on Z-axis cylinder position  $\phi$

図 4-2-8 赤道 (Z 軸シリンダー経路) 周辺に IDT を位置するときの SAW 出力の特性変化

本発見は、ボール SAW デバイスの性能向上に直結する結果であるとともに、従来の製作プロセスでは性能が安定せず収率を下げてきた原因を明らかにして解決した。

#### ・方位制御素子の製作

H20 年度には結晶球の 3 つの結晶軸 (XYZ) 方位も考慮して IDT を形成する方位制御素子のプロセスの開発を行った。本研究ではサブトラクト法に基づいたフォトリソプロセスによって IDT を結晶球上に形成する。平面型フォトマスクを使用するために結晶球表面とフォトマスク間に距離が生じることによる露光精度の悪化は、露光機に高精度インテグレーターレンズ及びコリメーターレンズを搭載することでラインアンドスペース 1.5  $\mu\text{m}$  の性能を確保した。

- ① 結晶球の Z 軸を求めて Cr/Au 膜を蒸着

クロスニコルに配置された偏光板の間に結晶球を配置して光を透過させた際に、Z 軸が視線に平行な時に結晶球の輪郭中心に同心円状のパターンが観察できる事を利用して行う

- ② 結晶球のホルダー固定
- ③ 専用の露光ステージを用いて XY 結晶軸方位の測定  
結晶球の表面に IDT 電極を接近させてインパルス応答を計測する。結晶方位に従って励起する SAW の周波数が変わることを利用して XY 方位を求める
- ④ フォトリソ用レジスト塗布
- ⑤ 露光ステージに設置して露光
- ⑥ 現像
- ⑦ エッチング及びレジスト薄膜

本プロセスを用いて方位制御した 3.3mm φ 水晶のボール SAW デバイスを製作した。これまでで最大の SAW 励起出力と安定した周回信号強度を確認するだけでなく、周波数変化に対しても安定した応答を示すことが確認できた。

・方位制御素子における SAW 蛇行現象の確認と特性評価

H21 年度には、方位制御素子を周回する SAW の伝搬状態について観察した(図 4-2-9(a))。検出用 IDT を接近させて観測した周回信号の強度を図 4-2-9(b)に示す。結晶球表面を周回する SAW を検出用 IDT で計測した結果を図 4-2-10 に示す。IDT は  $\phi = 0\text{deg}$  に位置している。

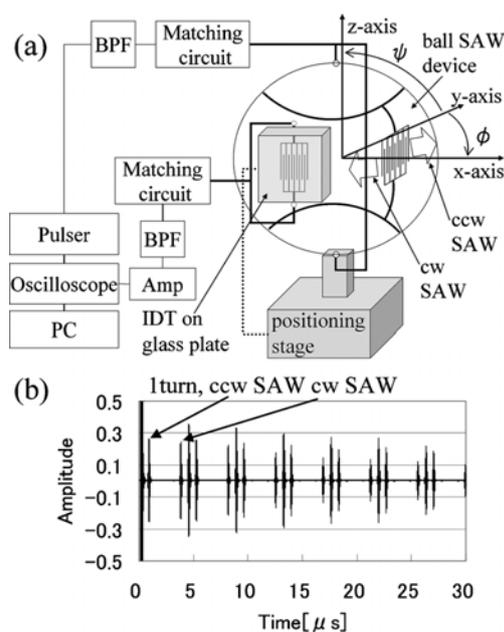


図 4-2-9 方位制御素子の SAW 伝搬状態計測システム(a)、及び検出波形(b)

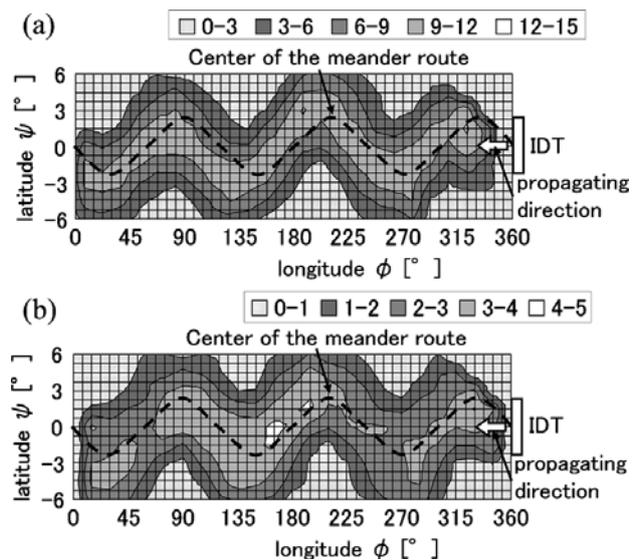


図 4-2-10 方位制御素子の周回経路にわたる SAW 伝搬の分布。2 周目(a)、及び 15 周目(b)。

SAW が従来考えられてきたように直線的な Z 軸シリンダー経路に沿って周回するのではなく、蛇行しながら周回しており、さらに、周回を重ねても同じ蛇行経路を安定して周回していることが本研究によって明らかになった(図 4-2-11)。

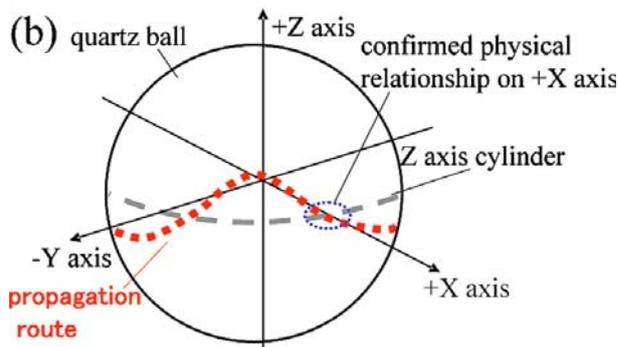


図 4-2-11 蛇行して周回する SAW の伝搬模式図

H23 年度にはさらに、結晶球の材料として電気機械結合定数の大きいニオブ酸リチウムやタンタル酸リチウムを用いたボール SAW デバイスの試作に成功した。これらの結晶は、大きな温度依存性（約 80ppm/°C）を持つことから採用は困難とできてきた材料であるが、強度値のみでも高感度でガスクロ計測可能なことが明らかになったことから製作を行った。出力が大きく、回路の更なる低消費電力化や高感度化への貢献が期待される。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、ガスクロシステム用の回路モジュールをその方式から検討し、実際にガスクロシステムに接続することでその実用性を確認した。

本研究で開発した方位制御素子とそれを駆動して解析する回路モジュールは、既にデジタル信号による指示にもとづいた使用が可能になっていることから、ガスクロマトグラフの検出部として実用化が可能である。素子出力の強度と位相を計測できるだけでなく周波数依存性の計測が可能になったことは、音波物性学分野の知見を介して性能の質的な飛躍をガスクロマトグラフィー計測に与えると考えている。

また、開発した回路モジュールは、アナログ回路とデジタル回路を組み合わせたハイブリッド IC として量産化すれば、飛躍的な低コスト小型化が可能であり、家庭でのガス分析技術応用製品の展開に道を拓く。安全安心、高齢化など、特に目に見えないガスの監視ツールとして本技術が求められる分野は広い。

結晶球の表面を弾性表面波 (SAW) が蛇行しながら伝搬する現象を発見した研究成果は、弾性学分野に驚きをもって受け止められた。本研究では主に、水晶とランガサイト結晶球を中心に組み組んだが、本研究で開発した手法をそのまま他の対称性を持つ圧電性結晶に展開することで同様の高性能化が見込まれる。

産業化におけるメリットは大きく、本研究で性能向上だけでなく素子製作プロセスの最大の収率課題が解決することで、初めて社会実装可能なデバイスになったと言える。結晶の対称性がもたらす SAW 蛇行の現象について理論的に未解明な部分が多いが、研究が進むに伴い、本現象が弾性学のみならず、光デバイス分野の研究にも大きな影響を与えることを確信している。

#### 4.3 ガス分離系とガスクロシステムの開発(東北大グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

東北大や共同研究企業が有する微細加工技術を駆使して、ガスサンプラー、濃縮器、カラムを作製し、ボール SAW センサと組み合わせて携帯型ガスクロマトグラフ (GC; gas chromatograph) システム (ボール SAW ガスクロ)を開発した。ボール SAW ガスクロの概念を図 4-3-1 に示す。

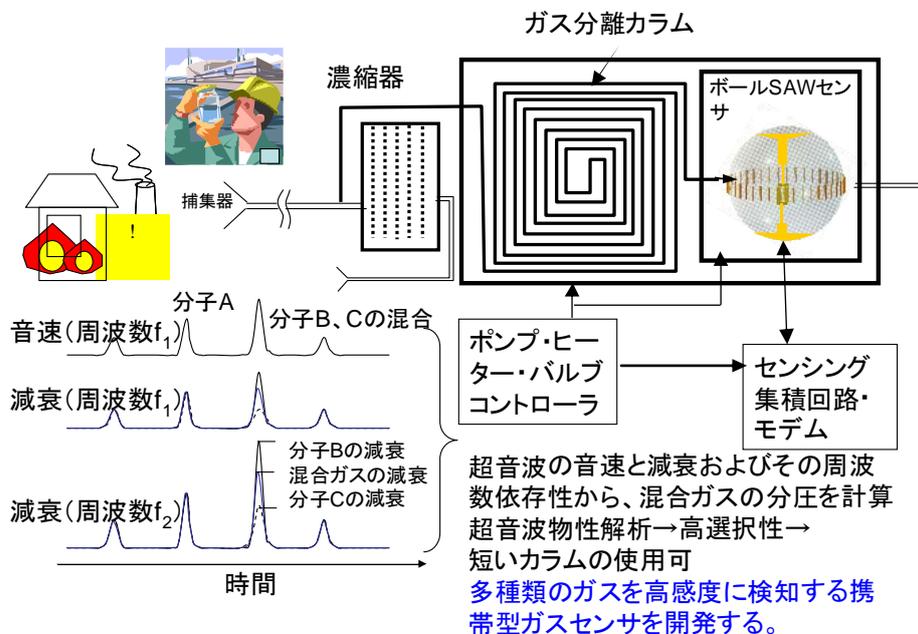


図 4-3-1 ボール SAW ガスクロの概念

分析試料はガスサンプラーもしくは吸着剤を用いる濃縮器の加熱脱着を利用してガス分離カラムに注入される。時間的に分離された各成分はボール SAW センサに吸着して質量負荷や粘弾性減衰に起因した位相(遅延時間)と強度(振幅)の変化をもたらす。尚、吸着しないガスであってもボール SAW センサでは漏洩減衰による振幅変化が計測される。これらを保持時間の関数として記録してクロマトグラムを得る。

##### 4.3.1 感応膜の開発

ボール SAW センサの感応膜を評価するためには、低濃度の有機ガスを再現性良く生成してセンサ応答を評価する必要がある。そこで図 4-3-2 のように卓上型ガスクロマトグラフにボール SAW センサを組み込んで測定を行った。ここでカラムには市販のオープンチューブカラム、パackedカラムだけでなく次節で述べる開発段階に応じた MEMS カラムを用いた。また参照用記録として熱伝導度検出器(TCD; thermal conductivity detector)や水素炎イオン化検出器(FID; flame ionization detector)でも同時に測定を行った。

ボール SAW ガスクロの主な分析対象は炭化水素や極性・無極性の揮発性有機化合物(VOC; volatile organic compounds)であるため、これらを吸収しやすい有機感応膜が必要である。H18-H20 年度までエレクトロスプレー法による成膜を検討したが低減衰で高感度な感応膜は得られなかった。そこでH20年度から従来の平面 SAW センサで最も一般的なスピコートによる成膜をボール SAW センサに適用する方法を開発した。従来のスピコートをボール SAW センサにそのまま適用すると図 4-3-3 (a) に示すように SAW 伝搬経路上で感応膜溶液が突発的に脱離するために膜厚が厚くて不均一になり易かった(従来法)。そこで(b)のように回転軸外にボール SAW センサを吸着させて成膜する軸外スピコート法を開発した(軸外法)。この方法では SAW 伝搬経路に強い

せん断力が働くため薄くて均一な成膜が可能になる。

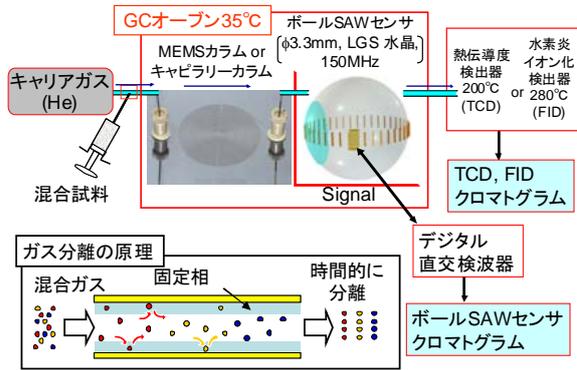


図 4-3-2 実験装置

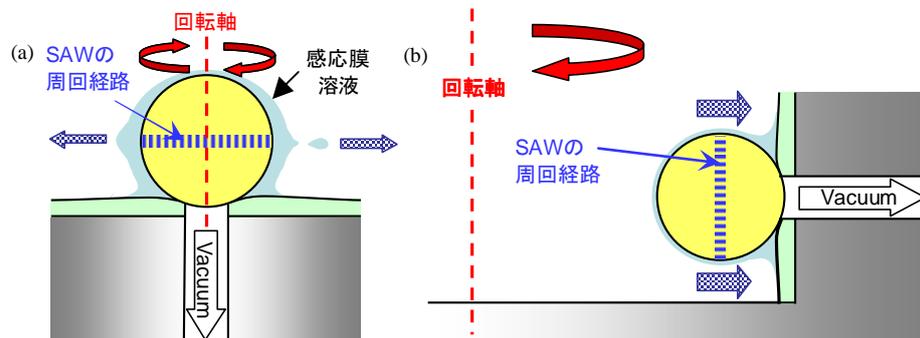


図 4-3-3 有機感応膜の成膜法(a)従来のスピコート(従来法)(b)軸外スピコート(軸外法)

感応膜材料として図 4-3-4 のような物質を用いた。(a)ポリイソプレン(PIP; polyisoprene)と(b)ポリジメチルシロキサン(PDMS; polydimethylsiloxane)は無極性 VOC に(c)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(Siponate)は極性 VOC に高感度である。

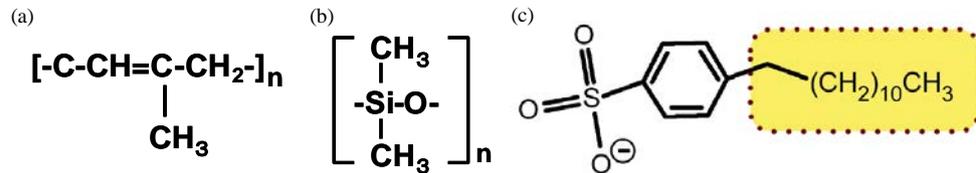


図 4-3-4 有機感応膜材料 (a)ポリイソプレン(PIP) (b)ポリジメチルシロキサン(PDMS) (c)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(Siponate)

1%PIP ベンゼン溶液を用いて 3.3mmLGS 球に成膜した結果を図 4-3-5 に示す。(a)従来法では 5000rpm で成膜したにもかかわらず伝搬経路における遠心加速度は 46G であり膜厚は約 100nm だったが、軸外法では 3000rpm でも 69G が得られ膜厚は約 20nm だった。この成膜条件で作製したセンサの多重周回波形を図 4-3-6 に示す。従来法で成膜したセンサは感応膜による減衰係数の増加が約 800dB/m と著しかったが、軸外法では 37dB/m と小さく有用性が実証された。

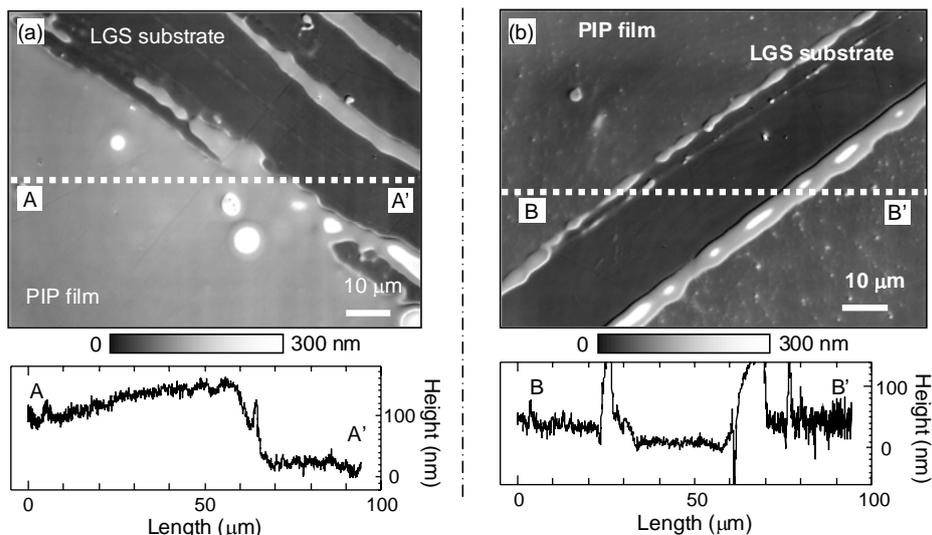


図 4-3-5 PIP の成膜結果 (a) 従来法 (b) 軸外法

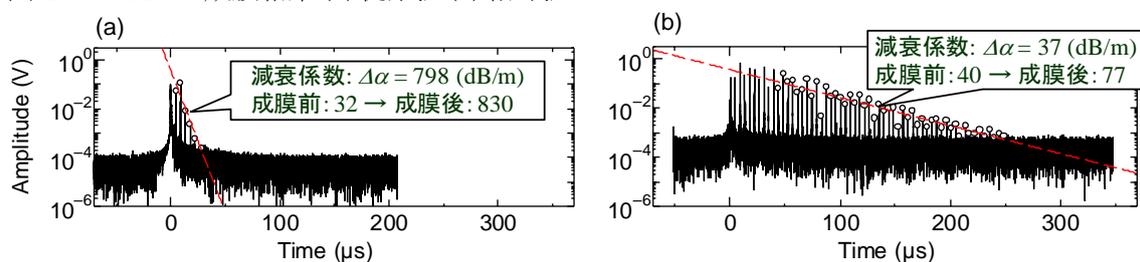


図 4-3-6 PIP を成膜したセンサの多重周回波形 (a) 従来法 (b) 軸外法

軸外法により多重周回を利用可能な有機感応膜作製に目処が得られたため、図 4-3-2 の実験装置により性能を評価した。無極性 VOC に対する例として、ペンタンからノナンまでの炭化水素混合物を 35°C においてオープンチューブ (OT; open tube) シリコン MEMS カラム (固定相: 5% フェニル-95% PDMS) で分離して PDMS 感応膜のボール SAW センサで測定した結果を図 4-3-7 に示す。上段と中段は 66 周目で測定したボール SAW センサの遅延時間変化および振幅変化に基づいたクロマトグラムである。室温 (35°C) において各成分が明瞭に分離して測定された。各ピークに理想気体の状態方程式を適用して計算したガス濃度を記す。下段は 200°C で測定した TCD のクロマトグラムである。卓上型ガスクロに一般的な TCD は分子量が大きくなるほど感度が低下するのに対して、ボール SAW センサの感度は向上した。このように分子量の大きいガスを室温で高感度に測定できることはボール SAW センサの利点である。各クロマトグラムのベースラインの RMS 値からノイズを算出してノナンに対する S/N を比較すると、ボール SAW センサの遅延時間応答の S/N は TCD よりも約 9 倍高かった。

極性 VOC に対する例として、ブタノール、ペンタノール、DMMP (dimethyl methylphosphonate; メチルホスホン酸ジメチル) の混合物を 35°C において先述の OT シリコン MEMS カラムで分離して Siponate 感応膜のボール SAW センサで測定した結果を図 4-3-8 に示す。DMMP はガスセンサの分野においてサリンのような神経ガスの模擬物質として用いられている。上段は 40 周目の遅延時間変化 (35°C)、下段は TCD (200°C) のクロマトグラムである。ボール SAW センサでは TCD でほとんど検出できないピーク濃度 4.2 ppm の DMMP を S/N=620 で測定することができ、S/N=2 における検出限界 10 ppb を達成した。

センサでは感度だけでなく濃度に対する応答の線形性が重要である。PIP 感応膜のボール SAW センサで測定した遅延時間応答 (25 周目) の濃度依存性を図 4-3-9 に示す。シンボルは測定結果、斜めの実線は比例関係を表す。無極性の炭化水素だけでなく極性の強い DMMP に対しても応答の線形性が示された。同様の線形性は PDMS や Siponate 感応膜のセンサでも確認された。

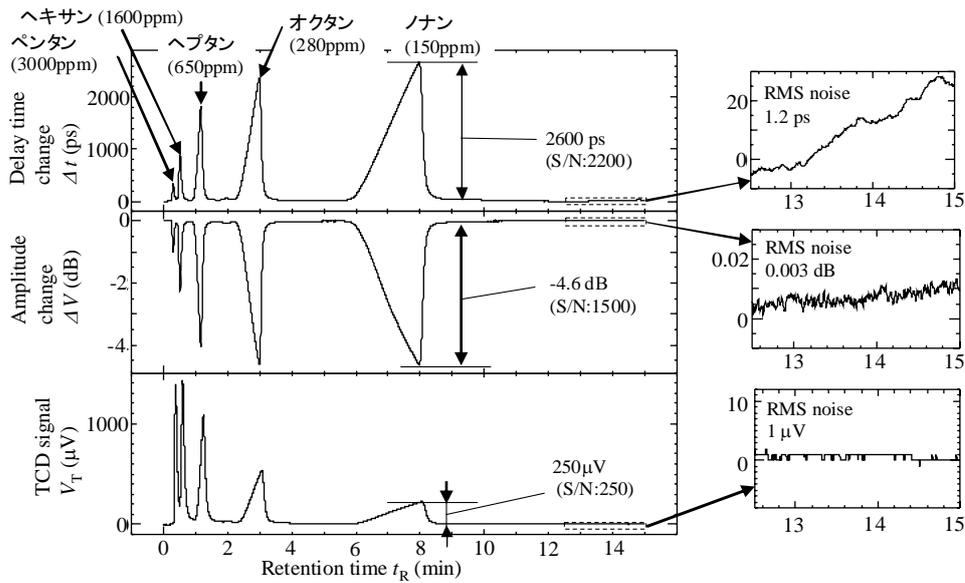


図 4-3-7 PDMS 感応膜のセンサによる炭化水素のクロマトグラム

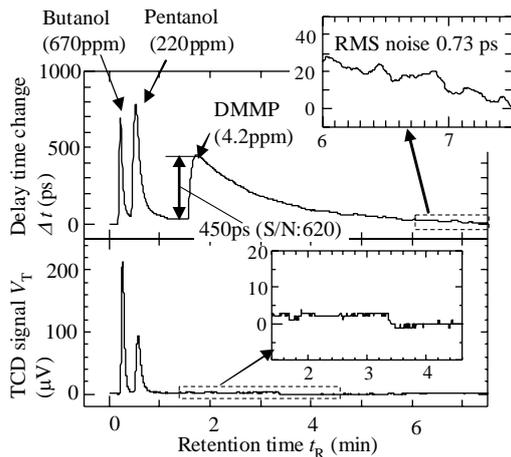


図 4-3-8 Siponate 感応膜のセンサによる極性 VOC の測定 (40 周目)

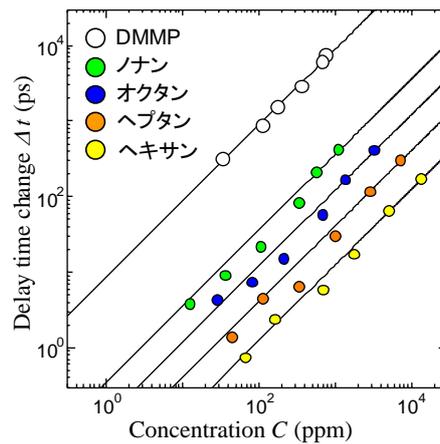


図 4-3-9 遅延時間応答のガス濃度依存性 (PIP 感応膜のセンサ, 25 周目)

更にボール SAW センサへの極性 VOC 用の感応膜を探索する過程で、H22 年度に紫外線 (UV; ultraviolet) 照射した圧電結晶基板が極性 VOC の検出に有用なことを見出した。UV 照射の典型的効果を表す模式図を図 4-3-10 に示す。低圧水銀ランプに含まれる 2 種類の UV は活性酸素を生成し、基板表面に強固に付着した有機汚染物質は二酸化炭素や水蒸気として除去される。

UV 照射により水晶や LGS が親水化することは知られているが、その表面の極性 VOC に対する吸着特性の違いは研究されていない。本研究では図 4-3-11 に示す実験によりその違いをはじめて明らかにした。ブタノールはにおい物質として参照される極性 VOC である。(c) は UV で親水化した水晶基板をブタノールに浸漬後にスピン乾燥して水の接触角を測定した結果である。接触角は  $\theta = 0^\circ$  だった。一方、UV で親水化した LGS 基板では同様の実験を行うと  $\theta = 19^\circ$  となった。従って LGS は水晶よりもブタノールを強く吸着することが見出された。

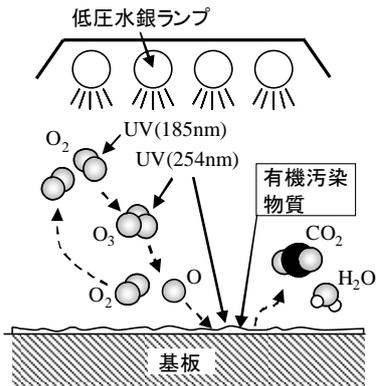


図 4-3-10 UV 照射の典型的効果

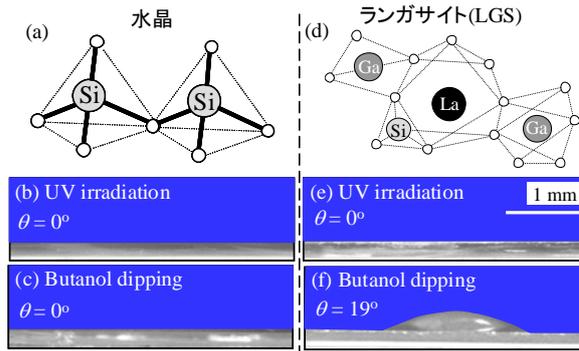
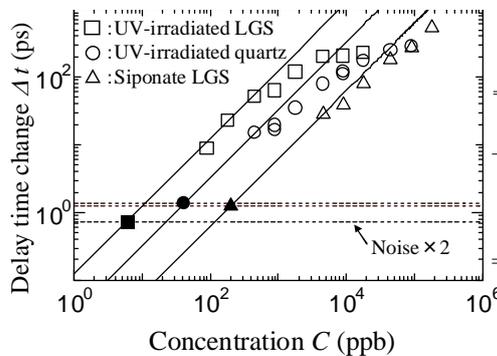


図 4-3-11 UV 照射した水晶とランガサイト表面の極性 VOC の吸着性の違い

このような吸着性がボール SAW センサに利用できれば感応膜による SAW の減衰を除去できるため高感度化に理想的である。そこで未成膜の水晶と LGS 製センサを UV 照射してブタノールの測定を試みた結果 UV 照射 LGS センサは極性 VOC を高感度に検出できることが示された。

ブタノールの測定に関して、遅延時間応答の濃度依存性をプロットした結果を図 4-3-12 に示す。ここで従来技術との比較のため軸外法で成膜した Siponate 感応膜のセンサの結果もプロットした。シンボルは測定結果、斜めの実線は最も高感度な応答を与える測定結果を通る比例関係を表す。UV 照射した水晶および LGS センサでは濃度の増加により応答量が飽和する挙動が見られたが、低濃度では高感度だった。一方、Siponate センサは低濃度で UV 照射 LGS センサよりも 1 桁以上低感度だったが、濃度が増加しても応答量が飽和しなかった。各センサについて S/N=2 における検出限界を評価すると、UV 照射 LGS センサでは 5.8ppb であり ppb オーダーの極性 VOC の検出に有用なことが示された。



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

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

図 4-3-12 遅延時間応答のブタノール濃度依存性と検出限界

#### 4. 3. 2 カラム開発

ボール SAW ガスクロには混合ガスの各成分を時間分離するためのカラムが必要である。カラムの原理を図 4-3-13 に示す。(a)は吸着性の低いガスの分離に用いるパックドカラムの模式図である。保持力の強い固定相粒子が充填されている。多流路拡散となるため理論段数は低い。水素やメタン等も分離できる。(b)は様々な VOC の高分解能な分離に用いられるオープンチューブ (OT; open tube) カラムの模式図である。既存のカラムは図 4-3-14 に示すように数 100cm<sup>3</sup> の空間が必要な大型の部品であるため、本項目では電気機械微小システム (MEMS; microelectromechanical systems) の加工技術を利用したカラムの小型化を行った。既に技術が成熟したシリコン MEMS 技術を用いた OT シリコン MEMS カラムは多数報告

されており、当グループでも H18-20 年度にかけてボール SAW ガスクロに適した OT シリコン MEMS カラムを開発した。また高い固定相充填圧が必要なパックドカラムのシリコン MEMS 化の報告はなく、H20 年度に加圧ジャケットを考案して適用することで初めて実現した。しかし脆性材料を用いるシリコン MEMS カラムは可搬型システムに必要な堅牢性と高価な製作コストに問題があった。

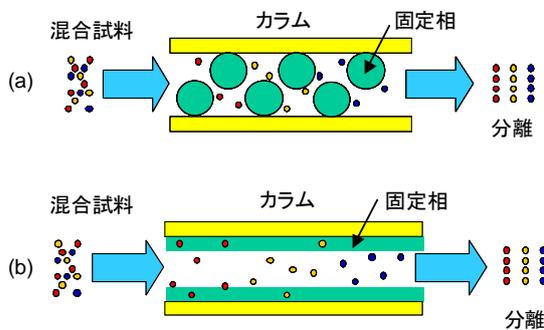


図 4-3-13 ガス分離カラムの原理

(a)パックドカラム (b)オープンチューブ (OT) カラム

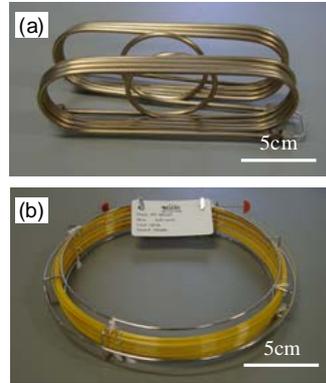


図 4-3-14 市販のカラム

(a)パックドカラム (b)OT カラム

そこでこれらの問題を解決するために H21-23 年度にステンレス板の拡散接合を用いるメタル MEMS カラムを開発した。作製方法を図 4-3-15 に示す。まず (a) エッチングによりステンレス板に半円状断面の溝を形成する。次にこれを (b) のように 2 枚重ねて拡散接合することにより (楕) 円形断面の流路を作製する。ここで金属ではアライメントのずれや接合界面を光学観察できないため (c) の超音波映像装置により評価して正しく接合されたカラムを選別する。最後にパックドカラムでは固定相粒子を充填する。また OT カラムでは固定相の均一な塗布に必要な不活性化処理を行い、その後に固定相を塗布する。

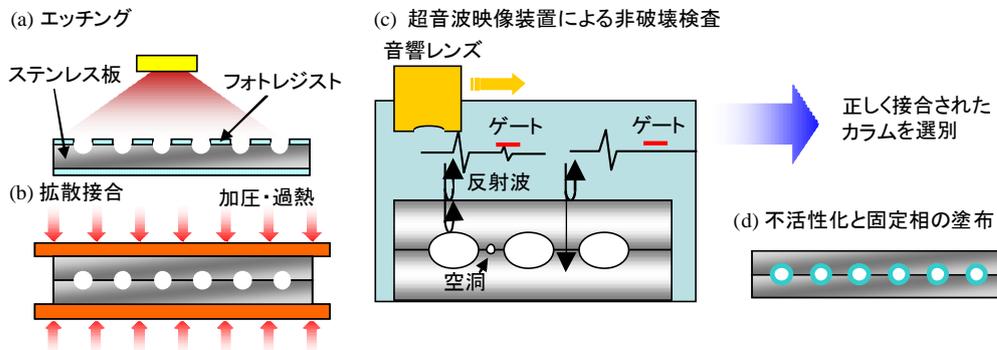


図 4-3-15 メタル MEMS カラムの作製法

超音波映像装置による流路の評価例を図 4-3-16 に示す。(a) は作製したカラムの写真である。(b) は接合界面に焦点を合わせて測定した 180MHz の超音波映像である。流路のない部分において接合界面にはボイドを表すスポットが多数見られた。(c) は流路の一部を拡大した結果である。流路の中心に対して左右で映像が異なった原因を調べるために 1-3 の場所に対応して (d) のように反射エコーを測定した。その結果、場所 3 では界面において明瞭な反射波が発生していたため接合不良が予想された。そこで (e) のように断面観察を行うと反射波はアライメントの調整不良に起因していたことが分かった。

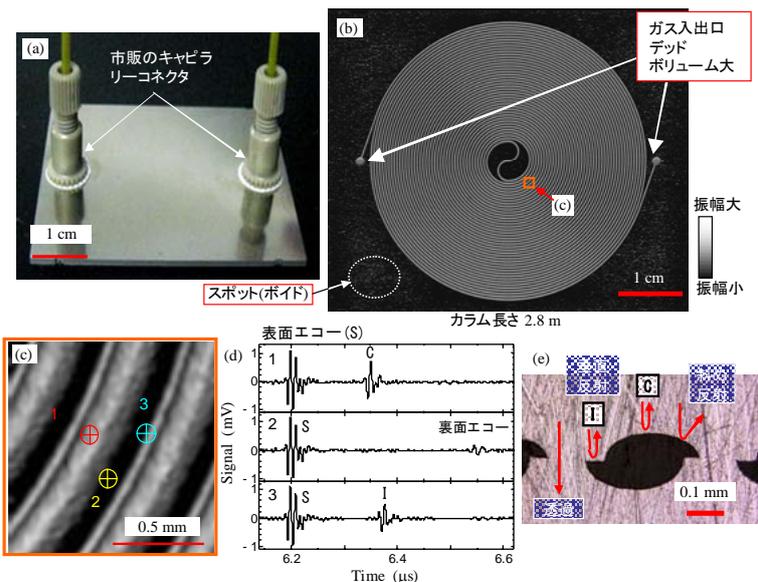


図 4-3-16 超音波映像装置によるメタル MEMS カラム(#1)の評価 (a)写真 (b)超音波映像 (180MHz, 接合界面に焦点) (c)流路の拡大像 (d)反射エコーによる評価 (e)断面観察

このような超音波映像の測定により正しく接合された流路を選別した結果を図 4-3-17 に示す。従来のガス入出口を板と垂直に作製する設計ではデッドボリュームが大きかったため、水平方向からのステンレス管の銀ロウ付けにより低減を図った。このカラムではアライメントの不整合は見られなかったが、流路の断面を観察すると (c) のように 2 つの円が部分的に合体したような形状をしていた。従って、今後エッチングの条件を最適化することにより円形断面も作製可能であることが示された。

メタル MEMS カラムを卓上型ガスクロの TCD により評価した結果を図 4-3-18 に示す。(a) はスチレンジビニルベンゼン (SDB; styrene divinylbenzene) 高分子ポリマーを充填したパックドカラムにより等モル混合した天然ガス成分を分離した結果である。窒素とメタンの分離は固定相の充填条件を最適化することで改善できると考えられる。(b) は 5%フェニル-95%ポリジメチルシロキサン固定相を塗布した OT カラム (メタル MEMS カラム#1) により等モル混合したペンタン、ヘキサン、ヘプタンを分離した結果である。このように世界で初めて堅牢なメタル MEMS カラムを開発できた。

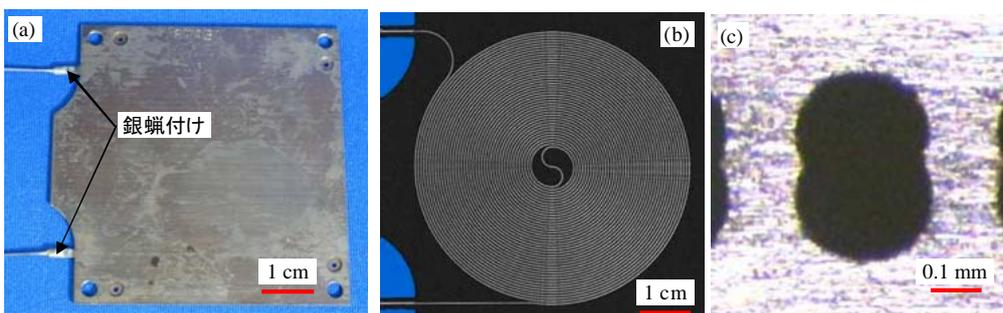


図 4-3-17 低デッドボリュームメタル MEMS カラム (#2) (a)写真 (b)超音波映像 (150MHz, 接合界面の焦点) (c)断面観察

カラムの性能は理論段相当高さ (HETP; height equivalent theoretical plate) により評価され、HETP が小さい程分離性能が高い。メタル MEMS カラム#1 とメタル MEMS カラム#2 (図 4-3-17、流路の設計と固定相は#1 と同じ) を用いて FID でオクタンのピークを測定し、HETP を算出してキャリアガス流量依存性をプロットした結果を図 4-3-19 に示す。最適流量における HETP はデッドボリュームの低減した#2 において半分以下に改善された。

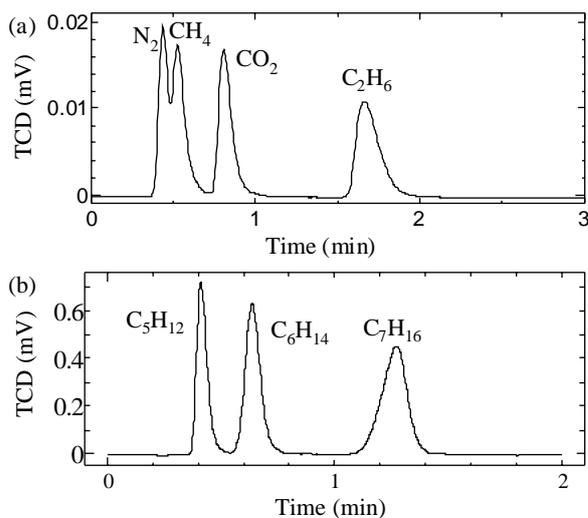


図 4-3-18 メタル MEMS カラムによる混合ガスの分離 (a)パッキドカラム (b)OT カラム

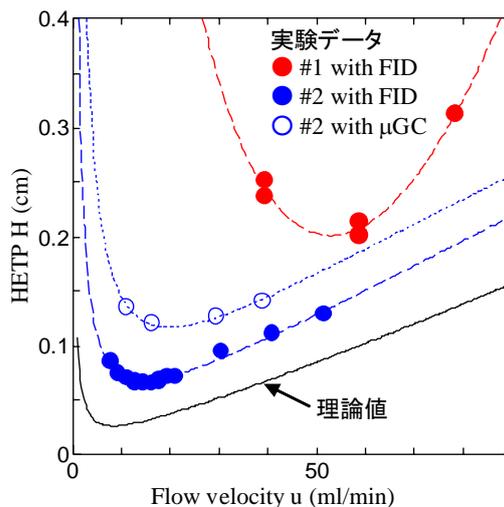


図 4-3-19 理論段相当高さ (HETP) の評価

### 4. 3. 3 システム化

前節までに述べた感応膜を備えたボール SAW センサと MEMS カラムに、インピーダンス整合回路、小型電磁バルブ、温度測定回路、試作した自動ガスサンプラー等の周辺部品を試作して組み合わせ可搬型ガスクロシステム(portable gas chromatograph ; PGC)を開発した。

分析試料の成分の分子量に大きな差がある場合にはカラムの固定相への溶解度が大きく異なるために保持時間も大きく異なる。このため分子量の大きい(重い)成分の分析に有用な保持力の小さいカラムを用いると軽い成分を分離できず、逆に分子量の小さい(軽い)成分の分析に有用な保持力の大きいカラムを用いると重い成分の保持時間が長くなる。通常は昇温測定によりこの問題を回避するが、昇温測定は電力消費が大きいため PGC には適さない。また室温でも動作可能な解決策として保持力の異なるカラムをスイッチングして分析を行うバックフラッシュ法も実用化されているが、複数回のインジェクションが必要なことや制御のためのバルブ数が多い問題がある。

そこで低分子量と高分子量の混合ガスを室温で効率的に分離する手法として、図 4-3-20 に示すガス直進(forward flush; FF)法を考案した。

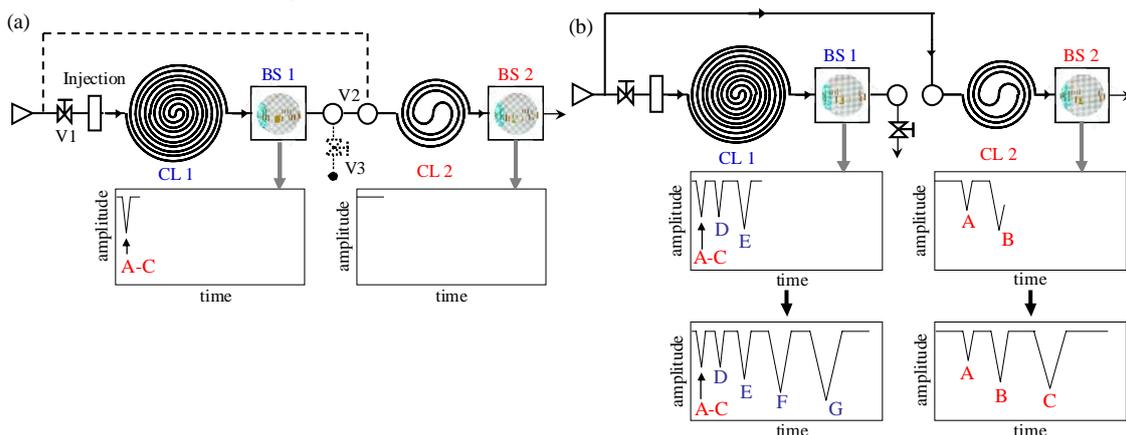


図 4-3-20 ガス直進法の原理 (a)直列接続 (b)並列接続

本法ではガス分離カラムとボール SAW センサのユニットを複数用いる。CL1、CL2 はカラム、BS1、BS2 はボール SAW センサを表す。まず(a)のように直列接続された状態(前段:CL1 とBS1,後段:CL2とBS2)で試料を注入する。そしてBS1 の出力を観測して、CL1 で分離できない低分子量の

ガスが CL2 に注入された時点で(b)のように並列接続に切り替える。このため一度の試料注入でガス種に応じて適切なカラムとセンサの組み合わせを選択して分析できるので、室温における分析でも測定時間の短縮を図ることができる。尚、バルブ V2、V3 をマニュアル制御することにより、このような**ガス直進モード**の測定に加えて、CL1とBS1のみで分析する**シングルモード**、CL1で分離されたガスをCL2で更に詳細に分離する**直列モード**の測定も行うことができる。

また、ガス濃度のモニタリングおよび注入量の再現性の改善を目的として、図 4-3-21 のようにバルブ制御によりサンプルループで自動的にガスを注入する**ガスサンプラー**を開発した。ガス直進モードとガスサンプラーを実装した PGC を図 4-3-22 に示す。現状ではメンテナンスに必要な空間が十分に取られているため、今後更なる小型化が可能である。

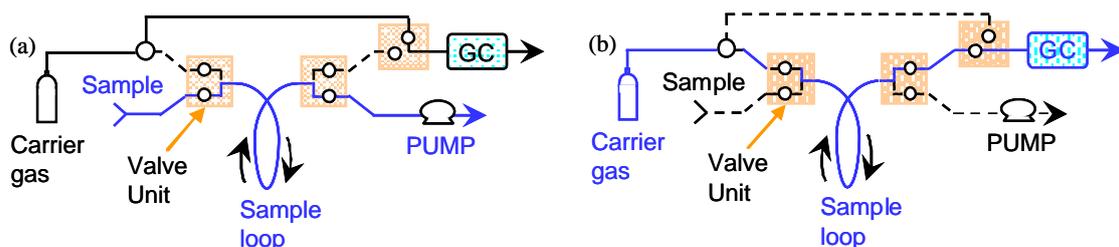


図 4-3-21 ガスサンプラーの原理 (a)採取モード (b)注入モード

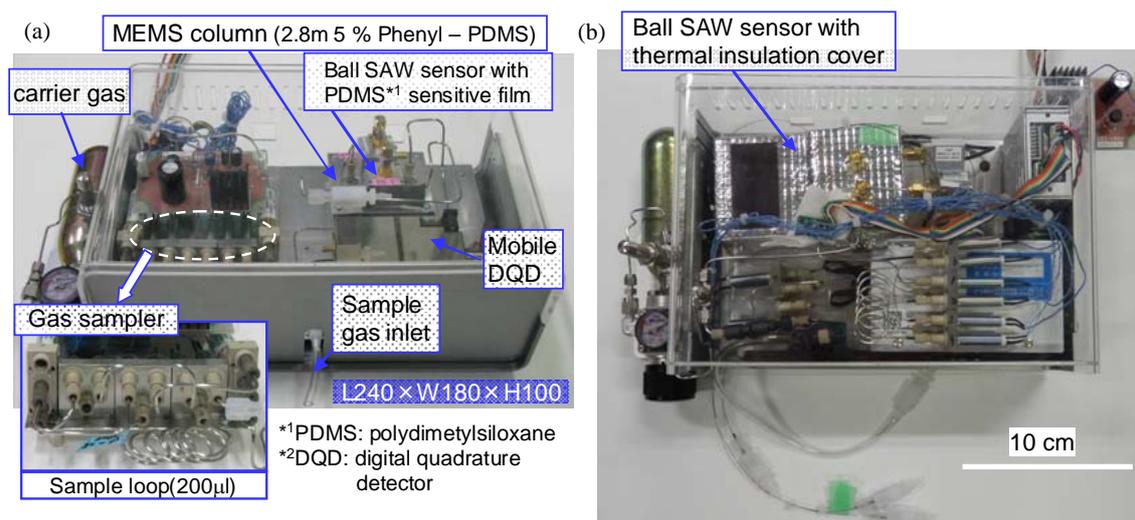


図 4-3-22 ボール SAW ガスクロシステム (PGC) (a)構成部品の詳細 (b)最新版の試作機

ガス直進モードの有用性を実証するために、室温において CL1 に OT シリコン MEMS カラム (固定相:5%フェニル-95%PDMS, W:0.15mm, D:0.24mm, L:2.8m)、BS1 に PDMS 感応膜のセンサ (23 周目)、CL2 にパックドシリコン MEMS カラム (固定相:SDB 高分子ビーズ, W:0.44mm, D:0.5mm, L:0.53m)、BS2 に未成膜 LGS センサ (66 周目)を用い、分子量の差の大きい試料の測定を試みた。

13A の都市ガス相当の試料を作製して測定した結果を図 4-3-23 に示す。各成分を分離して測定することができた。このようにガス直進モードにより都市ガスの成分を効率的に分析できる目処が得られた。

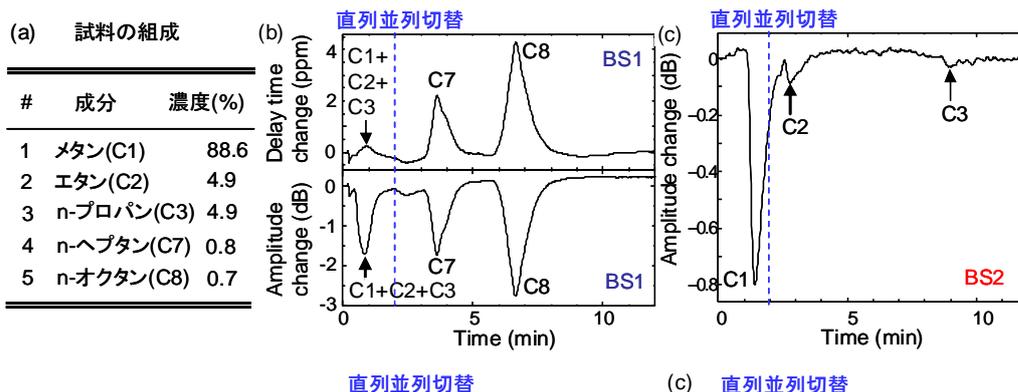


図 4-3-23 都市ガス模擬試料を用いたガス直進モードの検証 (a)試料の組成 (b)BS1 のクロマトグラム (c)BS2 のクロマトグラム

次に、システムの濃度測定精度を検証するために、室温(26°C)においてシングルモードでブタノール標準ガスの繰り返し測定を行った結果を図 4-3-24 に示す。

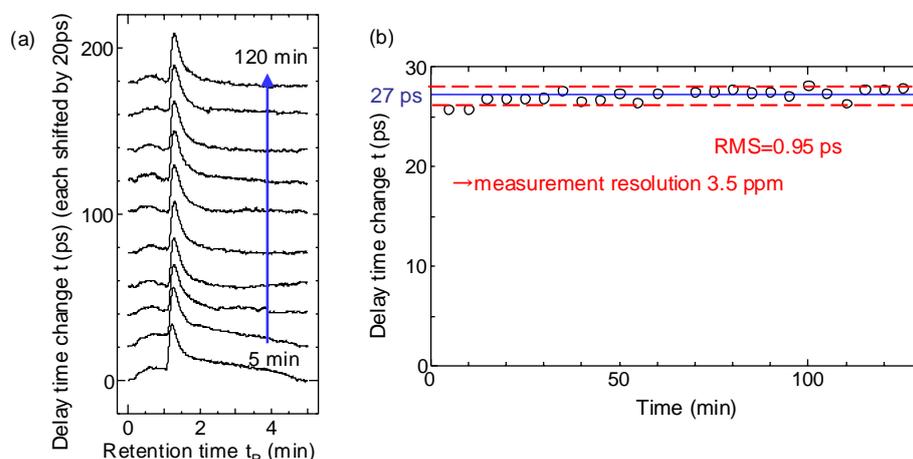


図 4-3-24 PGC システムの濃度測定精度の検証 (CL1:OT メタル MEMS カラム#1 (固定相:5%フェニル-95%PDMS, I. D.:0.24mm, L:2.8m), BS1:Siponate 感応膜センサ (9 周目)) (a)クロマトグラムの連続測定 (ブタノール標準ガス 90.5ppm) (b)ガス濃度測定分解能の評価

CL1 はメタル MEMS カラム#1、BS1 は Siponate 感応膜のセンサの 9 周目の遅延時間変化を用いた。1 回当たり 5 分の測定を 2 時間繰り返し、10 分毎の結果を 20ps ずつシフトして表示した。(b) はブタノールのピーク高さの経時変化である。応答量の平均値からのばらつきを RMS 値で評価してガス濃度に換算した結果、濃度の測定分解能は 3.5ppm だった。これは産業衛生学会が定める作業環境における許容濃度 50ppm の 14 倍の値であり、PGC が作業環境濃度を準リアルタイムでモニタリングできる性能を持つことが示された。

シングルモードを用いて 9 種類の VOC を測定した結果を図 4-3-25 に示す。CL1 には固定相が PDMS の OT カラム、BS1 には PDMS 感応膜のセンサを 17 周目で用いた。(a) は試料の組成を表す。(b) は遅延時間変化 (上段) と振幅変化 (下段) のクロマトグラムである。遅延時間変化のクロマトグラムにおいて完全には抑制できなかった温度ドリフトの影響を除去するために FFT フィルタリング ( $3.3 \times 10^{-3} \sim 0.16\text{Hz}$ ) を適用した。o-キシレン (oX) とスチレン (St) はピークの分離が困難だったが、残りの 7 種類については 7 分以内に分離検出された。

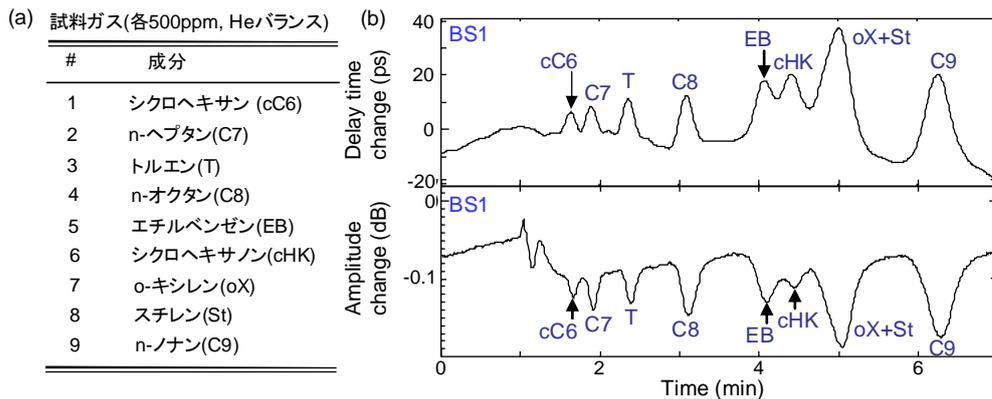


図 4-3-25 シングルモード(単一のカラムとセンサ)による多種類のガスの分離測定 (CL1: InertCAP1™ (固定相:PDMS, I. D. :0.32mm, L:0.66m), BS1: PDMS 感応膜センサ (17 周目)(a) 試料の組成 (b) 遅延時間変化(フィルタリング周波数  $3.3 \times 10^{-3} \sim 0.16\text{Hz}$ )と振幅変化を用いたクロマトグラム

直列モードでは分析終了時間が BS2 を用いたクロマトグラムの測定終了時間になるため、短時間での多種類ガスの測定には限界がある。そこで 10 種類の VOC をガス直進モードで測定した結果を図 4-3-26 に示す。

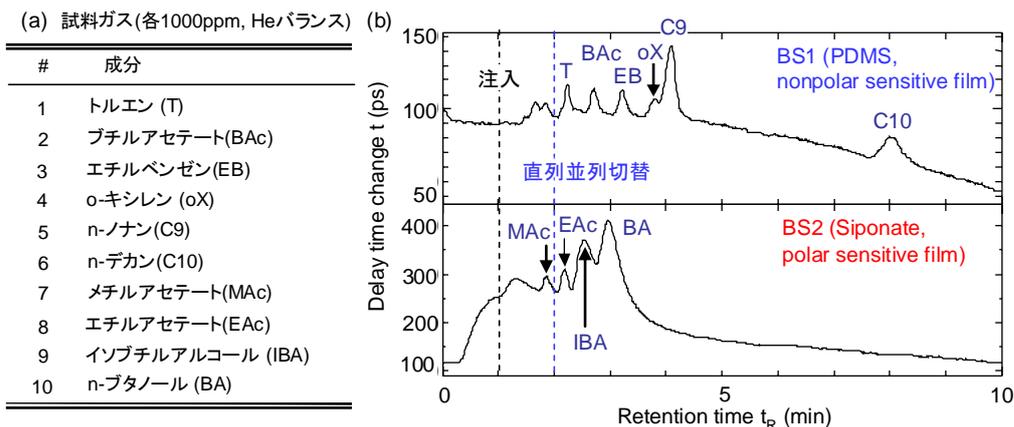


図 4-3-26 ガス直進モード(2分でCL1, BS1とCL2, BS2を直列接続から並列接続に切替)による多種類のガスの分離測定 (CL1: OT シリコン MEMS カラム (固定相 5%フェニル 95%PDMS, W:0.15mm, D:0.24mm, L:2.8m), BS1: PDMS 感応膜センサ(10 周目), CL2:メタル MEMS カラム#1 (固定相:5%フェニル-95%PDMS, I. D. :0.24mm, L:2.8m), BS2: Siponate 感応膜センサ (9 周目)(a)試料の組成 (b)BS1 と BS2 の遅延時間変化を用いたクロマトグラム

CL1 には OT シリコン MEMS カラム、BS1 には PDMS 感応膜のセンサの 10 周目、CL2 にはメタル MEMS カラム#1、BS2 には Siponate 感応膜のセンサの 9 周目を用いた。BS1 のクロマトグラムにおいて注入後 1 分で接続を切り替えることにより、CL1 では分離が困難だった成分が CL2 と BS2 により分離・検出された。BS1 ではデカン(C10)が保持時間 8 分に測定されているものの、これを除けば 5 分以内にすべて (9 種類)の成分を分離・検出できた。

なお PGC は多様な測定モードを利用して詳細な分析が可能であるが、ここからガスクロに必須の要素部品を抽出すると手のひらサイズのマイクロガスクロマトグラフ ( $\mu\text{GC}$ ; micro gas chromatograph)を作製できる。 $\mu\text{GC}$ の試作機を図 4-3-27 に示す。このようにシンプルな構成の  $\mu\text{GC}$  で 5 種類の VOC を 7 分以内に分離・検出することができた。

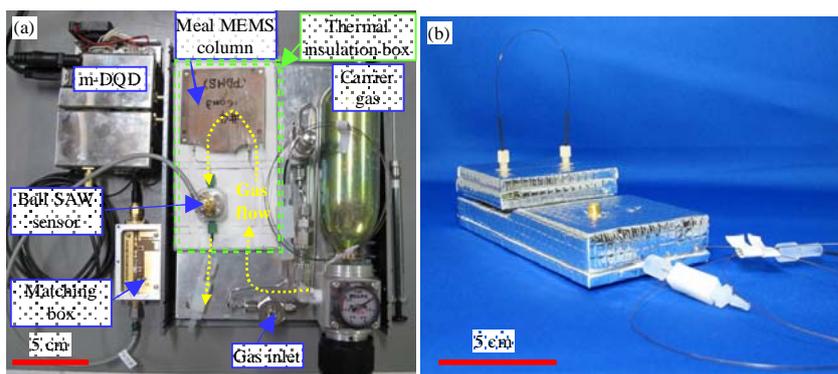


図 4-3-27  $\mu$  GC の試作機 (a) 構成部品の詳細 (b)  $\mu$  GC (a) の thermal insulation box で覆われたカラム・センサユニットの立体図)

## (2) 研究成果の今後期待される効果

本研究ではガスクロ分離系とガスクロシステムの開発を行った。

感応膜の開発に関して、軸外スピンコートは今後多面的な応用が期待される。特にガスクロ固定相材料は重要な候補であり、長年研究されてきたデータベースを基に測定対象ガスにより適した材料の発見が期待できる。圧電結晶に対する UV 照射効果は新規な発見であり、波及効果は高い。感応膜による減衰がないので低減衰なアルミ電極素子と組み合わせて、飛躍的な高感度化が期待できる。

センサセルはデッドボリュームを  $5\mu\text{L}$  程度にまで低減できたがまだ改良の余地がある。セルや配管系の不活性化の改良により試料ガスの吸着を抑制できれば、検出限界を ppt オーダーにできる可能性がある。

ベースラインの変動はガスに対する応答の S/N を低下させるため、可搬型ガスクロでは特に問題になるが、断熱ボックスや高調波素子による温度補正で解決の目処を得た。

カラムの開発に関して、堅牢で低コストなメタル MEMS カラムの作製方法に目処が得られた。ガス入出口の加工は固定相の塗布および充填とガス分離能の観点から重要であるが、生産性の点で現在の銀ロウ付けのプロセスに変わる簡便な方法の開発が必要である。開発されればパケット MEMS カラムにおける固定相の充填条件の検討により、燃料電池関連ガスを分離可能なカラムを開発できる。また極性ガス用の固定相を塗布したメタル MEMS カラムの試作と評価を行うことで PGC や  $\mu$  GC の適用対象ガスを広げることができる。

PGC はガス直進法を始めとする様々な測定モードを駆使して多種類の VOC を測定できたが、メタル MEMS カラムの分離性能が改善されればガスの種類を増加できる。またセンサの周波数を 150MHz から 400MHz に向向上することで質量負荷検出感度を向上し、ppt の検出限界を達成できる可能性がある。サイズについても PGC は余分な空間があるため、最適化すれば半分程度に小型化できる。また  $\mu$  GC とアナログ検出器を適用することで、手のひらサイズガスクロを実現できる。これにより社会の安全と安心の確保に大きく貢献できると考えられる。

#### 4. 4 ボール SAW ガスクロシステムの評価(山武グループ 東北大学グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

##### 4. 4. 1フィールドテストの準備

ボール SAW ガスクロシステムの実評価を行うため、H19 年度導入のシステムに環境影響の評価用恒温・恒湿槽を組み合わせたガス評価系を構築した。(図 4-4-1、図 4-4-2) また評価基準機としてアジレントテクノロジー社のガスクロマトグラフ 7890A GC を導入した。(図 4-4-2) 本ガスクロマトグラフは検出器として TCD 及び FID の両方を備え、水素及び不燃性ガスの検出は TCD により、炭化水素系のガス(図 4-4-3)は FID で検出できるようにキャリアガス配管・FID 用水素配管及び分析ガスの配管工事も実施完了した。

H21 年度はボール SAW ガスクロシステムの実評価のための準備と基本性能評価を実施した。加えて次フェーズで計画されている環境物質 (VOC 等) 微量成分計測用 MEMS 濃縮器の研究開発のための基準となる自動加熱脱着装置 (GL サイエンス社製 T-Dex II) を導入し立ち上げを行った。これを既存システムに加える事により、ボール SAW ガスクロシステムの基本性能を評価するのみならず、温湿度環境評価、ガスの温湿度変化による影響も測定することを可能として、実用化に向けた評価を実施できる状態とした。

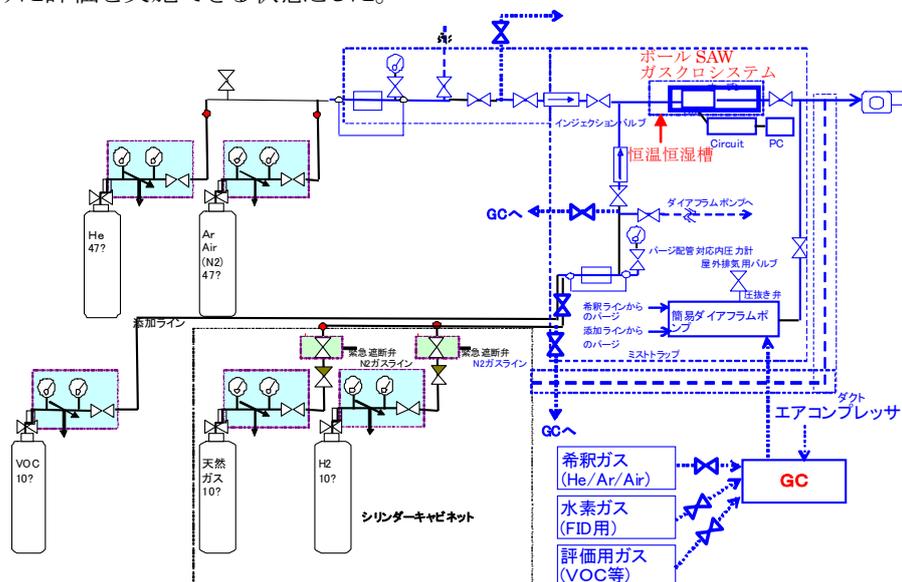


図 4-4-1 ガスクロシステムの評価 評価系イメージ  
左 H19 年度 ガス印加系 右 H20 年度 ガス評価系

##### ・実験環境整備

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

##### ・濃縮器を含めたガスクロシステムの基本性能確認

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

##### ・ボール SAW ガスクロシステム用濃縮装置

東北大グループが開発した濃縮装置からボール SAW ガスクロシステムへ試料ガスを導入する構成についても同様に評価もおこなって、同 VOC 標準ガスを検出できることを確認した。

環境中の ppb オーダーまでの VOC 定量化技術に目処を付け、環境を想定したフィールドテストを着手できる状態とした。

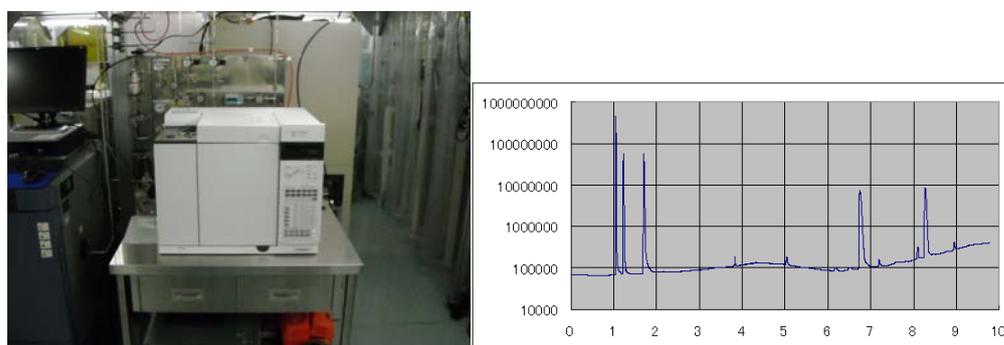


図 4-4-2 アジレント社 7890A GC 図 4-4-3 天然ガス成分のクロマトグラム(FID による測定結果)

#### 4. 4. 2 フィールドテストの環境整備

このような準備を受けて H22 年度よりフィールドテストための環境整備を行った。その構想を図 4-4-4 に示す。シックハウス症候群の原因解明に必要な居住空間における ppb 濃度の VOC の測定では、濃縮器または捕集管を用いる高感度測定を行う。表 4-4-1 に厚生労働省の定める 14 種類の VOC の指針値を示す。また工場や実験室のような作業環境における ppm 濃度の VOC に対しては実時間モニタリングを行う。表 4-4-2 に今回の報告に挙げた物質の日本産業衛生学会の勧告する許容濃度を示す。そして準公定法 TVOC 計や検知管等と対比してボール SAW ガスクロの性能を評価する。

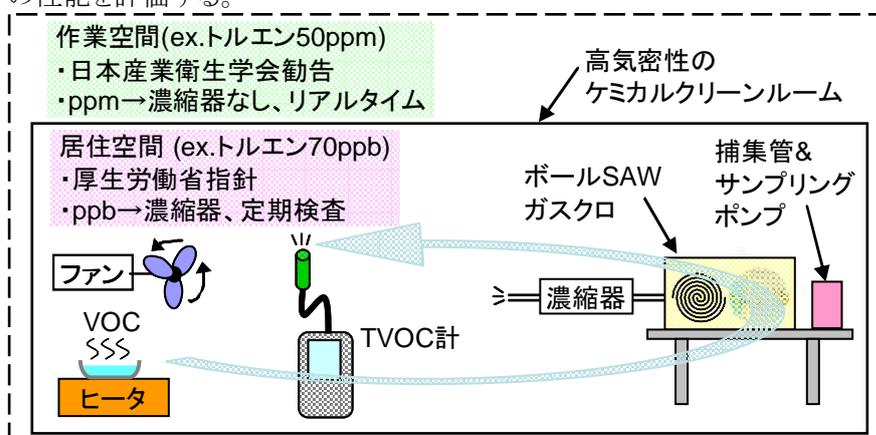


図 4-4-4 フィールドテストの構想

以上のテストを実施するために図 4-4-5 のような環境模擬箱を試作した。(a)は模式図である。500×500×2000mm の密閉容器において一端に液体試料をしみこませたコットンを置き、他端に PGC を設置した。(b)はその写真である。PGC は 4.3.3 節で述べたガスサンプラーによりクロマトグラムを自動的に繰り返し測定する。この装置により VOC が拡散していく挙動を模擬できた。また箱内にファンを取り付けてガスを攪拌することで、箱内に均一な濃度のガスを生成することができた。

しかし、極性の強いガスの実験を行うと箱の内面にガスが付着し、クリーニングが必要である。このため新しい実験を始める前のクリーニングに長時間を要するという問題があった。また ppb オーダーの居住空間濃度に関しては、使用した VOC の履歴がバックグラウンドとして測定されないようなクリーニングは困難なことが判明した。そこでクリーニングの不要な簡便な方法を検討した結果、図 4-4-6 のような大容量(30L)のガスバッグにより、作業環境濃度および居住空間濃度のガスを準

備してフィールドテストを実施することとした。

揮発性有機化合物	室内濃度指針値 ppm (μg/m <sup>3</sup> )
ホルムアルデヒド	0.08 (100)
アセトアルデヒド	0.03 (48)
トルエン	0.07 (260)
キシレン	0.20 (870)
パラジクロロベンゼン	0.04 (240)
スチレン	0.05 (220)
エチルベンゼン	0.88 (3800)
ノナール	0.007 (41)
テトラデカン	0.04 (330)
フタル酸ジ-n-ブチル	0.02 (220)
フタル酸-2-エチルヘキシル	0.0076 (120)
クロルピリホス	{ 成人: 7.0 x 10 <sup>-5</sup> (1) 小児: 7.0 x 10 <sup>-6</sup> (0.1)
ダイアジノン	2.0 x 10 <sup>-5</sup> (0.29)
フェノブカルブ	0.0038 (33)

表 4-4-1 室内濃度の指針値  
(厚生労働省)

揮発性有機化合物	許容濃度 ppm (mg/m <sup>3</sup> )
トルエン	50 (188)
キシレン	50 (217)
エチルベンゼン	50 (50)
n-ヘキサン	40 (140)
n-ヘプタン	200 (820)
n-オクタン	300 (1400)
n-ノナン	200 (1050)

表 4-4-2 作業環境における許容濃度  
(日本産業衛生学会)

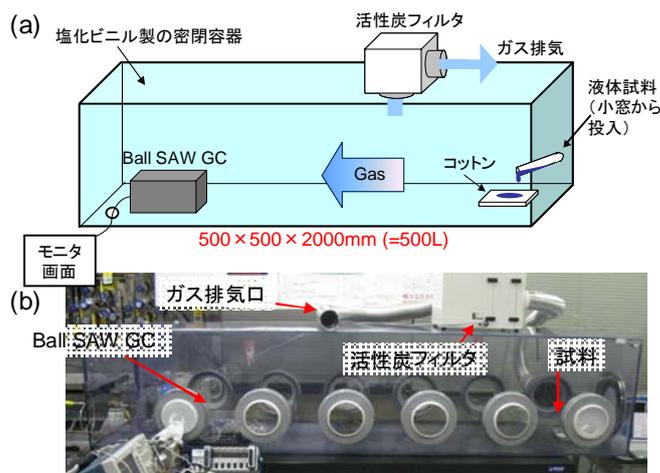


図 4-4-5 環境模擬箱 (a) 模式図 (b) 写真



図 4-4-6 ガスバッグ (30L)

#### 4. 4. 3 居住空間を想定したフィールドテスト

居住空間を想定した ppb オーダーの濃度 (以下「居住空間濃度」と表記) の VOC の測定結果を示す。本報告では表 4-4-1 に示す VOC の中から、ノナール、パラジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンについて検討した結果を述べる。

指針値の半分の濃度のトルエン (T) (35ppb)、o-キシレン (oX) (100ppb)、エチルベンゼン (EB) (440ppb) を測定した結果を図 4-4-7 に示す。作業環境の許容濃度の 1/1000 のヘキサン (C6)、ヘプタン (C7)、オクタン (C8) と混合した。(a) は試料の組成を表す。試料 5L を濃縮して加熱脱着装置により PGC に注入した。(b) はガス直進モードで測定したクロマトグラムで、上段は CL1 (保持力弱) で分離されたガスを BS1 (PDMS 感応膜) で測定した結果、下段は CL2 (保持力強) で分離されたガスを BS2 (PDMS 感応膜) で測定した結果を表す。青い破線で示した時刻において直列接続から並列接続に切り替えた。

その結果、直列モードでは10分かかった6成分の分離・検出が、ガス直進モードでは5分以内に短縮できた。ここでオクタン(C8)のS/Nは80でありC8ピークの半値幅を基準としたC8とTの分離能は2だった。またEBとXがCL2に入ることを防いだため、同分析時間内にBS2においてヘキサン(C6)、ヘプタン(C7)、トルエン(T)、オクタン(C8)をより完全に分離して測定でき、例えばC8とTの分離能は6に向上した。ノナール、パラジクロロベンゼン、スチレンについても、同様な実験で分離・検出できた。

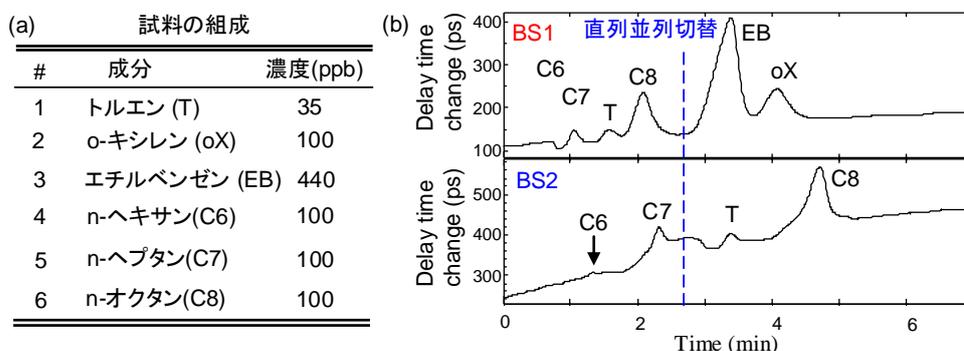


図 4-4-7 ガス直進モードによる居住空間濃度のガス測定 (CL1: InertCAP1™ (I.D.:0.32mm,L:0.66m), BS1: PDMS 感応膜センサ(17 周目), CL2:メタル MEMS カラム#2, BS2: PDMS 感応膜センサ(43 周目)(a)試料の組成(b)遅延時間変化を用いたクロマトグラム

以上により、厚生労働省が室内環境の指針値を定めた VOC の基準濃度以下のガスを分離計測できることを実証できた。本節ではこの中の 6 種類の測定を報告した。その他のガスについては、カラムおよびセンサの対策が必要であるが、これは今後の研究開発課題である。

また、本研究では卓上型ガスクロの加熱脱着装置を PGC と結合して使用した。今後、小型で携帯できる濃縮器を開発すれば、居住空間に適用できる携帯型ガスセンサシステムの実現が期待できる。

#### 4. 4. 4 作業空間を想定したフィールドテスト

次に、日本産業衛生学会の勧告する許容濃度を想定した作業空間のフィールドテストを行なった。ここでは、ガスバッグに作製した試料ガスを PGC により採取しガス濃度を定量する。

6 種類の VOC が許容濃度で混合された試料ガスを作製し、サンプルループ 100  $\mu$ L の PGC のシングルモードで測定した結果を図 4-4-8 に示す。(a)は試料の組成を表す。(b)は遅延時間変化(フィルタリング周波数  $2.1 \times 10^{-3} \sim 5.6 \times 10^{-2}$  Hz)と振幅変化のクロマトグラムである。6 分間で 6 種類の成分を分離・検出できた。シングルモードは  $\mu$ GC にも適用可能であるため、 $\mu$ GC でも同様の性能で作業空間濃度の VOC を評価できることが示された。

更に多種類の VOC を分離検出するために、ガス直進モードを適用した結果を図 4-4-9 に示す。試料は(a)に示した 10 種類の VOC の混合ガスである(各成分の濃度は許容濃度の 1/2)。(b)は BS1 と BS2 の遅延時間変化を用いたクロマトグラムである(フィルタリング周波数はそれぞれ  $5.8 \times 10^{-3} \sim 0.12$ Hz および  $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.6 \times 10^{-1}$  Hz)。6 分間ですべての成分を分離・検出できた。このように PGC により日本産業衛生学会の定める許容濃度以下の VOC を短時間で多種類分離計測できることが実証された。

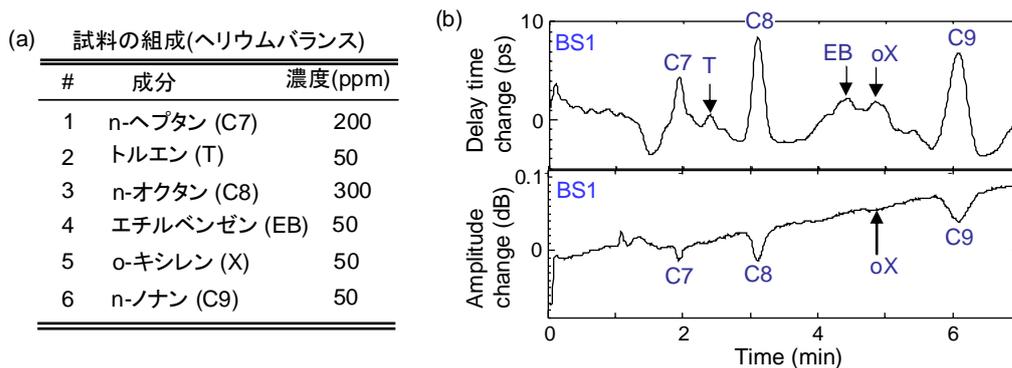


図 4-4-8 シングルモードによる作業環境許容濃度のガス測定(CL1: InertCAP1™ (I.D.: 0.32mm, L: 0.66m), BS1: PDMS 感応膜センサ 17 周目)(a)試料の組成(b)遅延時間変化(フィルタリング周波数  $2.1 \times 10^{-3} \sim 5.6 \times 10^{-2}$  Hz)と振幅変化を用いたクロマトグラム

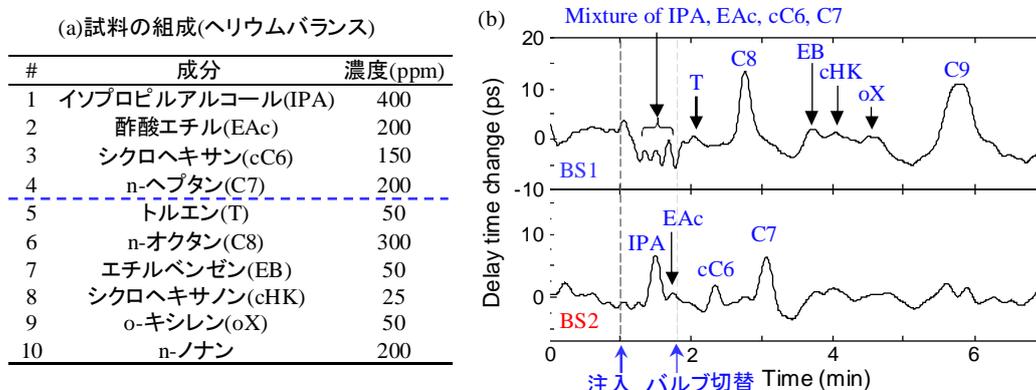


図 4-4-9 ガス直進モードによる作業環境許容濃度のガス測定(CL1: InertCAP1™ (I.D.: 0.32mm, L: 0.66m), BS1: PDMS 感応膜センサ(17 周目), CL2: メタル MEMS カラム#2, BS2: PDMS 感応膜センサ(43 周目))(a)試料の組成 (b)遅延時間変化を用いたクロマトグラム(フィルタリング周波数 BS1:  $5.8 \times 10^{-3} \sim 0.12$ Hz, BS2:  $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.6 \times 10^{-1}$  Hz)

これを VOC のモニタリングに適用した結果を図 4-4-10 に示す。(a)に示した 9 種類の VOC を混合したガスを作製し(各成分の濃度は許容濃度の 1/2)、測定の際に 2-プロパノール、トルエン、m-キシレン、o-キシレンの 4 種類について試料を液体で追加して濃度を 6 倍(許容濃度の 3 倍)に増加させた。そして、PGC のガス直進モード (CL1: InertCAP1™ (I.D.:0.32mm,L:0.66m), BS1: PDMS 感応膜センサ(17 周目), CL2:メタル MEMS カラム#2, BS2: PDMS 感応膜センサ(43 周目)) で、1 回 7 分のクロマトグラム測定を 120 分間繰り返した。(b)は BS1 により連続的に測定したクロマトグラムを表す。試料濃度を増加させた直後のデータを拡大したすると 5 種類の成分が確認された。BS1 および BS2 で測定したクロマトグラムから各成分の平均応答量を算出して(c)のように経時変化をプロットした。各成分は十分な分解能でモニタリングされ、濃度変化のあった成分について許容濃度の閾値を設定することで警報を発生できる目処が得られた。

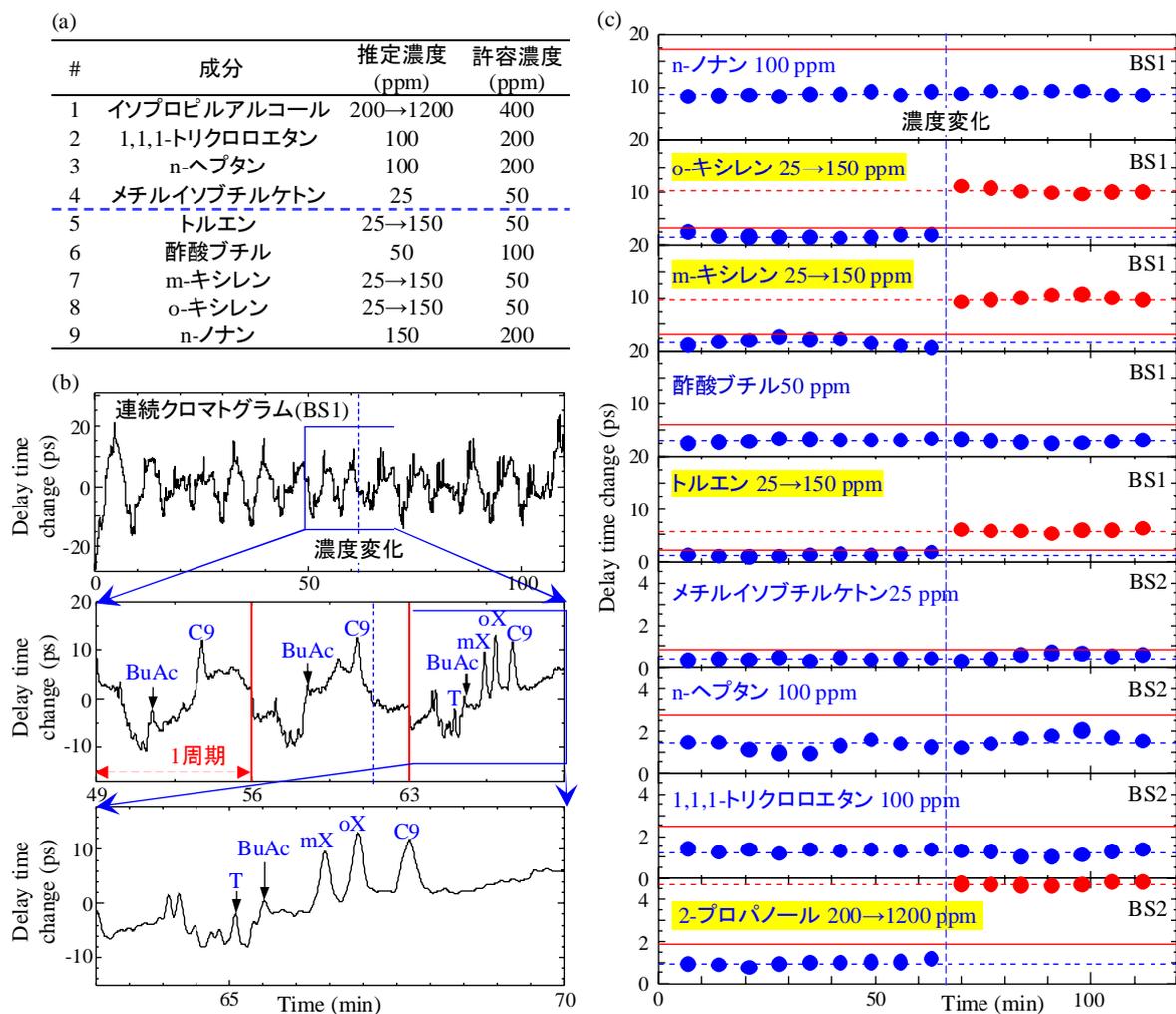


図 4-4-10 作業環境濃度の VOC のモニタリング (CL1: InertCAP1™ (I. D.: 0.32mm, L: 0.66m), BS1: PDMS 感応膜センサ (17 周目), CL2: メタル MEMS カラム #2, BS2: PDMS 感応膜センサ (43 周目)) (a) 試料の組成 (成分 #1, 5, 7, 8 の濃度を測定の途中で 6 倍に増加) (b) BS1 の遅延時間応答により測定した連続クロマトグラム (c) 各成分に対応した遅延時間変化の応答量の経時変化

最後に、モニタリング間隔の短縮を図った結果を図 4-4-11 に表す。これまで試料の採取と分析は交互に行っていたが、パルプシーケンスの効率化によりこれらを並列実行した。(a) に示した 5 種類の VOC を混合したガスを作製し (各成分の濃度は許容濃度の 1/2)、測定の途中に n-ヘプタンとトルエンについて試料の追加を 10 回に分けて行い、濃度を 6 倍 (許容濃度の 3 倍) まで増加させた。(b) は PGC のシングルモード (CL1: InertCAP1™ (I. D.: 0.32mm, L: 0.66m)) により 1 回 1 分のクロマトグラム測定を 90 分間繰り返した結果であり、(c) はここから算出した平均応答量の経時変化である。PGC により作業環境濃度における多種類の VOC の濃度変化を連続的にモニタリングできることが実証された。

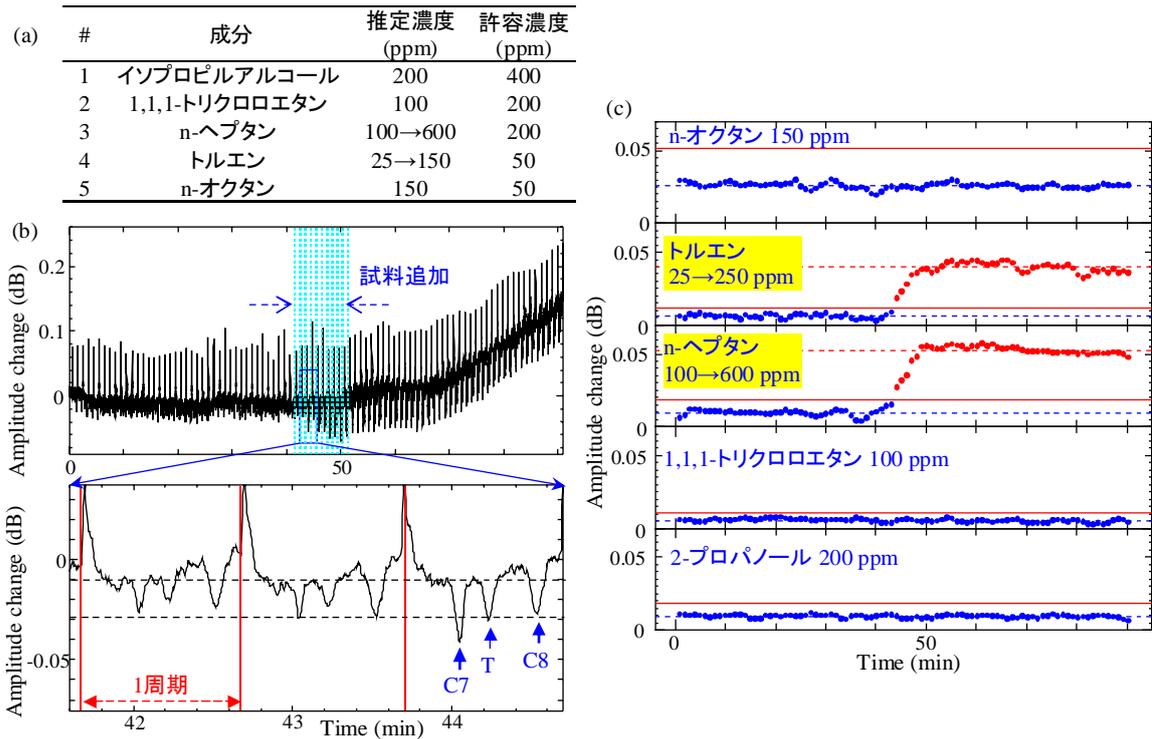


図 4-4-11 作業環境濃度の VOC の 1 分間隔のモニタリング (CL1: InertCAPITM (固定相:PDMS, I. D.: 0.32mm, L:0.66m), BS1: PDMS 感応膜センサ (17 周目)) (a) 試料の組成 (成分 #3, 4 の濃度を測定の中で段階的に 6 倍まで増加) (b) BS1 の振幅応答により測定した連続クロマトグラム (c) 各成分に対応した振幅変化の応答量の経時変化

(2)研究成果の今後期待される効果

ボール SAW ガスクロと濃縮器により厚生労働省が室内濃度の指針値を定めた 14 種類の VOC の中からノナナール、パラジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン(6 種類)について、指針値以下の濃度のガスを濃縮器で濃縮して分離計測できることを実証した。また日本産業衛生学会が許容濃度を定めた VOC の中から 10 種類について濃縮器を用いずにモニタリングができることを実証した。測定対象ガスに合わせたシステムを構成することにより社会の安全と安心に貢献できる手のひらサイズのガスクロを実現できる。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌19件、国際(欧文)誌33件)

1. S. Kai, K. Ote, T. Mihara, T. Ohgi, N. Nakaso, I. Satoh, T. Fukiura, H. Tanaka and K. Yamanaka, "Measurement of SAW on a quartz ball with proximate electrodes to improve waveforms of ball SAW device", Proc. Symp. Ultrason. Electron., 27, pp.99-100(2006).
2. T. Abe, N. Iwata, T. Tsuji, T. Mihara, S. Akao, K. Noguchi, N. Nakaso, D. Y. Sim, Y. Ebi, T. Fukiura, H. Tanaka, K. Yamanaka, "Evaluation of response time in ball surface acoustic wave hydrogen sensor", Proc. Symp. Ultrason. Electron., 27, pp.101-102(2006).
3. 岩田尚也, 阿部卓司, 辻俊宏, 三原毅, 赤尾慎吾, 山中一司, ガスクロを用いたボール SAW センサの多種類ガスへの応答解析, Proc. Symp. Ultrason. Electron., 27, pp.367-368(2006).
4. Kazushi Yamanaka, Kanwar Jit Singh, Naoya Iwata, Takuji Abe, Shingo Akao, Yusuke Tsukahara and Noritaka Nakaso, Acoustic dispersion in a ball-shaped surface acoustic wave device, Appl. Phys. Lett., 90, (2007), 214105
5. Naoya IWATA, Takuji ABE, Toshihiro TSUJI, Tsuyoshi MIHARA, Shingo AKAO, and Kazushi YAMANAKA, Analysis of Ball Surface Acoustic Wave Sensor Response to Wide Variety of Gases Using Gas Chromatography, Japanese Journal of Applied Physics, 46 (7B), (2007), 4532-4536
6. Satoshi KAI, Kazunori OTE, Tsuyoshi MIHARA, Tsuneo OHGI, Noritaka NAKASO, Ichitaro SATOH, Takeshi FUKIURA, Hidekazu TANAKA, and Kazushi YAMANAKA, Measurement of Surface Acoustic Wave on a Quartz Ball with Proximate Electrodes to Improve Performance of Ball Surface Acoustic Wave Device, Japanese Journal of Applied Physics, 46(7B), (2007), 4723-4725
7. Takuji ABE, Naoya IWATA, Toshihiro TSUJI, Tsuyoshi MIHARA, Shingo AKAO, Kazuhiro NOGUCHI, Noritaka NAKASO, Dong Youn SIM, Yusuke EBI, Takeshi FUKIURA, Hidekazu TANAKA, and Kazushi YAMANAKA, Evaluation of Response Time in Ball Surface-Acoustic-Wave Hydrogen Sensor using Digital Quadrature Detector, Japanese Journal of Applied Physics, 46(7B), (2007), 4726-4728
8. Kanwar Jit SINGH, Noritaka NAKASO, Shingo AKAO, Dong Youn SIM, Takeshi FUKIURA, Toshihiro TSUJI, and Kazushi YAMANKA, Frequency-dependent surface acoustic wave behavior of hydrogen-sensitive nanoscale PdNi thin films, Nanotechnology, 18, (2007), 435502
9. 大手一憲, 柳沢恭行, 赤尾慎吾, 中曾教尊, 山中一司, 非接触 IDT を用いた方位制御装置によるボール SAW 素子の異方性解析, 電子情報通信学会技術報告, US2007-46, (2007), 19-24
10. 岩田尚也, 佐久間正典, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 野口和洋, 中曾教尊, 沈東演, 竹田宣生, 吹浦健, 山中一司, ガス分離カラムを用いたボール SAW センサによる多種類ガスの応答解析, US2007-47, (2007), 25-29.
11. 赤尾慎吾, 岩田尚也, 佐久間正典, 大西秀和, 野口和洋, 辻俊宏, 中曾教尊, 山中一司, 球状弾性表面波ガスクロマトグラフのためのマイクロ分離カラムの開発, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 28, (2007), 165-166
12. Takayuki Yanagisawa, Kazunori Ote, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, and Kazushi Yamanaka, Observation of SAW propagation on a quartz ball with concave proximate electrodes, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 28, (2007), 103-104.
13. Masanori Sakuma, Hidekazu Oonishi, Naoya Iwata, Shingo Akao, Kazuhiro Noguchi, Toshihiro Tsuji, Noritaka Nakaso, Takeshi Fukiura, Kazushi Yamanaka, Quantitative analysis of mixed gas using ball SAW sensor with a separation column, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 28, (2007), 363-364.
14. Kentaro Kobari, Tetsuro Hotta, Naoya Iwata, Shingo Akao, Toshihiro Tsuji and Kazushi Yamanaka, Atomic force microscopy of organic sensitive film for SAW sensors, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 28, (2007), 23-24.
15. Dongyoun Sim, Bryan Maxey, Nobuo Takeda, Noritaka Nakaso, Naoya Iwata, Toshihiro

- Tsuji, and Kazushi Yamanaka, Application of  $\phi$  1mm Ball SAW Gas Sensor with Temperature Compensation using Frequency Dispersion of Harmonics, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 28, (2007),101-102.
16. Dongyoun Sim, Maxey Bryan, Nobuo Takeda, Noritaka Nakaso, Naoya Iwata, Toshihiro Tsuji, and Kazushi Yamanaka, Temperature compensation method of  $\phi$  1mm ball SAW gas sensor using harmonics, 2007 IEEE Ultrasonics Symposium, (2007), 76-79.
  17. 山中一司, 中曾教尊, 吹浦健, 沈東演, ボール SAW センサの高度化, ボール SAW センサの高度化, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2008 講演論文集 (2008), 95-98.
  18. 岩田尚也, 佐久間正典, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 野口和洋, 中曾教尊, 沈東演, 竹田宣生, 山中一司, ボール SAW ガスクロにおける感応膜の作製と評価, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2008 講演論文集 (2008), 99-100.
  19. Dongyoun SIM, Bryan MAXEY, Nobuo TAKEDA, Noritaka NAKASO, Naoya IWATA, Toshihiro TSUJI, and Kazushi YAMANAKA, One-Millimeter Diameter Harmonic Ball Surface Acoustic Wave Gas Sensor with Temperature Compensation by Itself, Japanese Journal of Applied Physics, 47(5),(2008), 4070-4075.
  20. Takayuki YANAGISAWA, Kazunori OTE, Tsuneo OHGI, Noritaka NAKASO, and Kazushi YAMANAKA, Observation of Surface Acoustic Wave Propagation on a Quartz Ball with Concave Proximate Electrodes, Japanese Journal of Applied Physics, 47(5),(2008), 4081-4085.
  21. Shingo AKAO, Naoya IWATA, Masanori SAKUMA, Hidekazu OHNISHI, Kazuhiro NOGUCHI, Toshihiro TSUJI, Noritaka NKASO, and Kazushi YAMANAKA, Development of Microseparation Column for Ball Surface Acoustic Wave Gas Chromatograph, Japanese Journal of Applied Physics, 47(5),(2008), 4086-4090.
  22. 赤尾慎吾, 佐久間正典, 小針健太郎, 山本祐太朗, 野口和洋, 中曾教尊, 辻俊宏, 山中一司, ボール SAW センサを用いたガスクロマトグラフシステムの開発, US2008-46, (2008), 81-86.
  23. Yutaro Yamamoto, Shingo Akao, Masanori Sakuma, Kentaro Kobari, Kazuhiro Noguchi, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Ball SAW Gas Chromatograph System for Analysis of Mixed Volatile Organic Compounds, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 249-250.
  24. Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, Development of Orientation Controlled Ball Surface Acoustic Wave Device with Optimal IDT Position and Analysis of Propagation Characteristics, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 251-252.
  25. Kentaro Kobari, Yutaro Yamamoto, Masanori Sakuma, Shingo Akao, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball SAW Sensor Using Off-axis Spin Coating Method, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 253-254.
  26. Teruyuki Tomita, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Development of Precise Rotation Manipulator of a Ball Based on Resonant Vibration of Cantilever, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 29, (2008), 491-492.
  27. 小針健太郎, 河合優樹, 山本祐太朗, 佐久間正典, 赤尾慎吾, 辻俊宏, 山中一司, 軸外スピコート法を用いたボール SAW センサの感応膜の作製, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2009 講演論文集 (2009), 129-134.
  28. 山本祐太朗, 赤尾慎吾, 鈴木亨紀, 佐久間正典, 小針健太郎, 野口和洋, 中曾教尊, 辻俊宏, 山中一司, 軸外スピコート法を用いたボール SAW センサの感応膜の作製, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2009 講演論文集 (2009), 135-140.
  29. Yutaro YAMAMOTO, Shingo AKAO, Masanori SAKUMA, Kentaro KOBARI, Kazuhiro NOGUCHI, Noritaka NAKASO, Toshihiro TSUJI, Kazushi YAMANAKA: Development of Packed Column for Surface Acoustic Wave Gas Chromatograph Using Anodically Bonded Silicon-Glass Structure with a Compression Jacket, Japanese Journal of Applied Physics, 48(7), 07GG12-1-3, (2009), DOI: 10.1143/JJAP.48.07GG12
  30. Shingo Akao, Yutaro Yamamoto, Hiroki Nagai, Tsuneo Ohgi, Takayuki Yanagisawa,

- Kazuko Okubata, Hisaya Jige, Takeshi Fukiura, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Development of Ball SAW Gas Chromatograph for Natural Gas Analysis, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 30, 79-80, (2009)
31. Yutaro Yamamoto, Shingo Akao, Toshihiro Sakamoto, Kazushi Yamanaka, Development of Forward Flush Method for Ball SAW Gas Chromatograph, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 30, 265-266, (2009)
  32. 柳沢恭行, 大木恒郎, 赤尾慎吾, 中曾教尊, 小原良和, 山中一司, IDTの方位と膜厚最適化によるボール SAW 素子の高度化, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 30, 597-598, (2009)
  33. Kentaro KOBARI, Yutaro YAMAMOTO, Masanori SAKUMA, Shingo AKAO, Toshihiro TSUJI, Kazushi YAMANAKA: Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball Surface Acoustic Wave Sensor by Off-Axis Spin-Coating Method, Japanese Journal of Applied Physics, 48(7), 07GG13-1-6, (2009), DOI: 10.1143/JJAP.48.07GG13
  34. Kazushi Yamanaka, Noritaka Nakaso, Takeshi Fukiura, Dongyoun Sim, Principle and application of ball SAW devices, Electrical Engineering in Japan, 168(1), 41-45, (2009), DOI: 10.1002/eej.20817
  35. 柳沢恭行, 大木恒郎, 赤尾慎吾, 中曾教尊, 小原良和, 辻俊宏, 山中一司, ボール SAW 素子におけるすだれ状電極の方位と伝搬特性の関係, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2010 講演論文集 (2010), 99-100.
  36. 山本祐太郎, 赤尾慎吾, 永井弘樹, 坂本俊裕, 岩谷隆光, 中曾教尊, 辻俊宏, 山中一司, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2010 講演論文集 (2010), 115-116.
  37. Yutaro Yamamoto, Shingo Akao, Hiroki Nagai, Toshihiro Sakamoto, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, "Development of Multiple-Gas Analysis Method Using the Ball Surface Acoustic Wave Sensor ", Japanese Journal of Applied Physics, 49(7), 07HD14-1-5, 2010. (DOI: 10.1143/JJAP.49.07HD14)
  38. Hiroki Nagai, Shohei Kawai, Osamu Ito, Toru Oizumi, Toshihiro Tsuji, Nobuo Takeda, Kazushi Yamanaka, "Possibility for sub-ppm hydrogen detection with the ball SAW sensor", Proceedings of 20th International Congress on Acoustics (ICA 2010), vol. 20, 378-1-4, (2010)
  39. Toshihiro Tsuji, Shohei Kawai, Hiroki Nagai, Toshihiro Sakamoto, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, "Ball SAW gas chromatograph for detection of mixed VOC and FC gases", Proceedings of 20th International Congress on Acoustics (ICA 2010), vol. 20, 373-1-4, (2010)
  40. 辻俊宏, 河合祥平, 永井弘樹, 坂本俊裕, 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教尊, 山中一司, "ボール SAW センサによる VOC および燃料電池関連ガスの計測", 日本音響学会 2010 年秋季研究発表会講演論文集, 1437-1438, (2010)
  41. 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 辻俊宏, 坂本俊裕, 中曾教尊, 山中一司, "ボール SAW ガスクロマトグラフのための金属カラムの開発", 日本音響学会 2010 年秋季研究発表会講演論文集, 1439-1440, (2010)
  42. 辻俊宏, 小峯和也, 永井弘樹, 坂本俊裕, 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教尊, 山中一司, "軸外スピコート法で成膜した感応膜を用いる球状弾性表面波センサによる極性化合物の測定", 電子情報通信学会技術研究報告, US2010-55 巻, 39-44, (2010)
  43. Toshihiro Sakamoto, Shingo Akao, Hiroki Nagai, Takamitsu Iwaya, Aya Yoshiho, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, "Development of ball SAW gas chromatograph with quantitative analysis of multiple hazard gases", Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 31, 185-186, 2010.
  44. Takayuki Yanagisawa, Shingo Akao, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Omar Elmazria, Kazushi Yamanaka, "Pressure Characteristics of Leaky Loss and Velocity on Ball SAW Device", Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 31, 213-214, 2010.
  45. Shingo Akao, Takamitsu Iwaya, Toshihiro Sakamoto, Hiroki Nagai, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, "Development and Evaluation of Metal MEMS Column for the Ball SAW Gas Chromatograph", Proceedings of Symposium on Ultrasonic

- Electronics, 31, 453-454, 2010.
46. 永井弘樹, 小峯和也, 吉野絢, 岩谷隆光, 坂本俊裕, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教尊, 山中一司, “ボール SAW センサによる極性ガスの高感度測定”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 講演論文集 (2011) 121-126
  47. 坂本俊裕, 吉野絢, 岩谷隆光, 永井弘樹, 小峯和也, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教尊, 山中一司, “環境計測のためのボール SAW ガスクロマトグラフシステム”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 講演論文集 (2011) 127-128
  48. Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Shingo Akao, Noritaka Nakaso, Yusuke Tsukahara, Yoshikazu Ohara, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, “Meandering collimated beam of surface acoustic waves on a trigonal crystal ball”, Applied Physics Letters 98, 123508, 2011 (DOI: 10.1063/1.3567517)
  49. Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Toshihiro Sakamoto, Toshihiro Tsuji, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, “Development of High Precision Metal MEMS Column for Portable SAW Gas Chromatograph”, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 32, 367-368, 2011.
  50. Toshihiro Sakamoto, Shingo Akao, Takamitsu Iwaya, Toshihiro Tsuji, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, “Automatic Measurement of Ten Kinds of Gases Using Ball SAW Gas Chromatograph”, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 32, 365-366, 2011.
  51. 岩谷隆光, 竹野雄夢, 坂本俊裕, 赤尾慎吾, 中曾教尊, 辻俊宏, 山中一司, “メタル MEMS カラムを用いた携帯型 SAW ガスクロマトグラフ”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 講演論文集, 135-140, 2012.
  52. 坂本俊裕, 大久保道正, 萩原啓, 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 大木恒郎, 柳沢恭行, 中曾教尊, 辻俊宏, 山中一司, “ボール SAW ガスクロマトグラフを用いた多種類のガスの連続測定”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 講演論文集, 141-146, 2012.

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

1. 山中一司 : 球面上を多重周回する表面波を用いたガスセンサ, 化学と工業, 59, 1, 16-19, (2006)
2. 山中一司, 中曾教尊, 吹浦健, 沈東演 : ボール SAW 素子の原理と応用, 電気学会論文誌 C, 127, 8, 1177-1185, (2007)
3. 山中一司, 中曾教尊, 吹浦健, 沈東演 : SAW を用いた水素センサ - ボール SAW センサー, 精密工学会誌, 73, 8, 879-882, (2007)
4. 吹浦健: 球状 SAW ガスセンサの開発, azbil Technical Review, Vol.24, 16~20, (2007)
5. 山中一司, 中曾教尊, 吹浦健, 沈東演: ボール SAW センサの原理と応用, 化学センサ, 23(4), 120-125, (2007)
6. 山中一司, “多種類の危険・有害ガスに対する携帯型高感度ガスセンサシステム”, CREST「先進的統合センシング技術」研究領域 平成 22 年度公開シンポジウム講演予稿集, 60-69, 2010

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議6件、国際会議 2 件)

1. 山中一司(東北大学), ボール SAW センサの開発, 電気化学会 2007 年春季大会特別講演、千葉、2007 年 3 月 31 日
2. 吹浦 健 (山武), 球状 SAW 水素センサの開発, 次世代センサ協議会主催「センサ・アクチュエータ・マイクロマシン / ウィーク 2007 総合シンポジウム」, 東京, 2007 年 4 月 6 日
3. 山中一司(東北大学), 招待講演 ボール SAW センサの高度化、圧電材料・デバイスシンポジウム 2008、仙台、2008 年 1 月 24 日~25 日
4. Kazushi Yamanaka(東北大学), 基調講演 Principle and application of Ball SAW sensor, The Japan-China Joint Conference on Acoustics JCA 2007, 仙台, 2007 年 6 月 4 日~6

5. 山中一司「ボール SAW センサの開発」山崎貞一賞受賞講演 2008 年 11 月 14 日
6. 山中一司, 球を多重周回する表面波のコリメートビームと高感度なガス検出—ボール SAW センサの原理と応用—, 社団法人表面技術協会第 121 回講演会, 東京, 2010 年 3 月 15~16 日
7. 山中一司(東北大学), 球状弾性表面波(ボール SAW)センサの開発とマイクロ GC への応用, 日本分析化学会 第 59 年会, 仙台, 2010 年 9 月 15 日~17 日
8. Kazushi YAMANAKA(東北大学), Remarkable Behavior of SAW on Balls and Its Application to Novel Sensors, International.Symposium on Laser-Ultrasonics(LU) 2nd International.Symposium on Laser-Ultrasonics(LU 2010), フランス タランス

② 口頭発表 (国内会議31件、国際会議11件)

1. 岩田尚也(東北大学)、ガスクロを用いたボール SAW センサの多種類ガスへの応答解析、第 27 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、名古屋、2006 年 11 月 15~17 日
2. 大手一憲(東北大学)、ボール SAW 素子高感度化のための電極接近制御による水晶球の結晶方位計測、平成 19 年春季第 54 回応用物理学会学術講演会、相模原、2007 年 3 月 27 日~30 日
3. 岩田尚也(東北大学)、ガスクロを用いた多種類ガスに対するボール SAW センサの応答の解析、平成 19 年春季第 54 回応用物理学会学術講演会、相模原、2007 年 3 月 27 日~30 日
4. Kazushi Yamanaka(東北大学), A Theory for Waveforms of Ball Surface Acoustic Wave Sensor Based on Diffraction-Free Propagation of Collimated Beam, The International Congress on Ultrasonics(ICU), オーストリア ウィーン, 2007 年 4 月 9 日~12 日
5. Dongyoun Sim(ボールセミコンダクター), A Nitrogen Gas Flow Sensor of Spherical  $\phi$ 1mm SAW Device, The International Congress on Ultrasonics(ICU), オーストリア ウィーン, 2007 年 4 月 9 日~12 日
6. Dong Youn Sim(ボールセミコンダクター), Temperature Compensation Method of  $\phi$ 1mm Ball SAW Gas Sensor Using Harmonics, IEEE International Ultrasonics Symposium, アメリカ ニューヨーク, 2007 年 10 月 28 日~31 日
7. 赤尾慎吾(凸版印刷)、球状弾性表面波ガスクロマトグラフのためのマイクロ分離カラム、第 28 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE2007、つくば、2007 年 11 月 14 日~16 日
8. 岩田尚也(東北大学)、ボール SAW ガスクロにおける感応膜の作製と評価、圧電材料・デバイスシンポジウム 2008、仙台、2008 年 1 月 24 日~25 日
9. 大手一憲(東北大学)、非接触 IDT を用いた方位制御装置によるボール SAW 素子の異方性解析、(社)電子情報通信学会 超音波研究会、仙台、2007 年 9 月 27 日~28 日
10. 岩田尚也(東北大学)、ガス分離カラムを用いたボール SAW センサによる多種類ガスの応答解析、(社)電子情報通信学会 超音波研究会、仙台、2007 年 9 月 27 日~28 日
11. 赤尾慎吾(凸版印刷)、マイクロパックドカラムを用いたボール SAW ガスクロマトグラフの開発、2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会、船橋、2008 年 3 月 27 日~30 日
12. 佐久間正典(東北大学)、ボール SAW ガスクロマトグラフを用いた危険ガスの検出、2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会、船橋、2008 年 3 月 27 日~30 日
13. 山本祐太郎(東北大学)、多種類の揮発性有機化合物分析のためのボール SAW ガスクロマトグラフシステムの開発、平成 20 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会、愛知 春日井、2008 年 9 月 2~5 日
14. 辻俊宏(東北大学)、SAW センサ用高分子感応膜のエレクトロスプレーによる段階的成膜、平成 20 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会、愛知 春日井、2008 年 9 月 2~5 日

15. 赤尾慎吾(凸版印刷), ボール SAW センサを用いたガスクロマトグラフシステムの開発, (社)電子情報通信学会 超音波研究会, 仙台, 2008年9月25~26日
16. Shingo Akao(凸版印刷), Kazushi Yamanaka, Development of Ball SAW Gas Chromatogram System for Analysis of Hydrocarbon and Alcohol, 2008 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS), 中国 北京, 2008年11月2~5日
17. 小針健太郎(東北大学), 軸外スピンコート法を用いたボール SAW センサの感応膜の作製, 圧電材料・デバイスシンポジウム2009, 仙台, 2009年2月2日~3日
18. 山本祐太郎(東北大学), 弾性表面波ガスクロマトグラフのための圧力ジャケットを用いたシリコンガラス陽極接合構造のパックドカラムの開発, 圧電材料・デバイスシンポジウム2009, 仙台, 2009年2月2日~3日
19. 赤尾慎吾(凸版印刷), ボール SAW センサと MEMS 分離カラムを用いた天然ガス成分の測定, 平成 21 年春季第 56 回応用物理学会学術講演会, つくば, 2009年3月30日~4月2日
20. 辻俊宏(東北大学), 軸外スピンコートで作製した感応膜を用いるボール SAW センサによる炭化水素ガスの測定, 平成 21 年春季第 56 回応用物理学会学術講演会, つくば, 2009年3月30日~4月2日
21. 柳沢恭行(凸版印刷), IDT の方位と膜厚最適化によるボール SAW 素子の高度化, The 30th Symposium on Ultrasonic Electronics, 京都, 2009年11月18~20日
22. 柳沢恭行(凸版印刷), ボール SAW 素子におけるすだれ状電極の方位と伝搬特性の関係, 圧電材料・デバイスシンポジウム, 仙台, 2010年2月1~2日
23. 山本祐太郎(東北大学), ボール SAW センサを用いた多種類の危険・有害ガス分析法の開発, 圧電材料・デバイスシンポジウム, 仙台, 2010年2月1~2日
24. 坂本俊裕(東北大学), 多種類の危険・有害ガス分析のためのボール SAW ガスクロマトグラフ, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月17~20日
25. Kazushi Yamanaka (東北大学), "Multiple Organic Gas Detection by the Ball Surface Acoustic Wave Sensor", International Academy, Research, and Industry Association (IARIA) The First International Conference on Sensor Device Technologies and Applications イタリア ヴェネツィア, 2010年7月18日~25日
26. Toshihiro Tsuji (東北大学), "Ball SAW gas chromatograph for detection of mixed VOC and FC gases", International Commission for Acoustics International Congress on Acoustics 2010, オーストラリア シドニー, 2010年8月23日~27日
27. 辻俊宏(東北大学), ボール SAW センサによる VOC および燃料電池関連ガスの計測, 日本音響学会 2010 年秋季研究発表会, 大阪, 2010年9月14日~16日
28. 岩谷隆光(東北大学), ボール SAW ガスクロマトグラフのための金属カラムの開発, 日本音響学会 2010 年秋季研究発表会, 大阪, 2010年9月14日~16日
29. 辻俊宏(東北大学), 軸外スピンコート法で成膜下感応膜を用いる球状弾性表面波センサによる極性化合物の測定, 電子情報通信学会 超音波研究会, 仙台, 2010年9月29日~30日
30. Takayuki Yanagisawa(凸版印刷), "Pressure Characteristics of Leaky Loss and Velocity on Ball SAW Device", 第 31 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(USE2010), 東京, 2010年12月6日~8日
31. Shingo Akao(凸版印刷), "Development and Evaluation of Metal MEMS Column for the Ball SAW Gas Chromatograph", 第 31 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(USE2010), 東京, 2010年12月6日~8日
32. 永井弘樹, ボール SAW センサによる極性ガスの高感度測定, 圧電材料・デバイスシンポジウム2011, 仙台, 2011年1月31日~2月1日
33. 坂本俊裕, 環境計測のためのボール SAW ガスクロマトグラフシステム, 圧電材料・デバイスシンポジウム2011, 仙台, 2011年1月31日~2月1日
34. 坂本俊裕, ボール SAW ガスクロマトグラフを用いた環境計測, 第 58 回応用物理学関

係連合講演会, 厚木, 2011 年 3 月 9 日(予稿集 DVD)

35. 岩谷隆光, 可搬型ガスクロマトグラフのための金属 MEMS カラムの開発, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 厚木, 2011 年 3 月 9 日(予稿集 DVD)
36. Toshihiro Tsuji, Hiroki Nagai, Kazuya Komine, Aya Yoshino, Takamitsu Iwaya, Toshihiro Sakamoto, SHingo Akao, Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, Yoshikazu Ohara, Kazushi Yamanaka, Abnormally Sensitive Surface of Langasite to Polar Volatile Organic Compounds and Its Application to Surface Acoustic Wave Sensor[International Congress on Ultrasonics (ICU)] ポーランド 2011 年 9 月 5 日～8 日
37. Takamitsu Iwaya(東北大学), “Development of High Precision Metal MEMS Column for Portable SAW Gas Chromatograph”, 第 32 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(USE2011), 京都, 2011 年 11 月 13 日～15 日.
38. Toshihiro Sakamoto(東北大学), “Automatic Measurement of Ten Kinds of Gases Using Ball SAW Gas Chromatograph”, , 第 32 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(USE2011), 京都, 2011 年 11 月 13 日～15 日.
39. 岩谷隆光(東北大学), “メタル MEMS カラムを用いた携帯型 SAW ガスクロマトグラフ”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2012, 仙台, 2012 年 1 月 30 日～31 日.
40. 坂本俊裕(東北大学), “ボール SAW ガスクロマトグラフを用いた多種類のガスの連続測定”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 仙台, 2012 年 1 月 30 日～31 日.
41. 辻俊宏(東北大学), ” ボール SAW ガスクロマトグラフによる極性化合物の測定”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 15 日～3 月 18 日(予稿集 DVD).
42. 坂本俊裕(東北大学), “ボール SAW ガスクロマトグラフを用いた多種類のガスの連続測定”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 15 日～3 月 18 日(予稿集 DVD).

③ ポスター発表 (国内会議 0 件、国際会議 29 件)

1. S. Kai(東北大学), Measurement of SAW on a quartz ball with proximate electrodes to improve waveforms of ball SAW device, The 27<sup>th</sup> Symposium on Ultrasonic Electron, 名古屋, 2006 年 11 月 15 日～17 日
2. T. Abe(東北大学), Evaluation of response time in ball surface acoustic wave hydrogen sensor, The 27<sup>th</sup> Symposium on Ultrasonic Electron, 名古屋, 2006 年 11 月 15 日～17 日
3. Naoya Iwata(東北大学), Multiple Gas Analysis Using Ball Surface Acoustic Wave Sensor with a Gas Separation Column, The International Congress on Ultrasonics(ICU), オーストリア ウィーン, 2007 年 4 月 9 日～12 日
4. Kazunori Ote(東北大学), Excitation and Measurement of Surface Acoustic Waves on a Piezoelectric Single Crystal Ball by Using Noncontact Electrodes, IEEE International Ultrasonics Symposium, アメリカ ニューヨーク, 2007 年 10 月 28 日～31 日
5. Naoya Iwata(東北大学), Analysis of Ball SAW Sensor Response to a Wide Variety of Gases Using Gas Chromatography, IEEE International Ultrasonics Symposium, アメリカ ニューヨーク, 10 月 28 日～31 日
6. Kentaro Kobari(東北大学), Atomic Force Microscopy of Organic Sensitive Film for SAW Sensors, 第 28 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE07, つくば, 2007 年 11 月 14 日～16 日
7. Takayuki Yanagisawa(凸版印刷), Observation of SAW Propagation on a Quartz Ball with Concave Proximate Electrodes, 第 28 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE07, つくば, 2007 年 11 月 14 日～16 日
8. Dongyoun Sim(ボールセミコンダクター), Application of  $\phi 1\text{mm}$  Ball SAW Gas Sensor with Temperature Compensation Using Frequency Dispersion of Harmonics, 第 28 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE07, つくば, 2007 年 11 月 14 日

～16日

9. Masanori Sakuma(東北大学), Quantitative Analysis of Mixed Gas Using Ball SAW Sensor with a Separation Column, 第28回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE07, つくば, 2007年11月14日～16
10. Yutaro Yamamoto(東北大学), Development of Ball SAW Gas Chromatograph for Analysis of Mixed Volatile Organic Compounds, Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century, 韓国 慶州, 2008年9月17～20日
11. Kentaro Kobari(東北大学), Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball SAW Sensor Using Off-Axis Spin Coating Method, Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century, 韓国 慶州, 2008年9月17～20日
12. Teruyuki Tomita(東北大学), Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century, 韓国 慶州, 2008年9月17～20日
13. Masanori Sakuma(東北大学), Kazushi Yamanaka, Detection of Dangerous Gases in Disturbing Gases Using Ball SAW Gas Chromatograph, 2008 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS), 中国 北京, 2008年11月2～5日
14. Toshihiro Tsuji(東北大学), Step-by-step Electrospray Deposition of Organic Sensitive Film for Surface Acoustic Wave Sensor, 2008 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS), 中国 北京, 2008年11月2～5日
15. Yutaro Yamamoto(東北大学), Ball SAW Gas Chromatograph System for Analysis of Mixed Volatile Organic Compounds, 第29回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE2008, 仙台, 2008年11月11～13日
16. Kentaro Kobari(東北大学), Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball SAW Sensor Using Off-Axis Spin Coating Method, 第29回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE2008, 仙台, 2008年11月11～13日
17. Teruyuki Tomita(東北大学), Development of Precise Rotation Manipulator of a Ball Based on Resonant Vibration of Cantilever, 第29回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE2008, 仙台, 2008年11月11～13日
18. Takayuki Yanagisawa(凸版印刷), Development of Orientation Controlled Ball Surface Acoustic Wave Device with Optimal IDT Position and Analysis of Propagation Characteristics, 第29回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE2008, 仙台, 2008年11月11～13日
19. Takayuki Yanagisawa (凸版印刷), Measurement of Naturally Collimated Propagation of SAW Around the Z Axis Cylinder of a Quartz Ball, 2009 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS), イタリア ローマ, 2009年9月20日～23日
20. Yutaro Yamamoto (東北大学), Development of Ball SAW Gas Chromatograph for Natural Gas Components, 2009 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS), イタリア ローマ, 2009年9月20日～23日
21. Toshihiro Tsuji (東北大学), Separation and Measurement of Mixed Hazardous Gases by Ball SAW Gas Chromatograph with Sensitive Film Fabricated Using Off-Axis Spin-Coating, 2009 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS), イタリア ローマ, 2009年9月20日～23日
22. Shingo Akao (凸版印刷), Development of Ball SAW Gas Chromatograph for Natural Gas Analysis, The 30th Symposium on Ultrasonic Electronics, 京都, 2009年11月18～20日
23. Yutaro Yamamoto (東北大学), Development of Forward Flush Method for Ball SAW Gas Chromatograph, The 30th Symposium on Ultrasonic Electronics, 京都, 2009年11月18～20日
24. Hiroki NAGAI(東北大学), Possibility for sub-ppm hydrogen detection with the ball SAW sensor, International Commission for Acoustics International Congress on Acoustics 2010, オーストラリア シドニー, 2010年8月23日～27日
25. Toshihiro SAKAMOTO(東北大学), Ball SAW gas chromatograph for automatic analysis

- of wide variety of gases, 2010 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), アメリカサンディエゴ, 2010年10月11日～14日
26. Shingo AKAO(凸版印刷), Development and Evaluate of metal MEMS Column for the Ball SAW Gas Chromatograph, 2010 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), アメリカ サンディエゴ, 2010年10月11日～14日
  27. Toshihiro Sakamoto(東北大学), “Development of ball SAW gas chromatograph with quantitative analysis of multiple hazard gases”, 第31回超音波エレクトロニクス基礎と応用に関するシンポジウム(USE2010), 東京, 2010年12月6日～8日
  28. Toshihiro Sakamoto(東北大学) “Ball SAW Gas Chromatograph for Environmental Analysis”, International Congress on Ultrasonics (ICU), ポーランド グダンスク, 2011年9月5日～8日
  29. Takamitsu Iwaya (東北大学) “Development of Metal MEMS Column for Portable Acoustic Wave Gas Chromatograph”, International Congress on Ultrasonics (ICU), ポーランド グダンスク, 2011年9月5日～8日

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (12件)

1. 発明の名称: ガス分析装置およびガス分析方法、発明者: 山中一司、辻俊宏、岩田尚也、出願人: 国立学校法人東北大学、出願日: 平成18年11月10日、出願番号: 特願2006-304650号
2. 発明の名称: 球状弾性表面波素子、発明者: 柳沢恭行、山中一司、出願人: 凸版印刷株式会社、国立大学法人東北大学、出願日: 2008年3月17日、出願番号: 特願2008-67407
3. 発明の名称: 球状弾性表面波素子、発明者: 柳沢恭行、山中一司、出願人: 凸版印刷株式会社、国立大学法人東北大学、出願日: 2008年3月17日、出願番号: 特願2008-67408
4. 発明の名称: 弾性表面波素子、発明者: 柳沢恭行、出願人: 凸版印刷株式会社、出願日: 2008年10月31日、出願番号: 特願2008-281738
5. 発明の名称: 弾性表面波素子、発明者: 柳沢恭行、出願人: 凸版印刷株式会社、出願日: 2008年10月31日、出願番号: 特願2008-281740
6. 発明の名称: 球状弾性表面波モジュール、発明者: 柳沢恭行、出願人: 凸版印刷株式会社、出願日: 2009年5月29日、出願番号: 特願2009-130435
7. 発明の名称: 球状弾性表面波素子、発明者: 柳沢恭行、中曾教尊、出願人: 凸版印刷株式会社、出願日: 2009年7月31日、出願番号: 特願2009-179949
8. 発明の名称: 混合ガスの分析装置及び混合ガスの分析方法、発明者: 山中一司、山本祐太郎、坂本俊裕、出願人: 国立学校法人東北大学、出願日: 2009年11月16日、出願番号: 特願2009-260883号
9. 発明の名称: 気体分析装置、発明者: 赤尾慎吾、中曾教尊、山中一司、出願人: 凸版印刷株式会社、国立大学法人東北大学、出願日: 2009年12月8日、出願番号: 特願2009-278808号
10. 発明の名称: 球状弾性表面波素子、発明者: 中曾教尊、柳沢恭行、出願人: 凸版印刷株式会社、出願日: 2010年1月29日、出願番号: 特願2010-018718
11. 発明の名称: 気体分析装置、発明者: 中曾教尊、赤尾慎吾、出願人: 凸版印刷株式会社、出願日: 2010年3月18日、出願番号: 特願2010-063149号
12. 発明の名称: 流体分離用流路およびその製造方法、発明者: 中曾教尊、大木恒郎、出願人: 凸版印刷株式会社、出願日: 2011年3月25日、出願番号: 特願2011-068600号

②海外出願 (1件)

1. 発明の名称:ガス分析装置およびガス分析方法、発明者:山中一司、辻俊宏、岩田尚也、出願人:国立大学法人東北大学、出願日:2007年5月24日、出願番号:PCT/JP2007/60599、出願国:PCT 加盟国、ただし指定国移行は米国および欧州特許庁(EPO)

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 山中一司, 第6回(2007年度)JJAP 編集貢献賞, 2008年4月11日
2. 山中一司, 平成20年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)「球の弾性表面波の多重周回現象とセンサへの応用に関する研究」, 2008年4月15日
3. 山中一司, (財)材料科学技術振興財団 第8回山崎貞一賞「球状弾性表面波センサ(ボールSAWセンサ)の開発」2008年11月14日
4. 柳沢恭行, 超音波シンポジウム奨励賞 2008年11月11日
5. 赤尾慎吾, 超音波シンポジウム奨励賞, 2009年12月15日
6. Kazushi YAMANAKA, Toshihiro SAKAMOTO, Yutaro YAMAMOTO, Kentaro KOBARI, Toshihiro TSUJI, Shingo AKAO, Noritaka NAKASO, “Multiple Organic Gas Detection by the Ball Surface Acoustic Wave Sensor”, International Academy, Research, and Industry Association (IARIA) Best Paper Award, 2010年7月18日~25日
7. 赤尾慎吾, “Development of Ball SAW Gas Chromatograph for Natural Gas Analysis”, 第30回超音波エレクトロニクス基礎と応用に関するシンポジウム講演奨励賞, 2010年12月6日~7日
8. 柳沢恭行, “Meandering Collimated Beam of Surface Acoustic Waves on a Trigonal Crystal Ball.[Applied Physics Letters, 98,(2011),123508-1-3]”, 凸版印刷株式会社研究部門優秀論文表彰 2011年7月1日

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

1. 河北新報 25面「山崎貞一賞に山中東北大学教授」, 2008年11月15日
2. 日経産業新聞 13面「山中教授らに山崎貞一賞 材料科学技術振興財団」, 2008年11月17日
3. 日刊工業新聞 22面, 「10種類超のガス検知 SAWセンサー利用 東北大、装置を試作」, 2009年12月16日
4. 読売新聞 37面, 「携帯型でガス100種検知 東北大など世界最小の装置開発」, 2009年12月16日
5. 河北新報 3面, 「世界最小の携帯装置開発, 有害ガス100種類以上同時検出ー東北大未来研などー災害現場で活躍期待」, 2009年12月20日
6. 科学新聞 4面, 「多種類のガスを検出可搬型高性能センサ 東北大など基盤技術確立」, 2010年1月1日
7. 日本経済新聞 13面, 「複数種類のガス同時検出の装置 東北大・凸版」, 2010年1月4日
8. 「東北大学の新世紀」超音波で危険なガスを検知 (企画協力 テレビ BS 朝日全国放送)
9. 「東北大学の新世紀」超音波で危険なガスを検知 (企画協力 テレビ 東日本放送)

③その他

1. ボールSAWセンサおよびMEMSカラムの写真が東北大学工学部材料科学総合学科のオープンキャンパスパンフレット表紙に採用, 平成19年度, 平成20年度

## (6)成果展開事例

### ①実用化に向けての展開

- 「ボール SAW センサ」の基本および応用特許形 6 件に関する実施契約を結び、製品化の第一段階として、凸版印刷株式会社で大学・研究機関向けのボール SAW センサ評価キットの製品化を行った。H23 年 9 月現在、販売実績は 4 件。
- ボール SAW センサは世界に類のない技術であり、国際的反響が大きい。米国 Pacific Northwest National Laboratory からも技術供与が求められている。
- インド Guru Nanak Dev University からは研究者を受け入れ技術の普及を図っている

### ②社会還元的な展開活動

- 研究室 HP での情報公開：本研究成果はインターネット (URL; <http://www.material.tohoku.ac.jp/~hyoka/lab.html>) で公開して、一般に情報提供している。
- ボール SAW センサへの一般の理解を得て産業・社会への浸透のため、「Embedded Technology 2006」、「国際燃料電池展示会」、「暮らしを支える科学と技術展」、「東北大学イノベーションフェア」など国内外の展示会への合計 12 回の出展により情報発信を行った。
- 2008 年 5 月 27 日には、JST シンポジウム CREST12 では、先進的統合センシング技術領域を代表する課題として観客約 600 名に対し、「ボール SAW ガスクロマトグラフ」のポスター発表および試作品の展示を行なった。
- 2008 年 11 月 14 日には、第 8 回山崎貞一賞贈呈式の(ワークショップで、日本学士院(東京)において、ノーベル賞受賞者白川秀樹筑波大名誉教授ほか約 200 名の贈呈式出席者に対して、4名の受賞者の1人として、30分の受賞講演と技術展示を行った。

## § 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2006年10月18日	東北大学イノベーションフェア 2006 (ワークショップ)	仙台国際センター	約 800 名	一般市民向けにボール SAW センサの展示およびポスター発表を行った(山中, 三原, 辻, 阿部, 井手, 甲斐, 岩田, 大手)
2006年11月15日~17日	Embedded Technology 2006 (主催: 社団法人組込みシステム技術協会) (ワークショップ)	パシフィコ横浜	約 1000 名	ボール SAW デバイス評価キット等を出展。ボール SAW デバイスの多機能性を展示した(中曾)
2007年2月1日	東北大学イノベーションフェア 2007(ワークショップ)	東京・赤坂プリンスホテル	約 800 名	一般市民向けにボール SAW センサの展示およびポスター発表を行った(山中, 三原, 辻)
2007年2月7日~9日	第3回国際燃料電池展 (主催: リードエグジビジョンジャパン株式会社) (ワークショップ)	東京ビッグサイト	約 1500 名	水素ステーション用機器の一つとして、流量調節弁モデルと球状 SAW 水素センサを出展した(吹浦, 西野, 海老)

2007年8月3 ～4日	暮らしを支える科学と技術展 -世界を変える応用物理- 主催:(社)応用物理学会(ワークショップ)	科学技術館(東京)	500名	高校生など市民を対象に、ボールSAWデバイス、その原理検証器、評価キットを展示して、ボールSAWデバイスの原理の面白さを一般に説明した(中曽, 大木, 野口, 柳沢, 赤尾)
2007年10月 5日	東北大学イノベーションフェア2007(ワークショップ)	仙台国際センター	約800名	一般市民向けにボールSAW センサの展示およびポスター発表を行った(山中, 辻, 岩田, 大手, 佐久間, 小針, 富田)
2008年5月 27日	JST シンポジウムCREST12	東京国際フォーラム	約600名	先進的統合センシング技術領域を代表する課題として「ボール SAW ガスクロマトグラフ」のポスター発表および試作品の展示を行なった(山中, 辻, 山本, 赤尾, 中曽)
2008年11月 14日	第8回山崎貞一賞贈呈式(ワークショップ)	日本学士院(東京)	約200名	贈呈式出席者に対してボール SAW センサの受賞講演および展示を行った(山中, 辻, 伊藤, 中曽, 竹田, 吹浦)
2008年11月 14日	第2回レーザ超音波および先進非接触計測技術研究会(シンポジウム)	東北大学	約30名	「安全と安心のための先進超音波計測」と題した講演を行い、その中でボール SAW ガスクロマトグラフの研究を紹介して議論した。また実験室の見学会を行った(小原, 山中, 辻, 赤尾, 小針, 佐久間, 富田, 山本, 永井, 鈴木, 河合)
2010年2月9 日	東北大学未来科学技術共同研究センター(NICHe)セミナー	東北大学	60名	一般市民と学生に向け、東北大学未来科学技術共同研究センタープロジェクトの活動を紹介し社会ニーズを探るため、1名の教員が講演、見学会および懇親会を同日に開く企画シリーズの3回目として、山中教授が行なった。

## §7 結び

球の表面を周回する弾性波として、地震波がある。これは物理学と化学両分野の天才であった英国レーリー卿が発見した**表面波**である。ある簡単な法則のもとで、この表面波が一定の幅のビーム（コリメートビーム）を形成して何度も周回することを発見したのは、12年前の1999年であった。多重周回による音速測定の感度向上が、ずっと志向してきた微細加工技術と結びついてガスセンサとなり、最初に開発したのがボール SAW 水素ガスセンサである。時代の要請とも適合して注目を浴びたが、「何にでも感度がある」のが欠点となった。しかし水素と水蒸気分離に悩んでいるとき、ガスを時間的に分離するフィルタを着想した。これがガスクロマトグラフの「カラム」として使われていることを知ったのは、実はその後である。しかし同時にこれが欠点を長所に変える大きな可能性を感じて CREST に挑戦し、幸運にも採択された。

このように波動物理の世界から分析化学の世界に飛込んで間もない研究者が、ボール SAW センサをガスクロに応用する研究に夢中で5年間取り組み、最終年度には東日本大震災で実験室の半分を失い、微細加工装置等を損傷するという試練にもあったが、本報告書で述べた成果を得ることができたのは、共同研究者と学生諸君の叡智と努力の賜物である。

研究代表者は大学に移る以前国立研究所に在職し、特許の重要性を教え込まれ、その有難味も感じてきた。特に企業の研究者は、特許があって初めて基礎研究に参加してくれる（ことを企業が許す）。そこで本研究でも参加企業の知的財産権の獲得に大きな努力を払った。§1で報告した3つの顕著な成果のうち2つは特許出願し、基本特許は JST の支援を受けて海外出願を行なった。本研究期間以前に出願した特許も期間中に15件が登録され、この中には米国特許4件が含まれる。これは連携企業の古くからの共同研究者、若手よび本学知財部や TLO と共同で、国内外特許官庁からの指摘に有効な反論の論理を構築する努力を払った成果である。これにより、基本特許と応用特許で広範囲の知的財産権を確立できた。

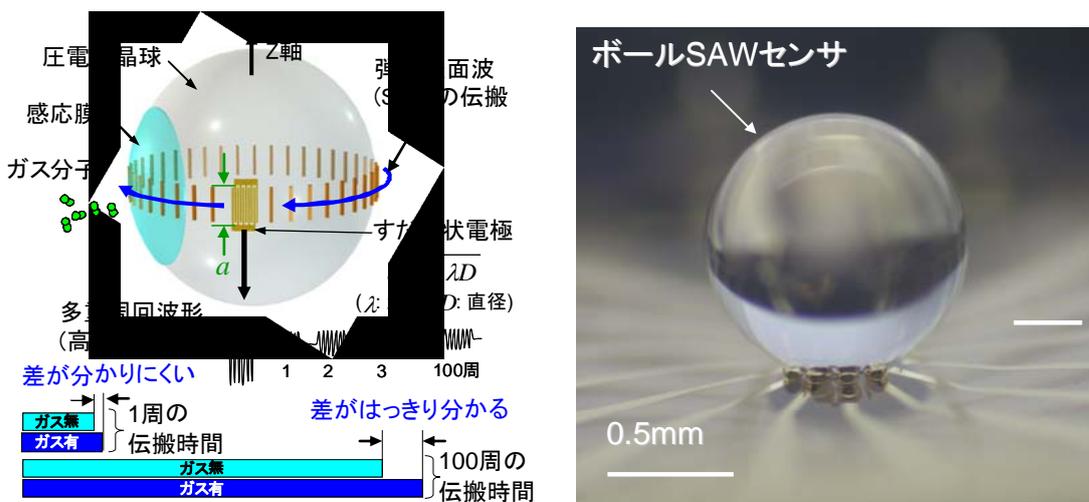
一方、「研究することが教育でもある」という考え方を常に意識している。本研究も若手の育成に予想以上の効果があった。期間中に学会などの受賞が8件あり、このうち34才以下の新進研究者の受賞が4件あった。これに刺激されて、研究室全体でも研究が進み、新進研究者と院生の受賞が16件あった。この原因として、回折や集束という波動物理の基本概念がセンサという応用に直結している魅力、CREST という最高の研究プロジェクトに従事できる誇り、および熱心な企業研究者との日常の交流によるモチベーションの向上が大きい。プロジェクト初期の大学院生は、既に巣立って社会で活躍している。これにより、日本の将来を担う若手の育成に多少でも貢献できたと思えば幸いである。

今後の研究では、本研究で開発した曲面の微細加工技術と多種類のガスを同時に分析できる携帯型ガスクロを、社会および産業の安全と安心に役立てたい。東日本大震災により構造物の安全に一層強い危機感がもたれるようになった。構造物の欠陥を検出する計測技術はこれに応えなければならない。しかし環境の品質と安全にはガスも大きく影響する。そこで、ガスセンサの責任と役割も一層大きくなると思う。

この方向性にある1つの連携先として、半導体素子製造を現在の超大型ウエハとは逆に1/2インチウエハに小型化することで、多品種少量生産の採算性向上を図る産業技術総合研究所の「ミニマルファブ」がある。この構想は、球に半導体素子を作製するという世界に類のない技術を提唱したボールセミコンダクター株式会社の技術思想と関連が深い。そこで、ボール社と8年間、共同研究で蓄積してきたボール SAW 素子の加工技術との接点から、大きな刺激が生まれることが期待される。このような技術は、特に震災以後、低消費電力

と省資源の観点から重要性が高まり、日本が再生するために国家プロジェクトとして推進すべき課題である。同時に CREST で開発した超小型ガスクロにより、半導体小型製造装置の局所清浄化に最適なガスモニター機器としてこれに貢献したいと考える。

最後に、アイデアを評価して採択頂き、ときに厳しい議論を頂きながらも暖かくご支援頂いた「先進的統合センシング技術研究領域」の板生研究総括とアドバイザーの方々、様々な事項を調整して研究に集中できる環境を整えてくださった領域参事、主査はじめ JST の方々に感謝いたします。特に、本年の震災では、直ちに状況を問い合わせさせて頂き、計画の変更や復興予算でも大変お世話になり、復興への足がかりを得ることができました。あわせて深く感謝いたします。



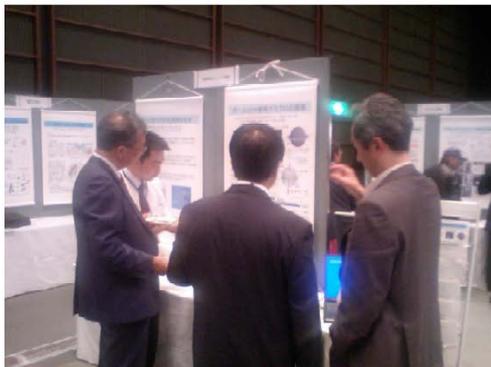
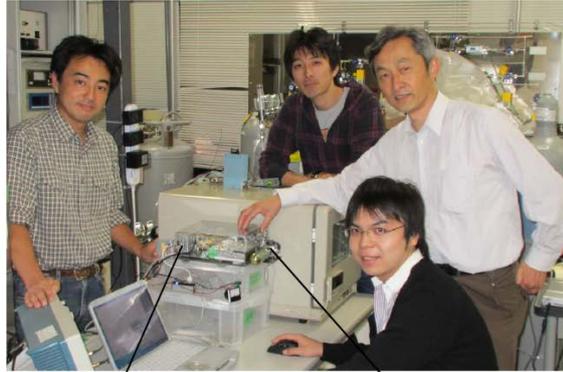
研究の基盤となったボールSAWセンサ



研究室メンバー(2011.5)



球の弾性表面波の多重周回を  
体感する (2008.7オープンキャンパス)



CREST12周年記念シンポジウム「CREST12」  
でボールSAWとガスクロ展示(2008.5)



完成したボールSAWガスクロの  
実証機(2011.9)