

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686013

研究課題名(和文) 圧電結晶の活性表面と弾性表面波の超長距離伝搬を利用した高感度極性ガスセンサ

研究課題名(英文) Sensitive polar gas sensor using active surface of piezoelectric crystals and ultra-long propagation of surface acoustic wave

研究代表者

辻 俊宏 (Tsuji, Toshihiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70374965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：圧電結晶の活性表面は極性ガスを検出するための弾性表面波センサの感応膜として用いると、低減衰であるために、感度の向上に有用であると考えられる。本申請課題では極性ガスとして工業的に重要な微量水分(<1ppm)を対象とし、水晶の活性表面の起源が非晶質の加工変質層であることを見出してゾルゲル反応で合成したシリカ膜により模擬し、SAWの著しい長距離伝搬が可能なボールSAWセンサに適用した場合に、これまでにない応答が高速で高感度な微量水分センサとして利用できる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Active surface of piezoelectric crystals is useful for the detection of polar gas molecules when it is used as a sensitive film of a surface acoustic wave (SAW) sensor because of its low attenuation nature. In this work, the target polar gas is the trace moisture that is industrially important and the concentration is less than 1 ppm. During investigation, it was found that one of origins of quartz active surface was a damaged layer of amorphous silica and was imitated by the silica film synthesized by sol-gel reaction. In the case of application to the ball SAW sensor where significant long propagation of SAW is available, it was shown that the sensor could be used for the trace moisture sensor with high sensitivity and significant fast response.

研究分野：超音波工学、材料評価

キーワード：圧電結晶 弾性表面波 ボールSAWセンサ 加工変質層 非晶質シリカ 紫外線照射 微量水分 温度補償

1. 研究開始当初の背景

圧電結晶に紫外線を照射して表面を清浄にすると、結晶の種類により極性ガス分子の吸着挙動が異なることを見出した。これを弾性表面波(surface acoustic wave; SAW)センサの感応膜として用いることができれば、SAWと低減衰であるためガス分子の相互作用長を拡大することができ、高感度化を達成できると考えられる。ここで、平面センサにおいては素子サイズの制約から伝搬距離に限界が生じるが、結晶球を基材に用いるボールSAWセンサは、自然なコリメートSAWビームが赤道を多重周回して長距離伝搬するためこのアイデアを有効に利用できる。

一方で、極性ガスの中でも地球上に普遍的に存在する水は、半導体デバイスの製造用の高純度ガス、リチウムイオン電池の製造、天然ガスの生産においては極限まで除去することが求められ、1ppm(mol/mol)以下の濃度の微量水分の迅速な測定が求められている。

2. 研究の目的

本研究では圧電結晶の活性表面を用いたSAWの超長距離伝搬を用いて工業的に有用な極性ガスセンサである微量水分センサを開発することを目的とした。ここで圧電結晶の活性表面は当初紫外線照射した表面により見出されたが、研究の過程で圧電結晶の非晶質層に起因することが分かったため、このような非晶質層を高い再現性で作製できる方法を検討し、センサ感度の評価および実用化のための測定回路の原理検証を行った。

3. 研究の方法

(1)水晶活性表面水分センサの応答機構解明

水晶球を基材とするボールSAWセンサにおいて、微量水分に顕著な負の遅延時間(音速増加)応答を示すセンサとそうでないものが見つかった。様々な原因を検討した結果、表面の材料組織に違いがあると考え、緩衝フッ酸によるエッチングを行った。

(2)活性表面の再現法

活性表面の原因が非晶質シリカからなる加工変質層にあることが推定されたため、非晶質シリカの成膜方法を検討した。スパッタリングシリカ膜とテトラエトキシシランのゾルゲル反応シリカ膜を検討した(図1)。

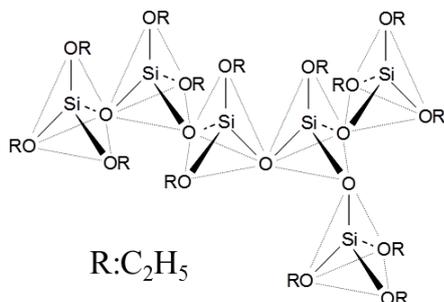


図1 ゼルゲル SiOx の構造

(3)高気密センサセルの開発

1μmol/mol以下の微量水分を測定するため

には、高真空用のリークレートの部材では不十分である。また内面粗さが大きいと水分子の吸着面積が大きくなり、微量水分を測定できるレベルまで乾燥脱離させるのに長時間を要する。そこで超高真空(ultra-high vacuum; UHV)仕様の部材を用い、内面を電解研磨したセンサセルを開発した。

(4)高調波素子を用いた温度補償

水晶球におけるSAWの遅延時間は約20ppm/°Cの温度係数を持つ。このため数ppmのオーダー微量水分応答を精密に測定するためには、高精度な温度補償が必要である。平面センサでは温度係数の小さいカットの基板を用いることができるが、ボールSAWセンサでは用いることができない。そこで温度係数が周波数依存性を持たないことに着目して、基本波と高調波の相対遅延時間変化を差分して温度補償を行う周波数差分法が考案された。ここで用いた2つの周波数における遅延時間は図2に示すように測定波形のWavelet変換で得た補間波形からゼロクロス点を計算することにより決定した。

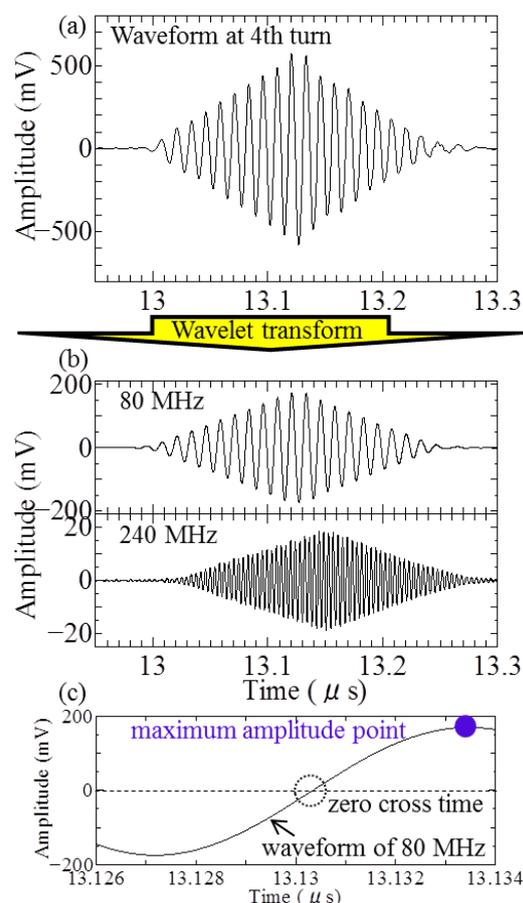


図2 Wavelet変換による遅延時間の測定(a)測定波形(b)基本波と3次高調波におけるWavelet変換(c)ゼロクロス時間の決定。

(5)微量水分測定方法

1nmol/mol(ppb)以下まで乾燥されたキャリアガス(本研究の場合N₂)に一端が水溜めになった拡散管を接続すると、一定水分濃度の

N₂ ガス流を高い再現性で供給できる。これを乾燥 N₂ で希釈して水分濃度 10-500nmol/mol を発生した。

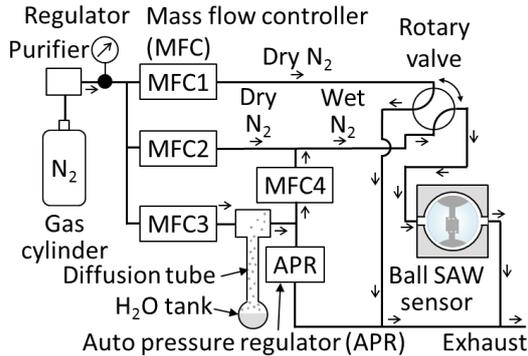


図 3 微量水分発生装置

(6)感度の校正

水分濃度の校正には水分子による近赤外光の吸収を高精度に測定することで水分濃度を計測するキャビティリングダウン分光装置(cavity ring-down spectroscopy; CRDS)を用いた。この方法は既存の微量水分測定法の中で最も高感度な手法である。

(7)実用的な測定回路の検討

ボール SAW センサの高感度な特性を十分に引き出すためには2周波数を用いた温度補償法が必要であるが、3次高調波(240MHz)をオーバーサンプリング(oversampling; OS)可能な機器は高価である。一方でヘテロダイン検波によるダウンコンバートも高精度な発振器を多数必要とするため高価になる。そこでアンダーサンプリング(undersampling; US)による低価格な測定系の可能性を検討した。

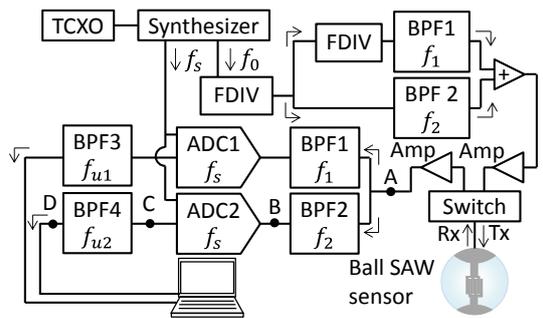


図 4 アンダーサンプリングを用いた測定系

4. 研究成果

(1)水分に高感度な加工変質層の発見

図 5 上段は並列に設置した活性表面(sensor 1)と不活性表面(sensor 2)を持つ水晶球センサの出力を表す。これらを差分すると下段のように温度変化によるドリフトが補償されて明瞭な微量水分応答が得られた。

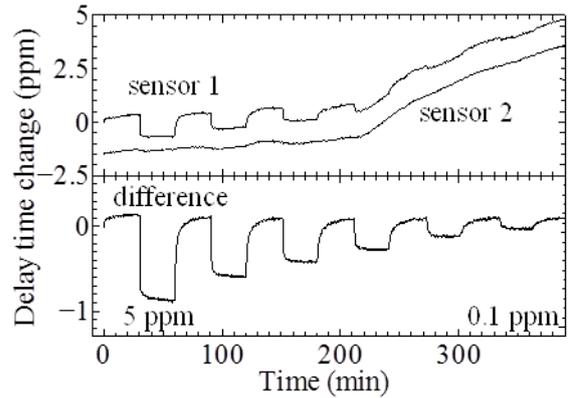


図 5 水晶活性表面を用いた微量水分測定

図 6 はこれらのセンサを緩衝フッ酸溶液でエッチングしてレーザー顕微鏡により観察した凹凸像をあらわす(グレースケール 300nm)。エッチング前の表面の凹凸は同程度だったが、活性表面センサにはエッチングにより深さ数百 nm のピットが現れた。従って応答を示したセンサには非晶質シリカの加工変質層が発生していたと推定される。

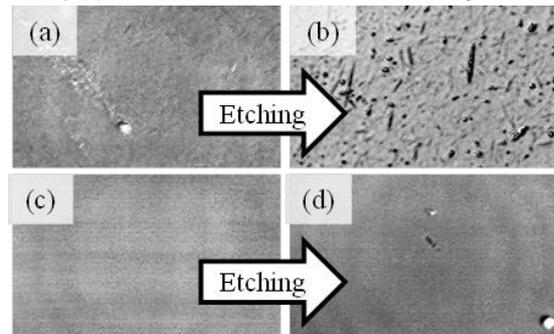


図 6 水晶活性表面の緩衝フッ酸溶液によるエッチング。活性表面センサのエッチング(a)前(b)後。不活性表面センサのエッチング(c)前(d)後

(2)ゾルゲル SiO_x 膜による活性表面の模擬

加工変質層を模擬するためにスパッタリング製膜と軸外スピコート法によりゾルゲル反応シリカゲルを製膜した非晶質シリカ感応膜について感度を比較した。その結果、ゾルゲル反応によるシリカ膜の方が高感度だったため、こちらを中心に研究を進めた。尚、重合条件として超音波攪拌時間を増加させると感度が増加する傾向があった。

(3)UHV センサセル

図 7 に UHV センサセルを示す。VCR 規格の接続とメタル O リングにより封止した。



図 7 UHV センサセル(a)概観(b)内部構造

(4)微量水分応答

図8にゾルゲル反応シリカ膜を用いたボール SAW センサによる出力とその下流で測定した CRDS の出力を比較した結果を表す。尚 CRDS の出力に重ねて設定値を記載した。上段は基本波(f_1)と3次高調波(f_3)における出力を表す。 f_3 において f_1 よりも明瞭な微量水分応答が観察されたが、濃度 100nmol/mol 以下では温度ドリフトにより応答の判別が困難だった。一方、これらを周波数差分すると中段のように 6-19nmol/mol の変化から明瞭に測定することができるようになり、温度補償の効果が確認された。

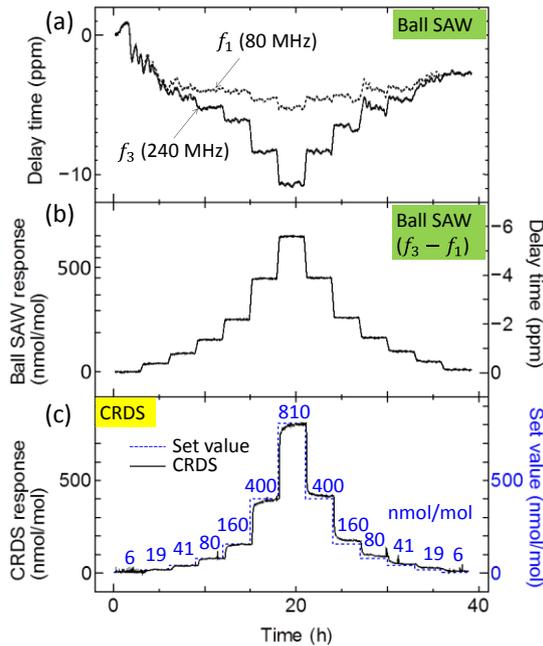


図8 ゾルゲル SiOx 膜センサによる微量水分測定。(a)基本波と3次高調波における出力。(b)周波数差分出力。(c)水分濃度の設定値とCRDSの出力。

ボール SAW センサの周波数差分出力が水分濃度の切り替え時間にほぼ同期して変化したのに対して、CRDSの出力は飽和に時間がかかった。10%-90%応答時間を比較するとボール SAW センサはCRDSの約1/10だった。これはCRDSの光学キャビティが約50mlの容積を持つものに対してボール SAW センサのセルの内容積は約0.3mlで済むためと考えられる。このように応答が高速な微量水分センサは画期的である。

(5)感度の流量依存性

無風に近い極低湿度環境の評価を模擬するために、センサ応答のN₂流量依存性を評価した。図9は図3の微量水分発生装置の全てのマスフローコントロールの開度を比例的に減少させて測定した結果を表す。拡散管からの水分の浸みだしは温度により一定であるため通過流量が減少するとより高い水分濃度のN₂が生成される。

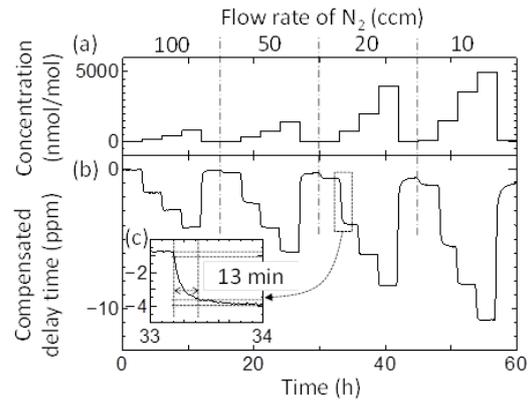


図9 センサ応答の流量依存性(a)水分濃度設定値(b)周波数差分出力

100、50、20ccmの3種の流量において共通して発生した約800nmol/molに対して、センサ出力は同じだったため、センサ応答にキャリアガスの流量依存性が無いことが示された。ここで20ccmにおける線速度は2mm/sでありほぼ無風状態とみなせる。そのような環境でも応答時間は13分だった。

(6)アンダーサンプリングを用いた応答測定

図10は図4のUSを用いた測定系においてA-Dの位置で測定される波形をシミュレーションした結果を表す。Aは7周目の周回波を表す。基本波に対して遅れて3次高調波が重畳していた。Bは中心周波数240MHzの15%幅のバンドパスフィルタ(band-pass filter; BPF)処理を高速フーリエ変換により適用した結果を表す。これを比較的low価格で入手可能な100MHzのアナログデジタルコンバータでサンプリングした波形はCのように模擬される。波数は減少したが $f_{u2} = 40$ MHzの信号に変換された。一方、Dは $\gamma = 50$ のガボール関数を用いたWavelet変換により補間した波形を表す。信号対雑音比が改善され、高精度な遅延時間測定の可能性が示唆される。

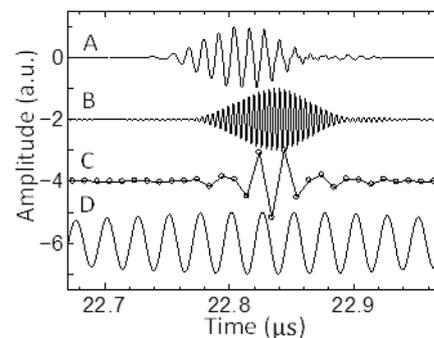


図10 USによる波形変化。A-Dは図4に示した箇所に対応。A: 測定波形、B: BPF波形、C: US波形、D: US波形のWavelet変換

図11は図9に対応したデータをUSして得た微量水分測定の結果を表す。中段はUS周波数における出力($f_{u1} = 20$ MHz、 $f_{u2} =$

40MHz)を表す。3次高調波に対応した f_{u2} の方が f_{u1} よりも水分感度は高かった。下段はこれらを周波数差分した結果を表す。また比較のためにOSで解析した結果を-7ppmシフトして表示した。その結果、USで得た応答はOSの場合よりも信号対雑音比が低下するが同じ挙動を示した。ここでOS応答とUS応答の相関係数は0.9999以上だった。

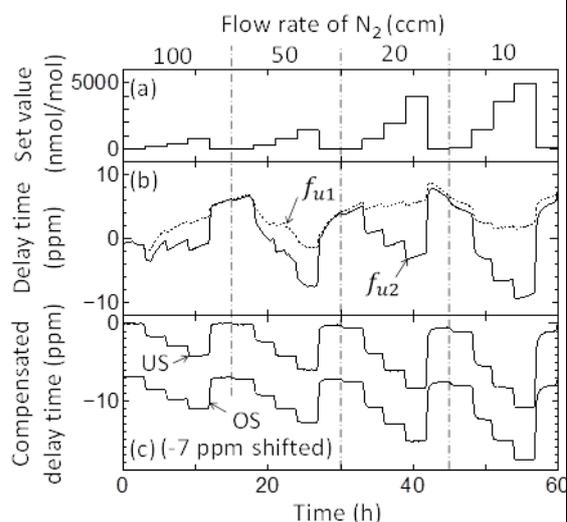


図 11 US による微量水分応答の測定(a)水分濃度設定値。(b)US 周波数における出力。(c)US および OS における周波数差分出力。

図 12 は図 9 および図 11 で測定されたセンサ応答の濃度依存性を表す。応答を外挿して rms ノイズの 3 倍に対応する濃度を評価すると、OS の場合に 0.25nmol/mol、US の場合に 0.75nmol/mol だった。従って、US しても ppb オーダーの水分濃度を測定可能な検出限界を有することが示された。

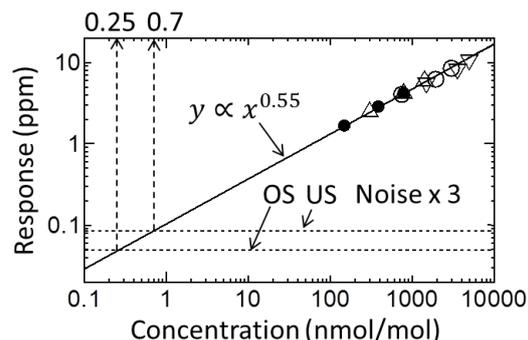


図 12 検出限界の評価

以上の結果から、圧電結晶の活性表面を利用した高感度な極性ガスセンサをボール SAW センサにより実現できる可能性が示された。極性ガスとして工業的にニーズの高い水分を対象とした場合に、この分野で最も高感度な CRDS と同等の感度とその 1/10 の応答時間を示した。これは従来水分測定のために必要としていた数日間のダウンタイムをこのセンサにより劇的に短縮できる可能性を

示唆する。尚、CRDS は非常に高価であるため、現状では廉価な静電容量型センサが普及している。しかし、このセンサは CRDS よりもはるかに応答時間が遅い。このように本研究により小型・高速・高感度なボール SAW 微量水分計を開発可能なことが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

① T. Tsuji, T. Oizumi, N. Takeda, S. Akao, Y. Tsukahara, K. Yamanaka, “Temperature compensation of ball surface acoustic wave sensor by two-frequency measurement using undersampling”, Accepted to Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 2015.(印刷中)

② 辻俊宏、東出祐介、渡邊圭、大泉透、竹田宣生、赤尾慎吾、塚原祐輔、山中一司、小型・高速・高感度なボール SAW 微量水分計、圧電材料・デバイスシンポジウム 2015 講演論文集、査読無、(2014) 107-112

③ S. Hagihara, T. Tsuji, T. Oizumi, N. Takeda, S. Akao, T. Ohgi, K. Takayanagi, T. Yanagisawa, N. Nakaso, Y. Tsukahara, K. Yamanaka, “Highly sensitive trace moisture ball surface acoustic wave sensor using SiOx film”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53 (2014) 07KD08.

[<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.07KD08>]

④ T. Tsuji, R. Mihara, T. Saito, S. Hagihara, T. Oizumi, N. Takeda, T. Ohgi, T. Yanagisawa, S. Akao, N. Nakaso, K. Yamanaka, “Highly Sensitive Ball Surface Acoustic Wave Hydrogen Sensor with Porous Pd-Alloy Film”, Mater. Trans., 査読有, 55 (2014) 1040-1044.

[doi:10.2320/matertrans.I-M2014816]

⑤ K. Takayanagi, S. Akao, T. Yanagisawa, N. Nakaso, Y. Tsukahara, S. Hagihara, T. Oizumi, N. Takeda, T. Tsuji, K. Yamanaka, “Detection of Trace Water Vapor Using SiOx-Coated Ball SAW Sensor”, Mater. Trans., 査読有, 55 (2014) 988-993.

[doi:10.2320/matertrans.I-M2014807]

⑥ 萩原啓、大場俊弘、小清水秀和、辻俊宏、大泉透、竹田宣生、赤尾慎吾、大木恒郎、高柳浩介、柳沢恭行、中曾教尊、塚原祐輔、山中一司、SiOx 膜を用いたボール SAW センサによる高感度微量水分システムの開発、圧電材料・デバイスシンポジウム 2014 講演論文集、査読無、(2014) 47-52.

[学会発表] (計 23 件)

① 辻俊宏、渡邊圭、東出祐介、大泉透、竹田宣生、赤尾慎吾、塚原祐輔、山中一司、ゾルゲル SiOx 膜センサを用いたボール SAW 微量水分センサの低ガス流量における感度、応用物理学学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学(平塚市)

② 辻俊宏、大泉透、竹田宣生、赤尾慎吾、塚原祐輔、山中一司、アンダーサンプリングを用いた実用的ボール SAW センサ、応用物理学

会春季学術講演会、2015年3月11日～14日、東海大学(平塚市)

③辻俊宏、渡邊圭、東出祐介、大泉透、竹田宣生、赤尾慎吾、塚原祐輔、山中一司、ボール SAW センサを用いた小型・高速・高感度な微量水分計の開発、圧電材料・デバイスシンポジウム、2015年2月18日～19日、東北大学(仙台市)

④T. Tsuji, T. Oizumi, N. Takeda, S. Akao, Y. Tsukahara, K. Yamanaka, Temperature compensation of ball SAW sensor by two-frequency measurement using undersampling, Symposium on Ultrasonic Electronics, 2014年12月3日～5日、明治大学(東京)

⑤T. Tsuji, T. Oizumi, N. Takeda, T. Ohgi, T. Yanagisawa, S. Akao, N. Nakaso, K. Yamanaka, Vacuum pressure sensor available beyond atmospheric pressure using leaky attenuation of ball surface acoustic wave sensor, IEEE IUS, 2014年9月3日～6日、シカゴ(米国)

⑥K. Yamanaka, S. Hagihara, T. Tsuji, T. Oizumi, N. Takeda, S. Akao, T. Ohgi, K. Takayanagi, T. Yanagisawa, N. Nakaso, Y. Tsukahara, Trace moisture measurement of 10 nmol/mol using a 3.3mm diameter silica coated ball SAW sensor, IEEE IUS, 2014年9月3日～6日、シカゴ(米国)

⑦辻俊宏、萩原啓、大場俊弘、小清水秀和、大泉透、竹田宣生、赤尾慎吾、大木恒郎、柳沢恭行、中曾教尊、塚原祐輔、山中一司、微量水分計測のためのボール SAW センサシステム、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月17日～20日、青山学院大学(相模原市)

⑧萩原啓、大場俊弘、小清水秀和、辻俊宏、大泉透、竹田宣生、赤尾慎吾、大木恒郎、高柳浩介、柳沢恭行、中曾教尊、塚原祐輔、山中一司、SiO_x膜を用いたボール SAW センサによる微量水分測定システムの開発、圧電材料・デバイスシンポジウム 2014、2014年1月29日～30日、東北大学(仙台市)

⑨S. Hagihara, T. Tsuji, T. Oizumi, N. Takeda, S. Akao, T. Ohgi, K. Takayanagi, T. Yanagisawa, N. Nakaso, Y. Tsukahara, K. Yamanaka, Highly Sensitive Tracee Moisture Ball SAW Sensor Using SiO_x Film, The 34th Symposium on Ultrasonic Electronics, 2013年11月20日～22日、同志社大学(京都市)

⑩T. Tsuji, S. Hagihara, T. Oizumi, N. Takeda, T. Ohgi, T. Yanagisawa, S. Akao, N. Nakaso, K. Yamanaka, Fast and Sensitive Ball SAW Hydrogen Sensor with Porous Pd-Pt Alloy Film, The 34th Symposium on Ultrasonic Electronics, 2013年11月20日～22日、同志社大学(京都市)

⑪K. Yamanaka, S. Hagihara, T. Saito, T. Oizumi, N. Takeda, S. Akao, K. Takayanagi, T. Yanagisawa, N. Nakaso, Y. Tsukahara, T. Tsuji, Response of quartz ball surface acoustic wave

(SAW) sensor, 2013 Joint UFFC, EFTF, and PFM Symposium, 2013年7月21日～25日、プラハ(チェコ共和国)

⑫K. Takayanagi, T. Ohgi, S. Akao, N. Nakaso, Y. Tsukahara, Y. Ohara, T. Tsuji, K. Yamanaka, Detection of Trace Waver Vapor Using SiO_x-Coated Ball SAW Sensor, the 3rd International Symposium on Laser Ultrasonis and Advanced Sensing, 2013年6月25日～28日、横浜赤レンガ倉庫(横浜市)

⑬S. Hagihara, T. Saito, R. Mihara, T. Oizumi, N. Takeda, S. Akao, T. Ohgi, K. Takayanagi, T. Yanagisawa, N. Nakaso, T. Tsuji, K. Yamanaka, Measurement of trace water vapor using ball surface acoustic (SAW) sensor, the 3rd International Symposium on Laser Ultrasonis and Advanced Sensing, 2013年6月25日～28日、横浜赤レンガ倉庫(横浜市)

〔図書〕(計3件)

①K. Yamanaka, T. Tsuji, Springer, Acoustic Scanning Probe Microscopy, 2013, 155-186.

②K. Yamanaka, T. Tsuji, Wiley VCH, Advance in Acoustic Microscopy and High-Resolution Imaging, 2013, 307-337.

③K. Yamanaka, T. Tsuji, Wiley, Characterization of MATERIALS vol. 3, 2012, 2340-2350.

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

①名称：電気信号処理装置

発明者：山中一司、辻俊宏、大泉透

権利者：同上

種類：特許

番号：特願2014-241817

出願年月日：平成26年11月28日

国内外の別：国内

②名称：弾性表面波素子を用いた微量水分センサ

発明者：高柳浩介、塚原祐輔、辻俊宏、山中一司

権利者：同上

種類：特許

番号：特願2013-130728

出願年月日：平成25年6月21日

国内外の別：国内

③名称：ガスセンサ

発明者：辻俊宏、山中一司、小原良和

権利者：同上

種類：特許

番号：特願2012-266906

出願年月日：平成24年12月6日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

辻 俊宏 (TSUJI, Toshihiro)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70374965