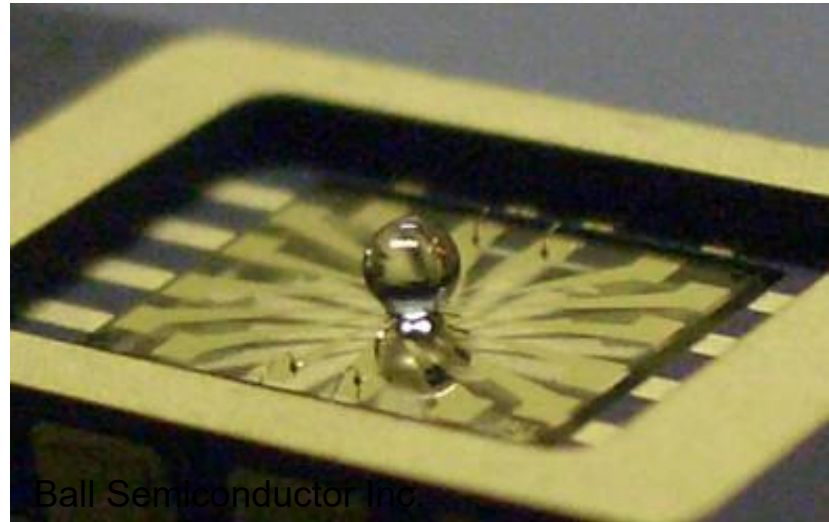


ボールSAWセンサの開発



竹田宣生^{1*}、山中一司¹、赤尾慎吾¹、塚原祐輔¹、辻俊宏²、
大泉透¹、福士秀幸¹、岡野達広¹、菅原真希¹、岩谷隆光¹

1 ボールウェーブ株式会社 2 東北大学

* takeda@ballwave.jp

ボールSAWセンサの開発

1. ボールSAWの原理

＞物理学的発見から始まった。

2. ボールSAW技術の応用例

＞水素センサと手のひらガスクロ。

3. ボールSAW微量水分計と技術の進展

＞理論と実験で製品開発を推進。

4. ボールSAW微量水分計の製品化

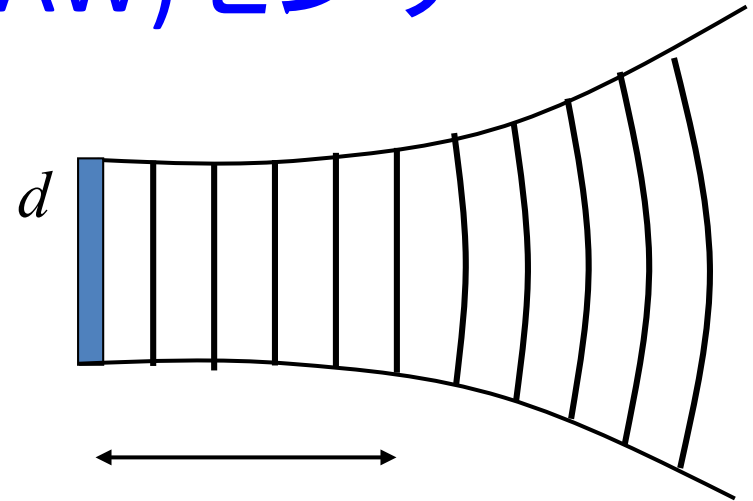
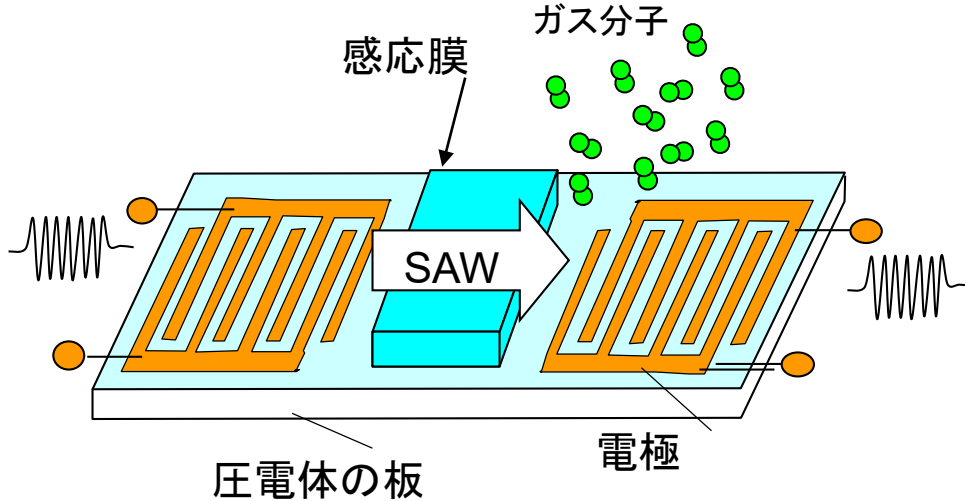
＞大学発ベンチャーで研究成果の社会実装。

1. ボールSAWの原理

➤ 物理学的発見から始まった。

- 球面で回折せず伝搬する弾性表面波。
- 多重周回による長距離伝搬で高感度。

弾性表面波(SAW)センサ



Fresnel distance

$$z_0 = d^2 / \lambda$$

圧電材料の平面基板のSAW素子:

- ・半導体素子より単純な構造
- ・特定の周波数を通すフィルタとして
移動体通信では不可欠の素子
c.f. 1966東北大学山之内和彦

回折により拡散して減衰
⇒ガスとの相互作用長の限界

感応膜へのガスの吸着によりSAWの音速と減衰が変化
⇒小型・低価格センサとして期待

回折損失により伝搬距離を長くできず、感度に限界
厚い感応膜を使用 ⇒応答時間が長くなる問題

Quartz SiO_2
z-axis cylinder

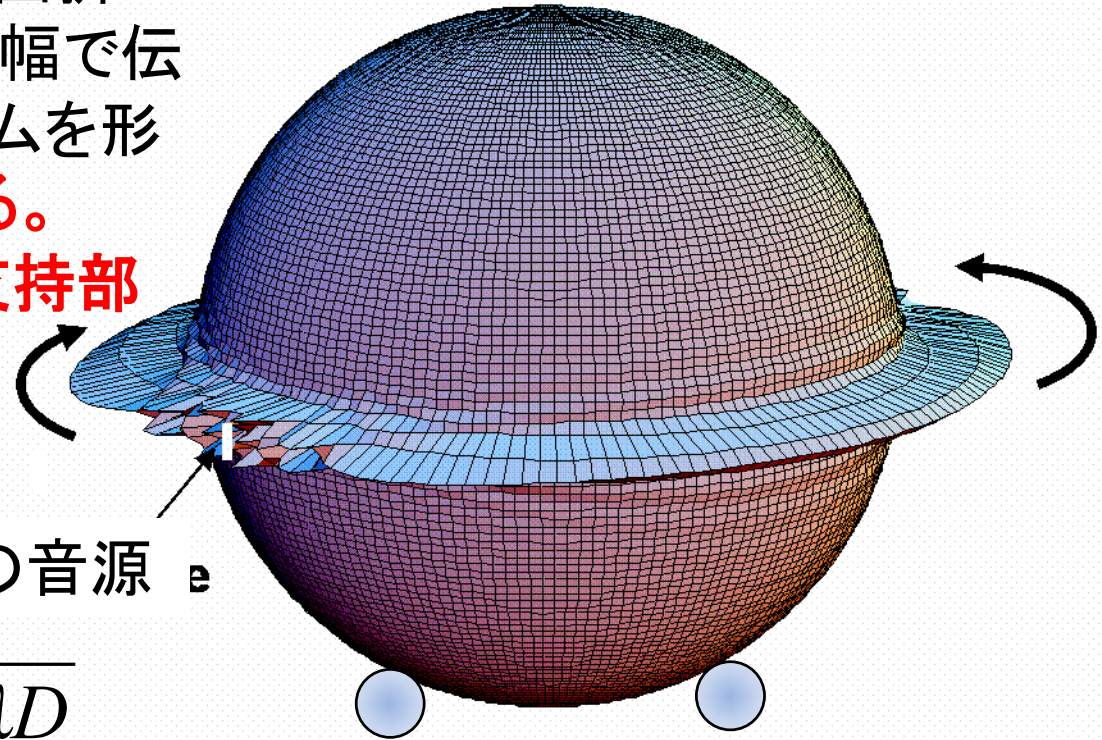


物理学的発見：回折せず伝搬するビーム

球の弾性表面波は、回折によって広がらず、同じ幅で伝搬するコリメートビームを形成し、赤道を周回する。

⇒赤道以外の傷や支持部の影響を受けない

⇒多重周回に有利



最適幅の音源 e

最適幅の発見

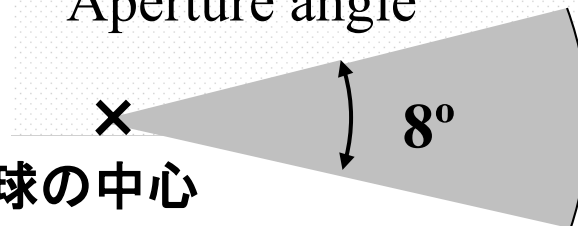
$$w \cong \sqrt{\lambda D}$$

$$k = \frac{\omega}{V_s} = \frac{2\pi f}{f\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

D: 球の直径

$ka=440$ 球の中心

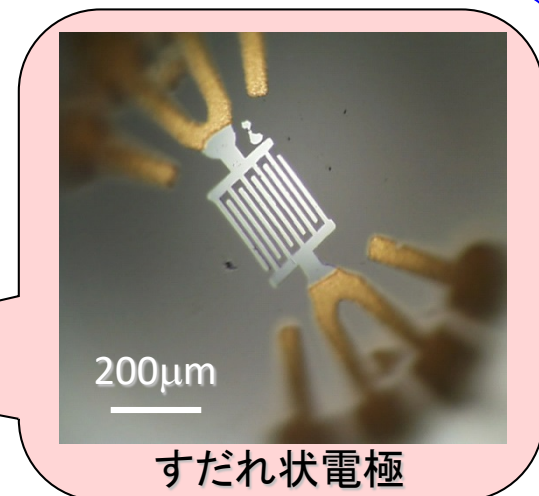
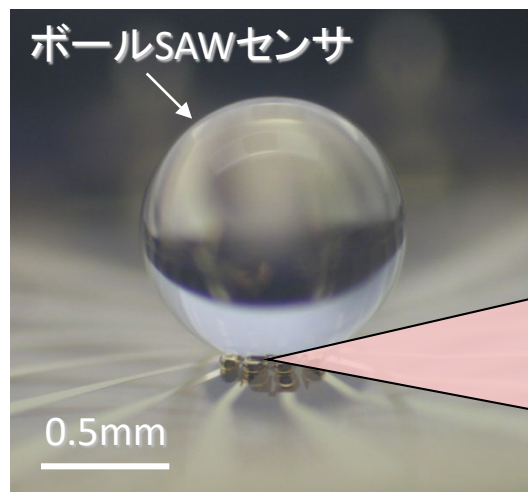
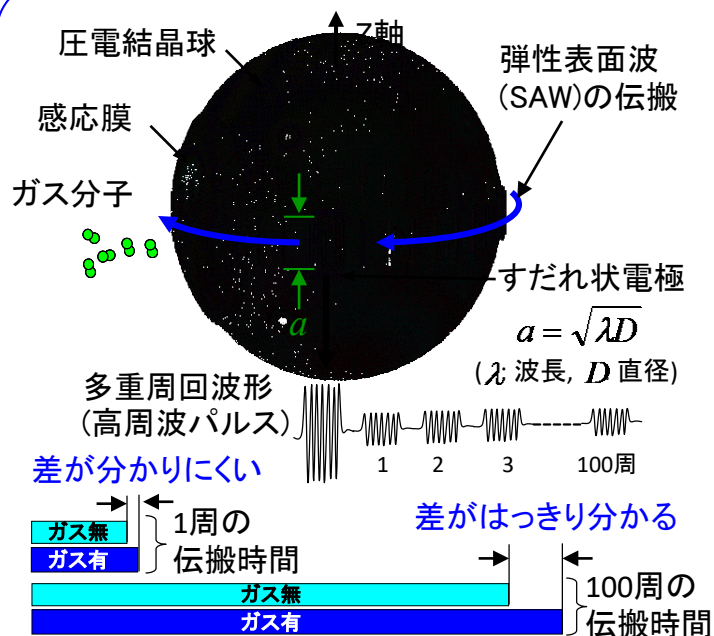
Aperture angle



[1] K. Yamanaka, H. Cho and Y. Tsukahara, Appl. Physics Lett. 76 2797-2799 (2000).

[2] 山中、長、塚原、電気通信学会技術研究報告US2000-14, pp. 49-56 (2000).

ボールSAWセンサの原理

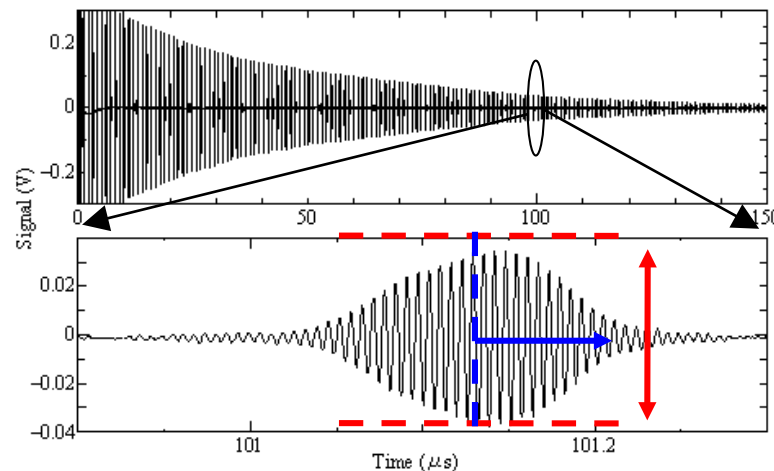


- 感応膜がガスと反応するとSAWの伝搬時間が変化
- 100周の**多重周回**後には、その差が**100倍に拡大**
- **単一素子で初めて10ppm-100%の水素ガス検出を実現**

the 100th turn

概要

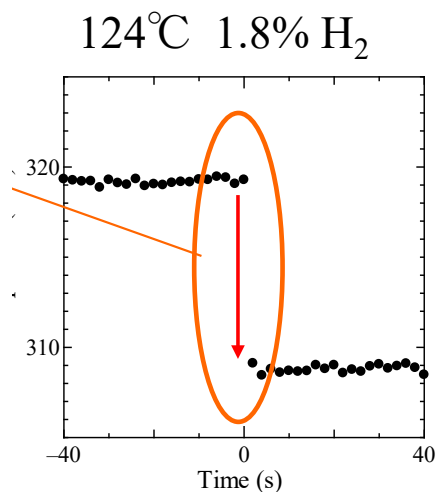
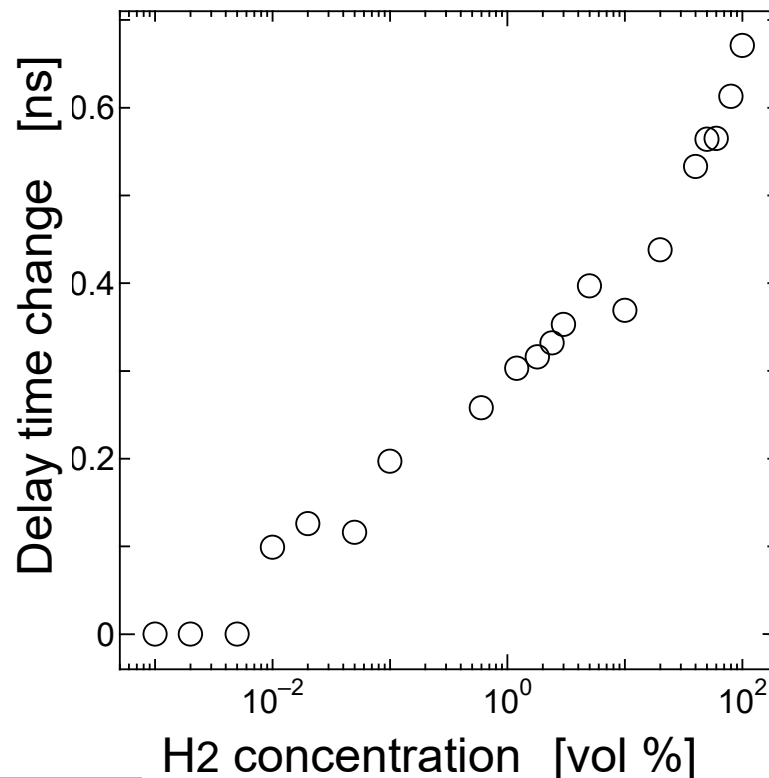
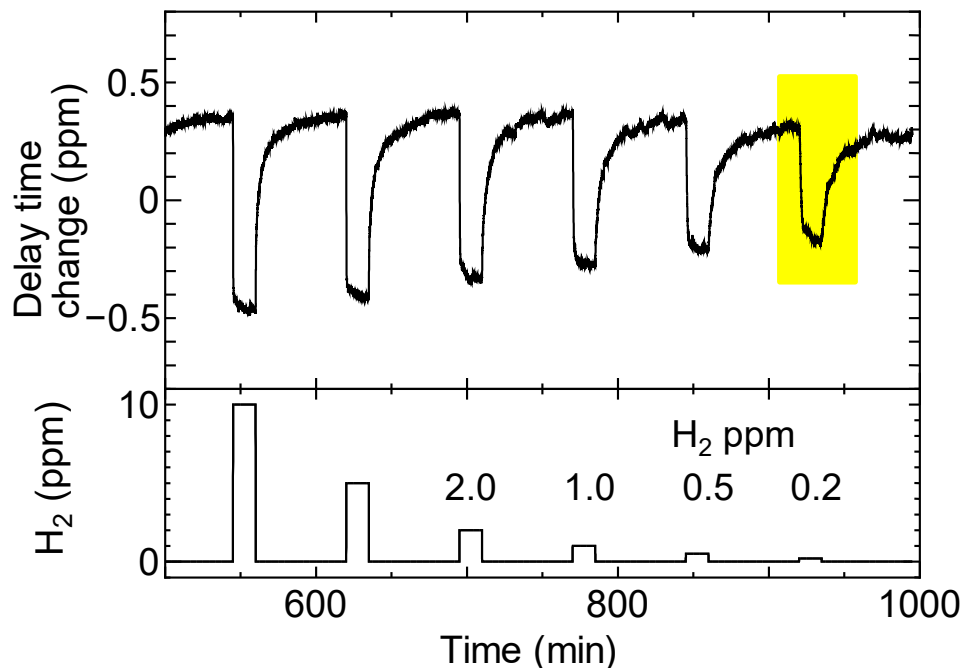
物理学の常識を破る波動の**長距離伝搬現象**を発見し(従来の100倍以上)、**超高感度**な超音波ガスセンサ(ボールSAWセンサ)を開発。



2. ボールSAW技術の応用例

- 水素センサ(振興調整費)
- 手のひらガスクロ(CRESTプロジェクト)

世界一ワイドレンジな水素ガスセンサ



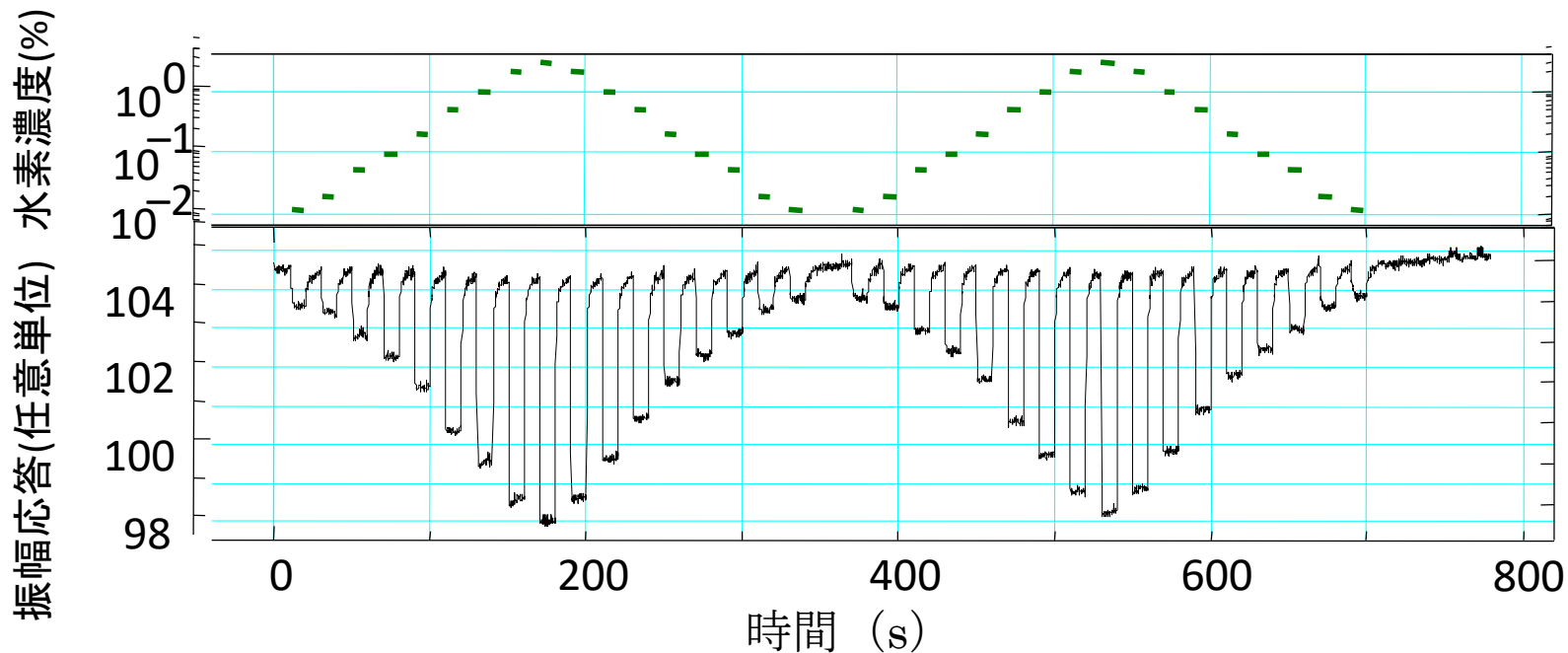
方式	特徴	検出濃度範囲	応答時間
接触燃焼	酸素必要	0.01% - 4%	5s
電界効果トランジスタ(FET)	高感度 高濃度飽和	10ppm - 1%	<2s
電気抵抗	低感度	1% - 100%	5s
弾性表面波(平面型)	高濃度可 応答遅い	0.1% - 100%	>100 s (長い)
ボールSAW	世界最高のワイドレンジ(6桁)	1ppm - 100%	2s

水素ステーション水素センサの開発

濃度 0.01% から 3%の水素への感度と再現性

株式会社山武 (現Azbil)にセンサ素子・回路提供
水素流量調節弁の漏れ検出用水素センサ開発

[3] 佐藤一太郎: azbil Technical Review 2007-12, 30 (2007).



各種水素ガスセンサの比較

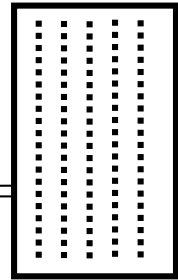
方式	特徴	検出濃度範囲	応答時間
接触燃焼	酸素必要	0.01% - 4%	5s
電界効果トランジスタ(FET)	高感度 高濃度飽和	10ppm - 1%	<2s
電気抵抗	低感度	1% - 100%	5s
弾性表面波 (平面型)	高濃度可 応答遅い	0.1% - 100%	>100 s (長い)
ボールSAW	世界最高のワイドレンジ(6桁)	1ppm - 100%	2s

ボールSAWガスクロマトグラフ (CREST)

環境の
多種類の
化学物質

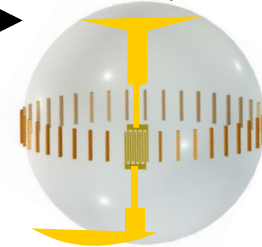


ガス濃縮器



従来Si ⇒ 世界初
メタルMEMSカラム
強度10倍コスト1/10

ボールSAW
センサ



捕集器

サンプルループ

ヘルスケア
・シックハウ
スガス
・呼気分析



ポンプ・バルブ
コントローラ

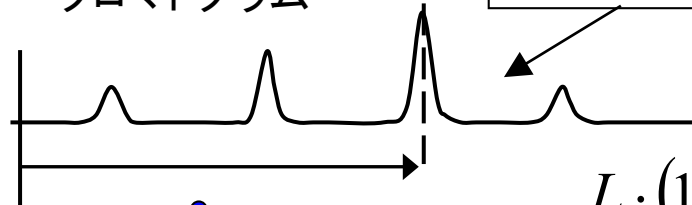
クロマトグラム

センシ
ング集積
回路・

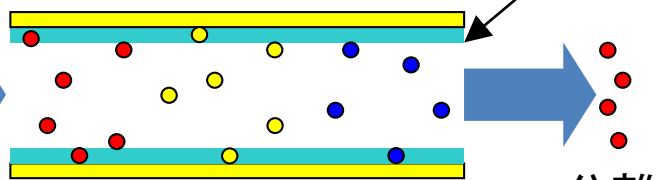
ガス再利用
カラムスイッ
チング ⇒
C1-C9高速測
定

カラム

固定相



混合ガス



分離

$$\text{保持時間 } t_R = \frac{L \cdot (1 + k)}{u}$$

L : カラム長さ

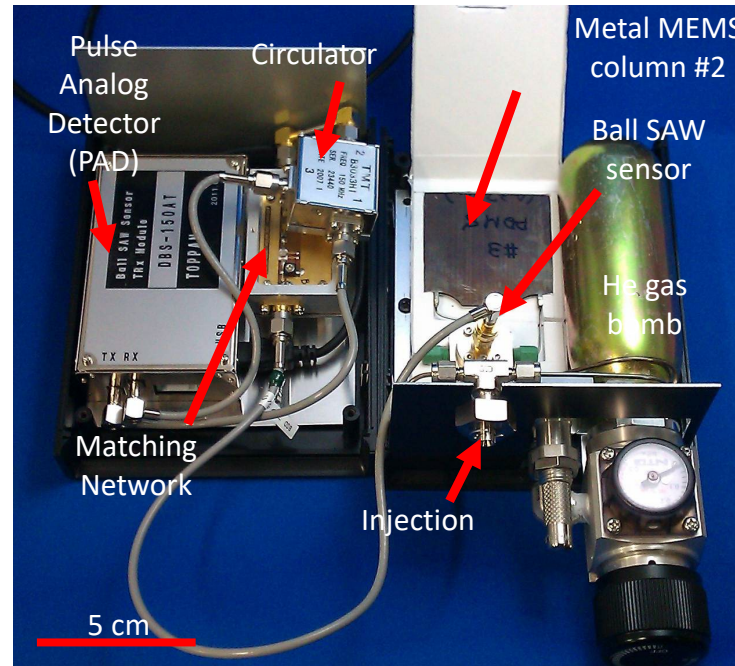
u : キャリアガス流速

k : 分配比

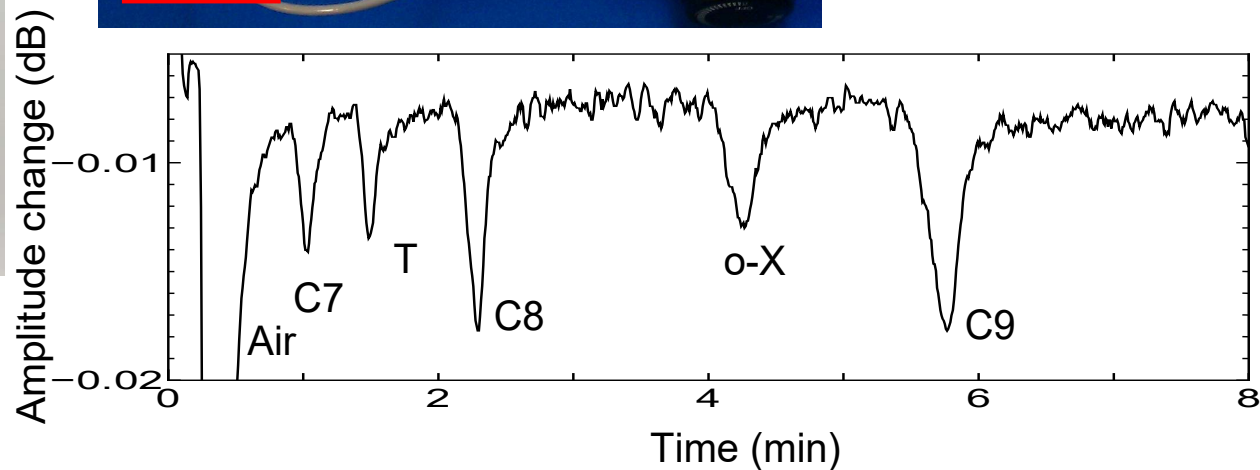
ガスごとに気相から固定相に溶解する分配比が異なるためカラム通過時間(保持時間)が変化

2010
Sensor
Device 国際会議
Best
paper
award
受賞

手のひらサイズの ガスクロマトグラフプロトタイプ



環境の多種類の化学
物質のセンシング
2006～2011年度
戦略的創造研究推進
事業(CREST)成果

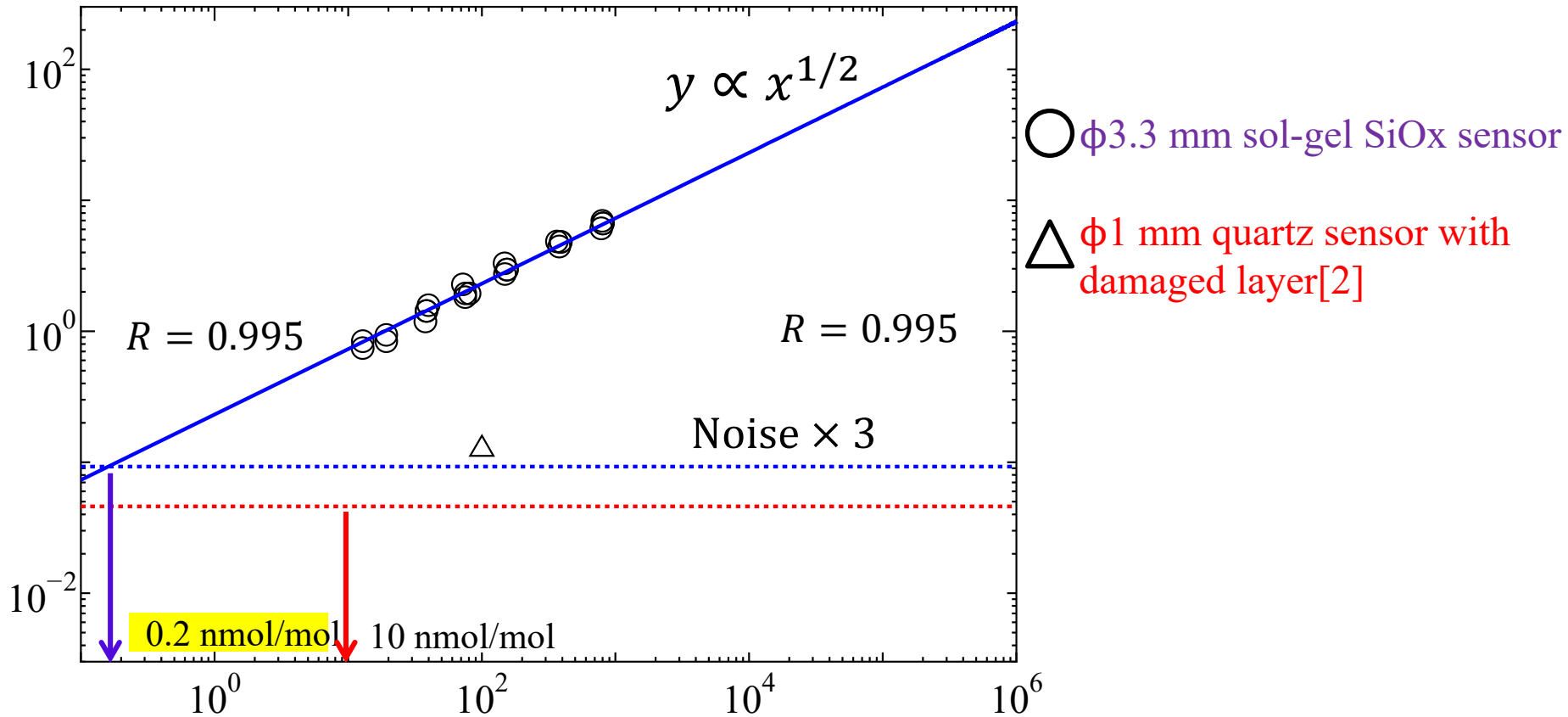


3. ボールSAW微量水分計 と技術の進展

➤理論と実験で製品開発を推進。

- なぜ微量水分に感度があるか？
- 2周波による水晶の温度補償
- 微量水分とセンサ表面温度の同時計測
- 異なるバックグラウンドガス中の微量水分計測
- バックグラウンドガスのガスパラメータ計測

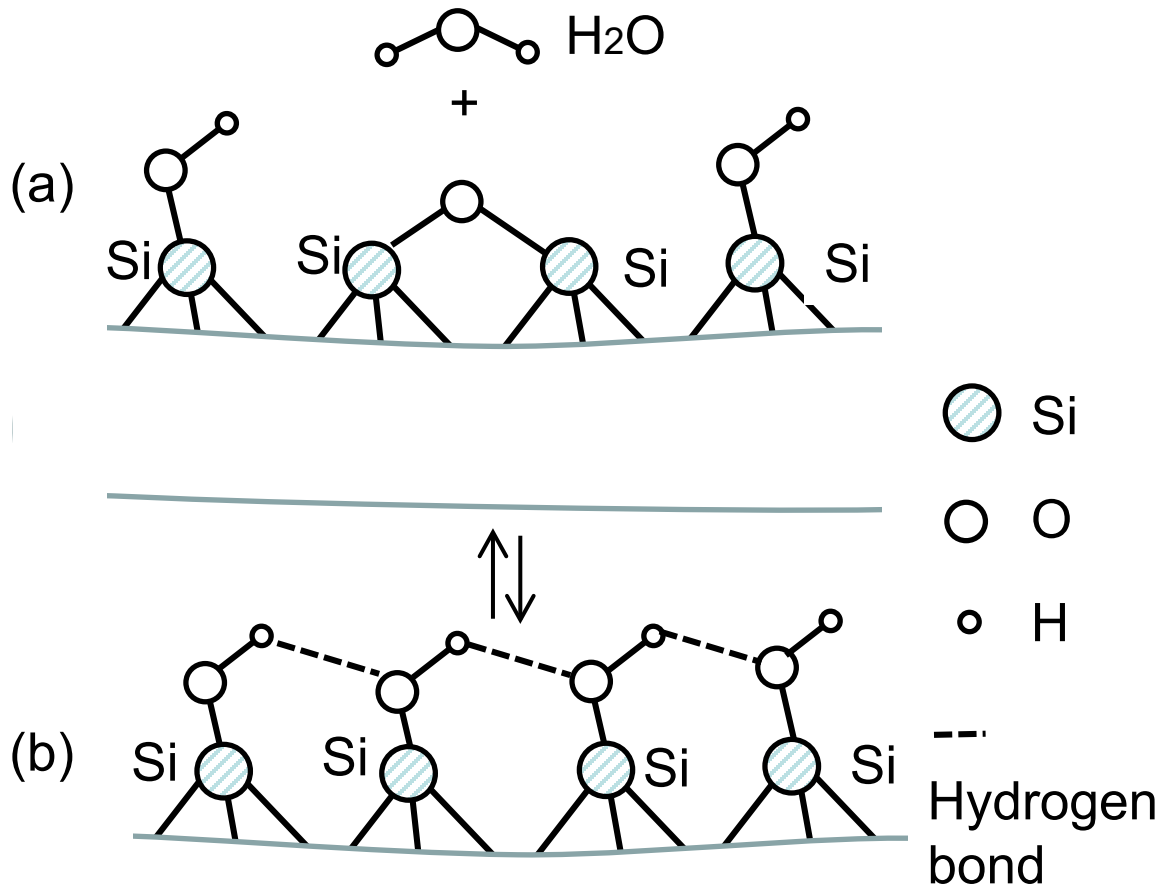
検出感度の評価



- 水晶の加工変質層を用いた基礎研究[2]と同様に水分濃度の平方根に比例した.
- 非晶質シリカSiOx 感応膜センサは、10倍高感度だった.
- S/N=3 における検出限界は 0.2 nmol/mol (0.2 ppbv)

[4] Takeda et al: Int. J. Thermophys. **33** (2012) [DOI: 10.1007/s10765-012-1223-z]

水分計の応答機構



シロキサンの水和によるシラノール形成

$$\text{H}_2\text{O} + \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \leftrightarrow 2 \equiv\text{Si}-\text{OH}$$

 この反応によるシラノール濃度は

$$[\text{OH}] \propto \sqrt{K[\text{H}_2\text{O}]}$$

平方根の濃度依存性が再現

[5] 検証文献 Suzanne L. Warring, etl al., “Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during **Room-Temperature Hydration/ Dehydration** of **Amorphous Silica** Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy”, Langmuir 2016, 32, 1568–1576

2つの周波数の測定を用いる温度補償法 two-frequency measurement (TFM)

周波数 f_1 および f_2 における遅延時間変化は

$$\Delta t_1 = A\Delta T + f_1(B_m\Delta m + B_G\Delta G) \cdots (1)$$

$$\Delta t_2 = A\Delta T + f_2(B_m\Delta m + B_G\Delta G) \cdots (2)$$

ここで ΔT , Δm , ΔG は、温度変化、ガスによる質量負荷、弾性率変化で、

A : SAW 音速の温度係数

B_m : センサの質量負荷感度

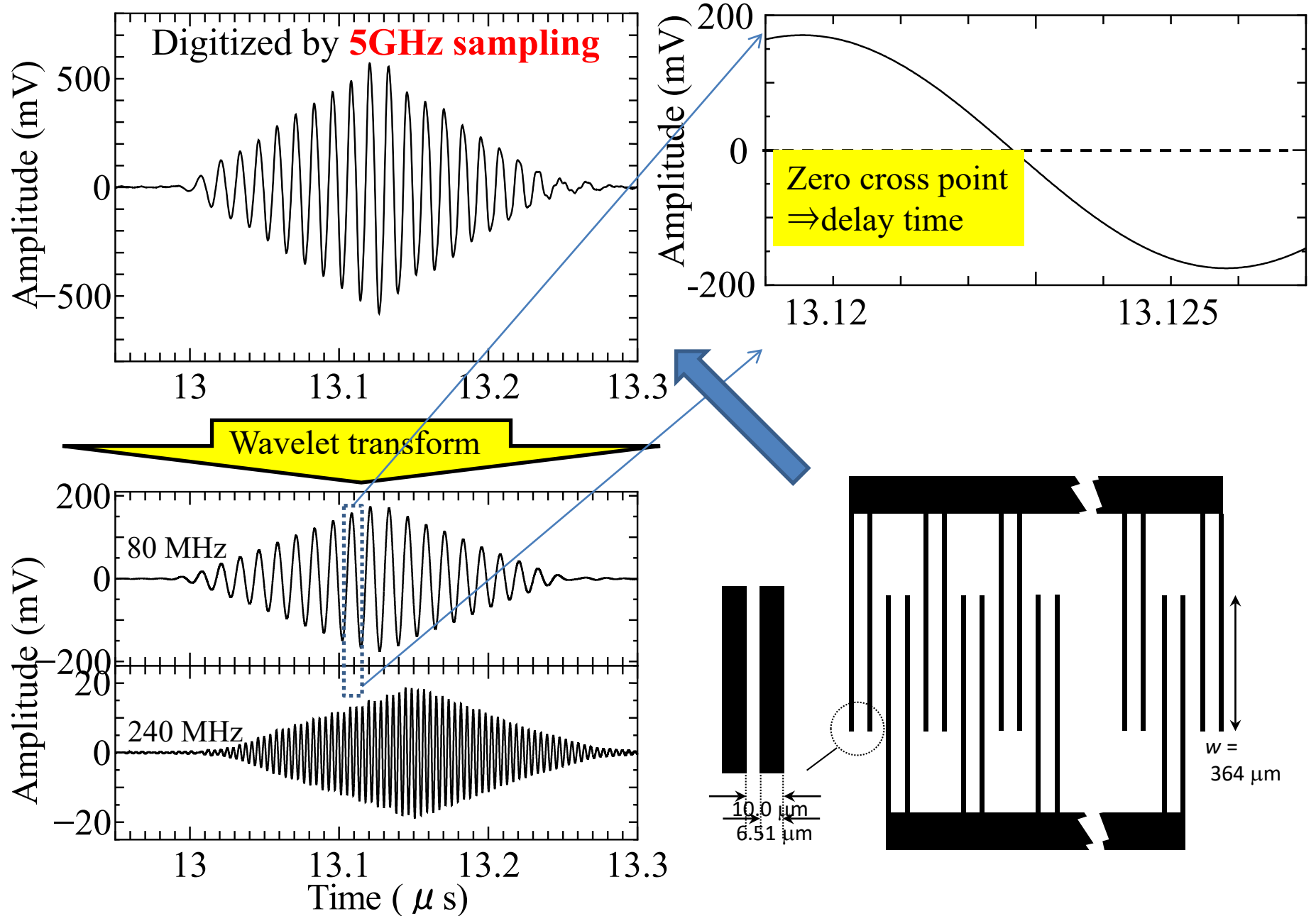
B_G : 弾性率変化の感度

式(1)を式(2)から減じると ΔT が消去され、温度の影響を受けない遅延時間変化

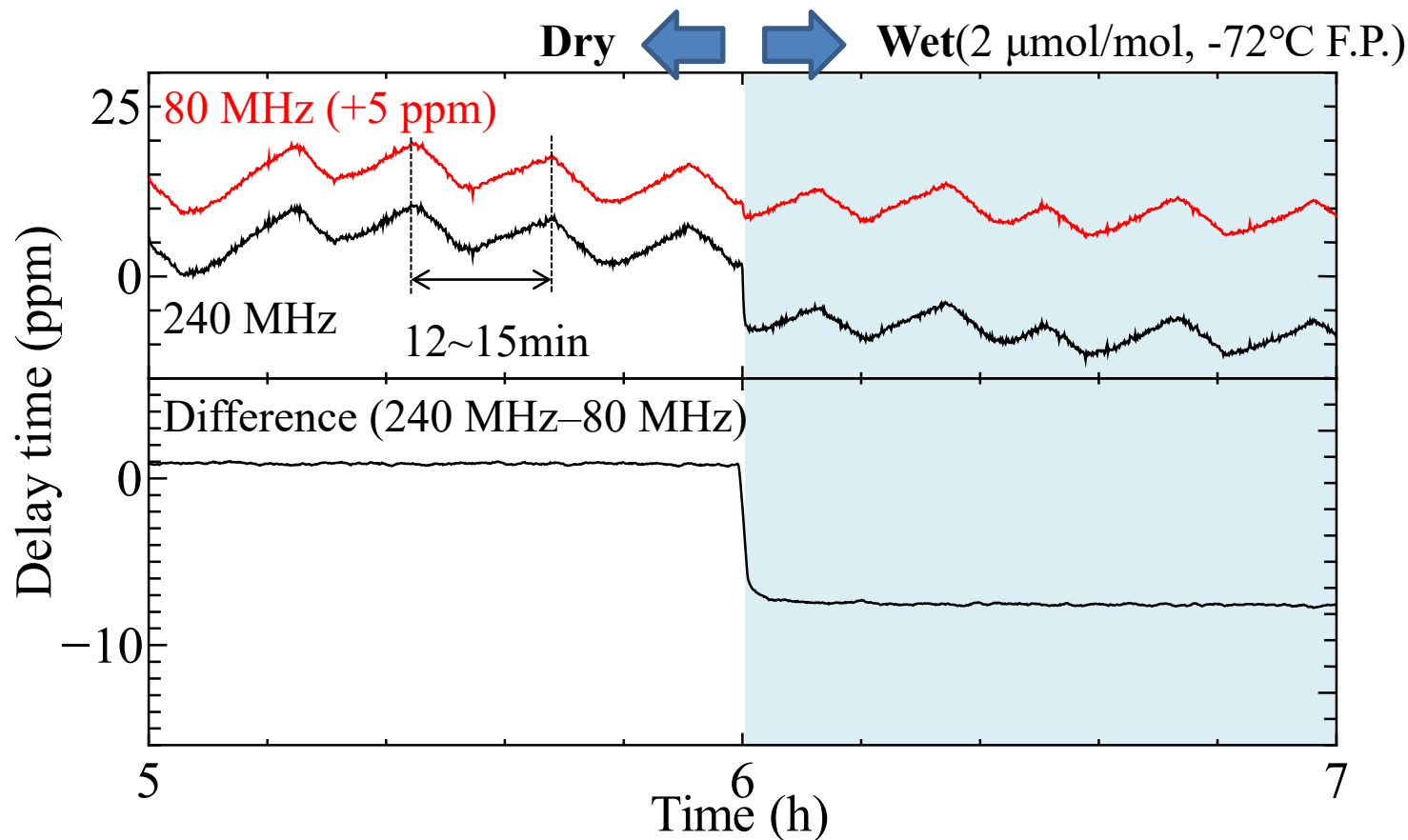
$$\Delta t = \Delta t_2 - \Delta t_1 = (f_2 - f_1)(B_m\Delta m + B_G\Delta G) \quad (3)$$

が得られる(温度補償)。

2周波温度補償のための電極構成と波形



2周波温度補償の検証



- 12 ~ 15 分周期の遅延時間変化は空調の温度制御ゆらぎ ($24^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$).
- 温度補償法により、このゆらぎは除去され、Dry→Wetの2ppmvの水分濃度変化のみを検知した。

2周波測定によるガス濃度と温度の同時測定

周波数 f_1 の相対遅延時間変化(DTC)を $\Delta t_1 = \Delta \tau_1 / \tau_1$ 、周波数 f_2 の DTC を

$\Delta t_2 = \Delta \tau_2 / \tau_2$ とすると、

$$\Delta t_1 = B(T)f_1G(w) + A_1(T - T_{\text{REF}}) \quad (1)$$

$$\Delta t_2 = B(T)f_2G(w) + A_2(T - T_{\text{REF}}) \quad (2)$$

と表される。ここで $B(T)$ は温度の関数としての感度、 w はガス濃度、 $G(w)$ はガス濃度の関数である。また T_{REF} は基準温度、 A_1 、 A_2 は周波数 f_1 および f_2 における単位温度変化当たりの遅延時間変化を表す温度係数である。 $A_2/A_1 = C$ とおき、(1)× $F(f_2)/F(f_1)$ - (2)より

$$\Delta t_T = A_1(T - T_{\text{REF}}) = \frac{(f_2 / f_1)\Delta t_1 - \Delta t_2}{(f_2 / f_1) - C} \quad (3)$$

を得る。これから、温度を求めることができる。

なお、これとは別に、(2)-(1)× C より結晶の温度係数の影響を補償した DTC

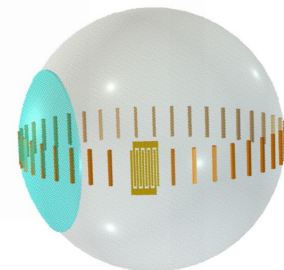
$$\Delta t_w = \Delta t_2 - C\Delta t_1 = (f_2 - Cf_1)B(T)G(w) \quad (5)$$

が得られる。これからガス濃度を求められるが、 $B(T)$ 項のため温度変動により誤差が生じる。しかし(3)により温度を測れば補正できる。

温度が変化すると、センサ感度
が変化して、ガス濃度測定に誤差が生じる。



Ballによる温度測定と感度補正でガス濃度測定可。



温度変動下における温度と水分濃度の同時測定結果

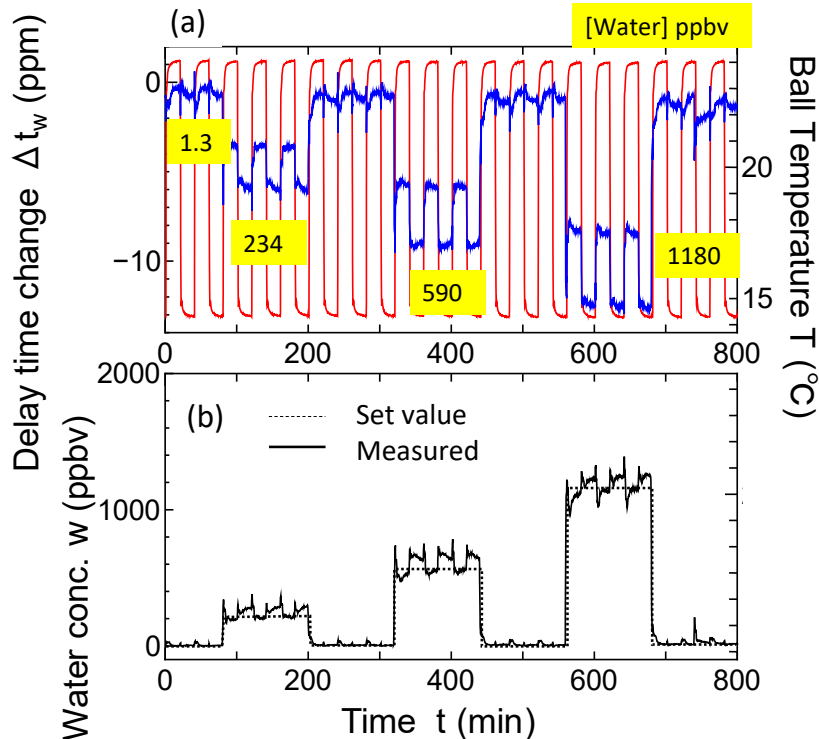
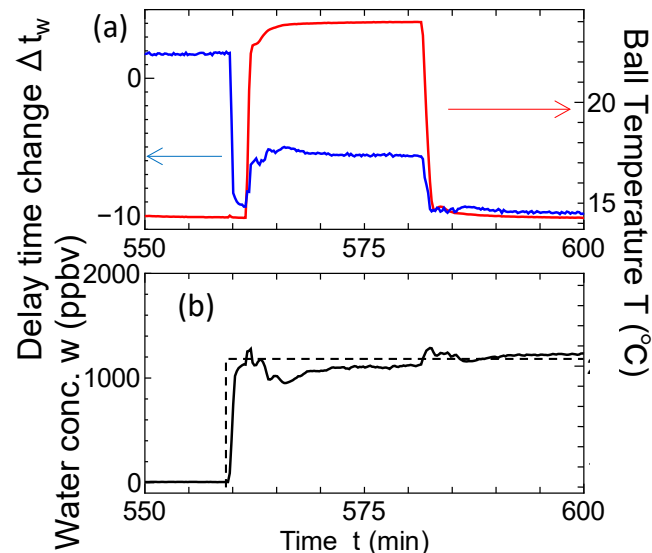


Table I 14°Cと24°C
における遅延時間
変化 Δt_w (ppm)
の水分濃度依存性

w (ppb)	14°C	24°C
1.3	-0.65	-0.36
234	-6.13	-3.33
590	-8.94	-5.94
1180	-12.7	-8.56



左:(a) 水分による遅延時間変化(青線;左軸)と(3)式による温度測定結果(赤線;右軸)
(b) (5)式による水分濃度の計算結果
右:水分濃度が1.3↗1180ppbvと変化する時間帯の拡大

遅延時間変化は、水分濃度と温度が同時に変化するため複雑な挙動を示したが、(5)式を用いて計算した水分濃度は、図(b)のように、設定値をほぼ正しく再現した。

米国特許出願済み [6] Yamanaka et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 56, 07JC04 (2017)

微量水分計における減衰応答の周波数依存性

周波数依存性の違いを利用して、水分とバックグラウンドガスを独立に測定

水分子による膜の粘弾性減衰[7]

$$\alpha_V =$$

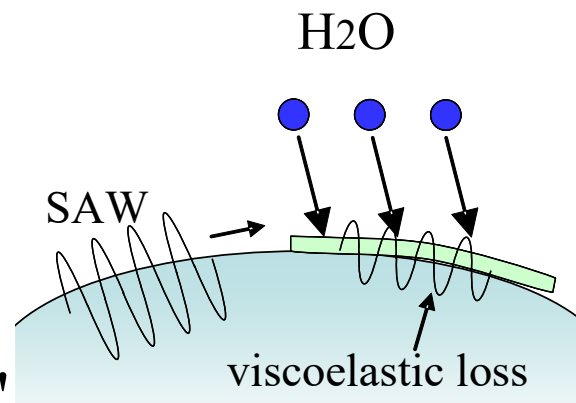
$$\frac{(2\pi f)^2 h}{V^3} (c_1 + 4c_3) G''$$

周波数の2乗に比例

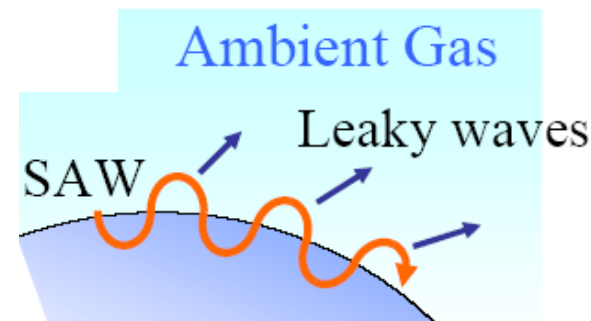
バックグラウンドガスへの漏洩減衰[8]

$$\alpha_L = \frac{f P}{\rho_S V_S^2} \sqrt{\frac{\gamma M}{RT}}$$

周波数に比例



H₂Oによる粘弾性減衰



バックグラウンドガスへの漏洩減衰

[7] S. J. Martin, et al Anal. Chem., 66, 2201 (1994)

[8] A. J. Slobodnik, Jr., J. Appl. Phys., 43, 2565 (1972)

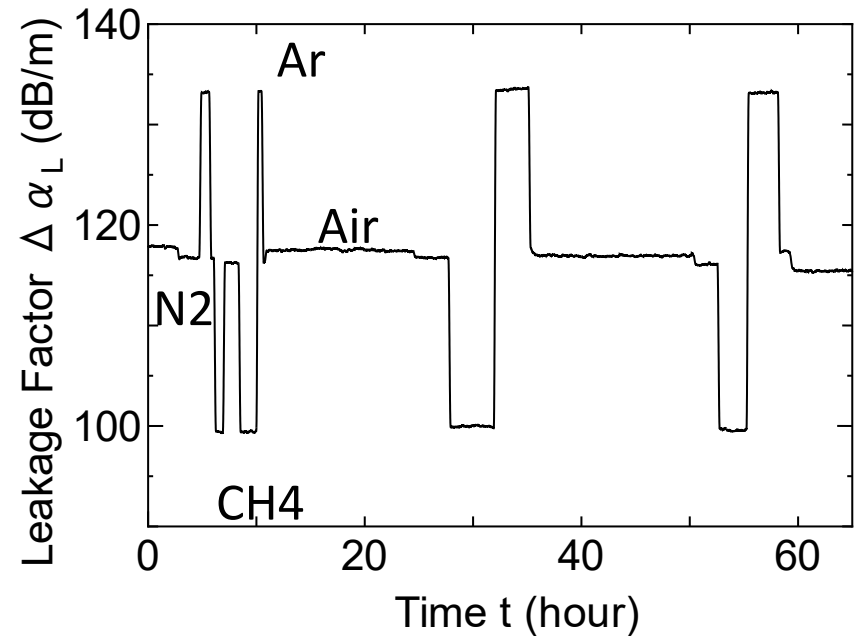
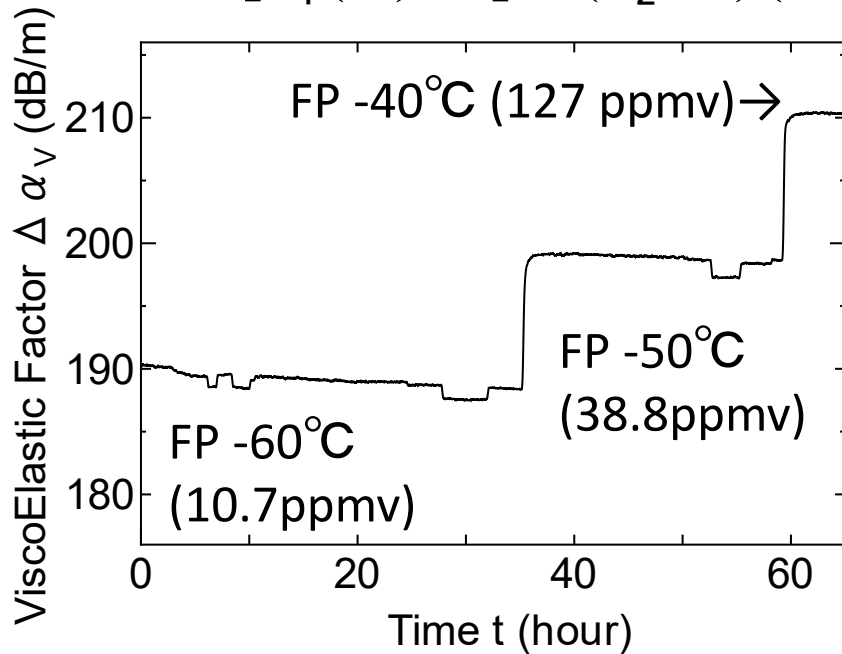
粘弾性減衰のバックグラウンド除去

Viscoelastic factor

$$\begin{aligned}\Delta\alpha_V &= \left[\alpha_2 - (f_2 / f_1) \alpha_1 \right] / l \\ &= 6[a_1(w) / l] + (a_2 / l)(3^y - 3)\end{aligned}$$

Leakage factor

$$\begin{aligned}\Delta\alpha_L &= \left[(f_2 / f_1)^2 \alpha_1 - \alpha_2 \right] / l \\ &= 6\alpha_L + (a_2 / l)(9 - 3^y)\end{aligned}$$

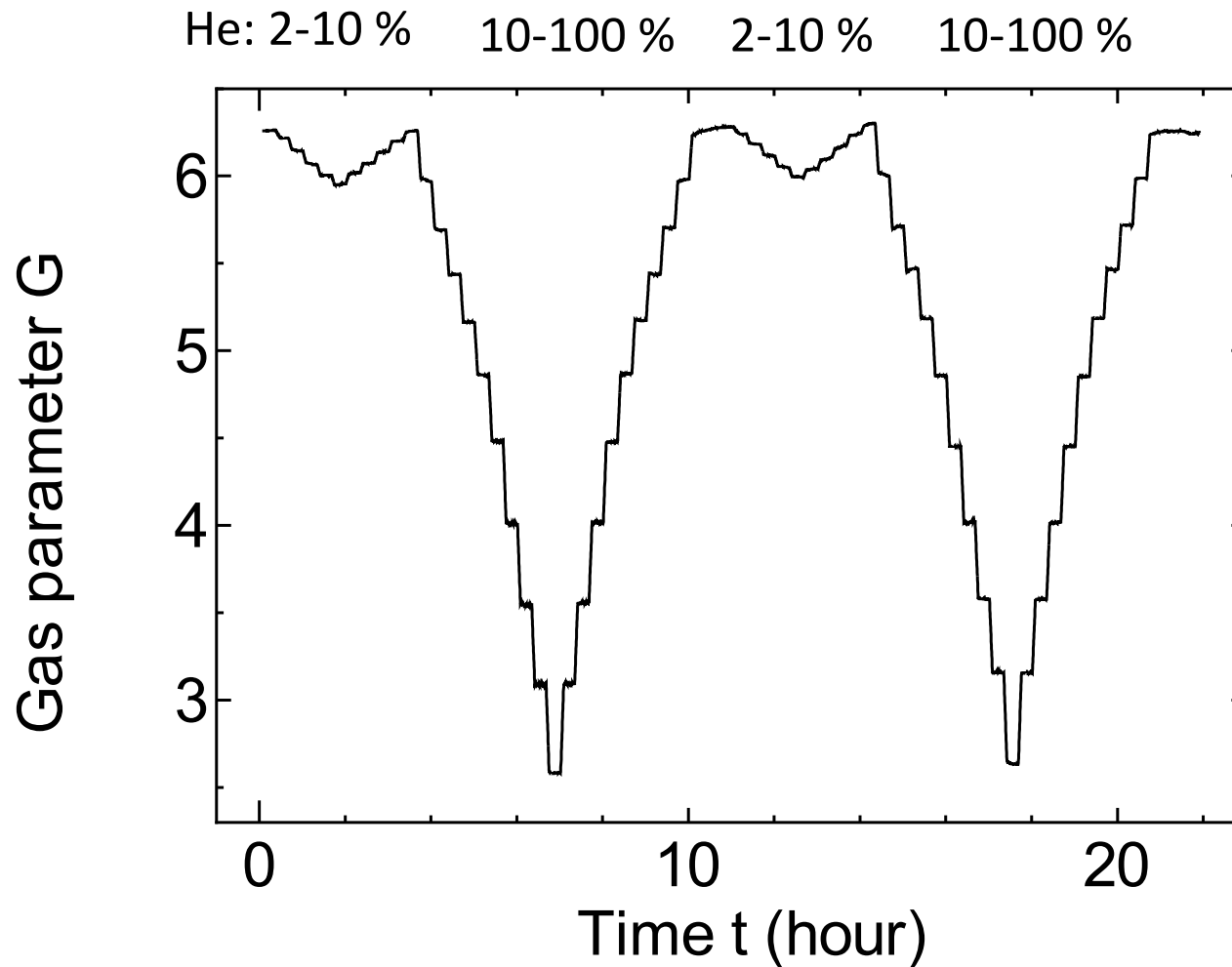


周波数比を掛けて減算することでバックグラウンドガスの影響を除去できた粘弾性減衰の校正曲線を作成して、露点(水分濃度)を求められる。

[9] Yamanaka et. al., Proc. 39th Symp. Ultrason. Electron., p. 3J2-5 (2018)

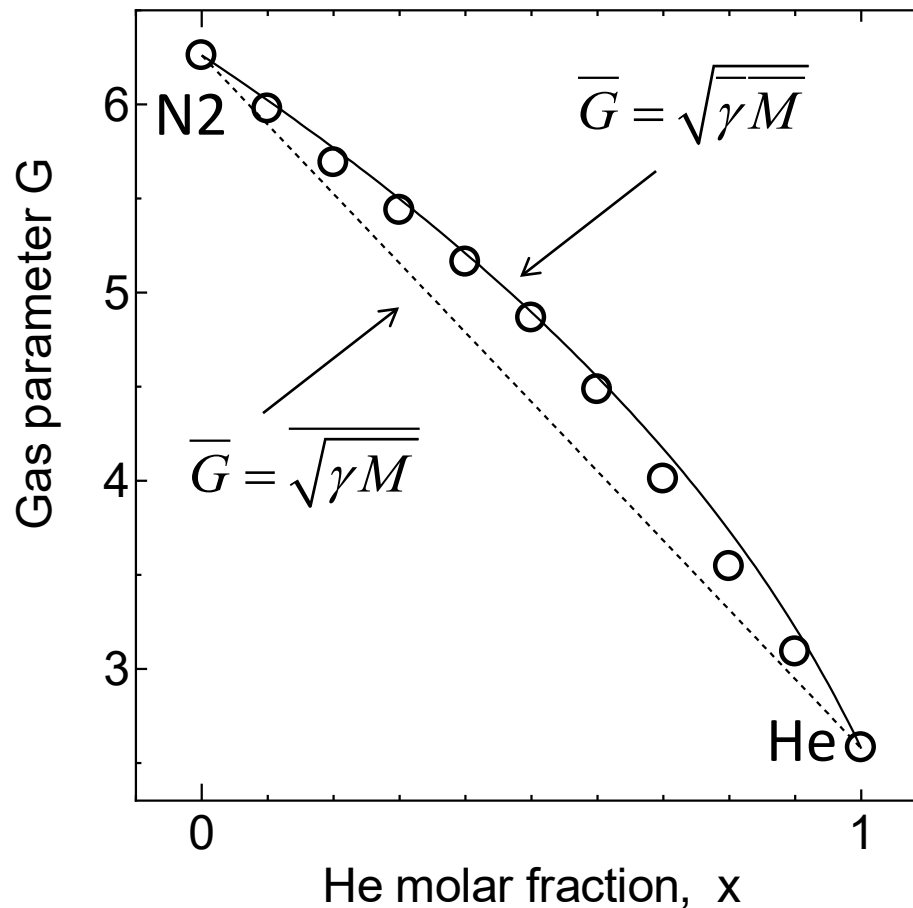
He/N₂混合ガスのGas Parameter測定

- ・窒素とHeの混合ガスの組成を変化させて、ガスパラメーターを測定



混合ガスのGas parameter

- ・比熱比の平均値と分子量の平均値から計算した混合ガスのガスパラメーターと測定値が一致した。



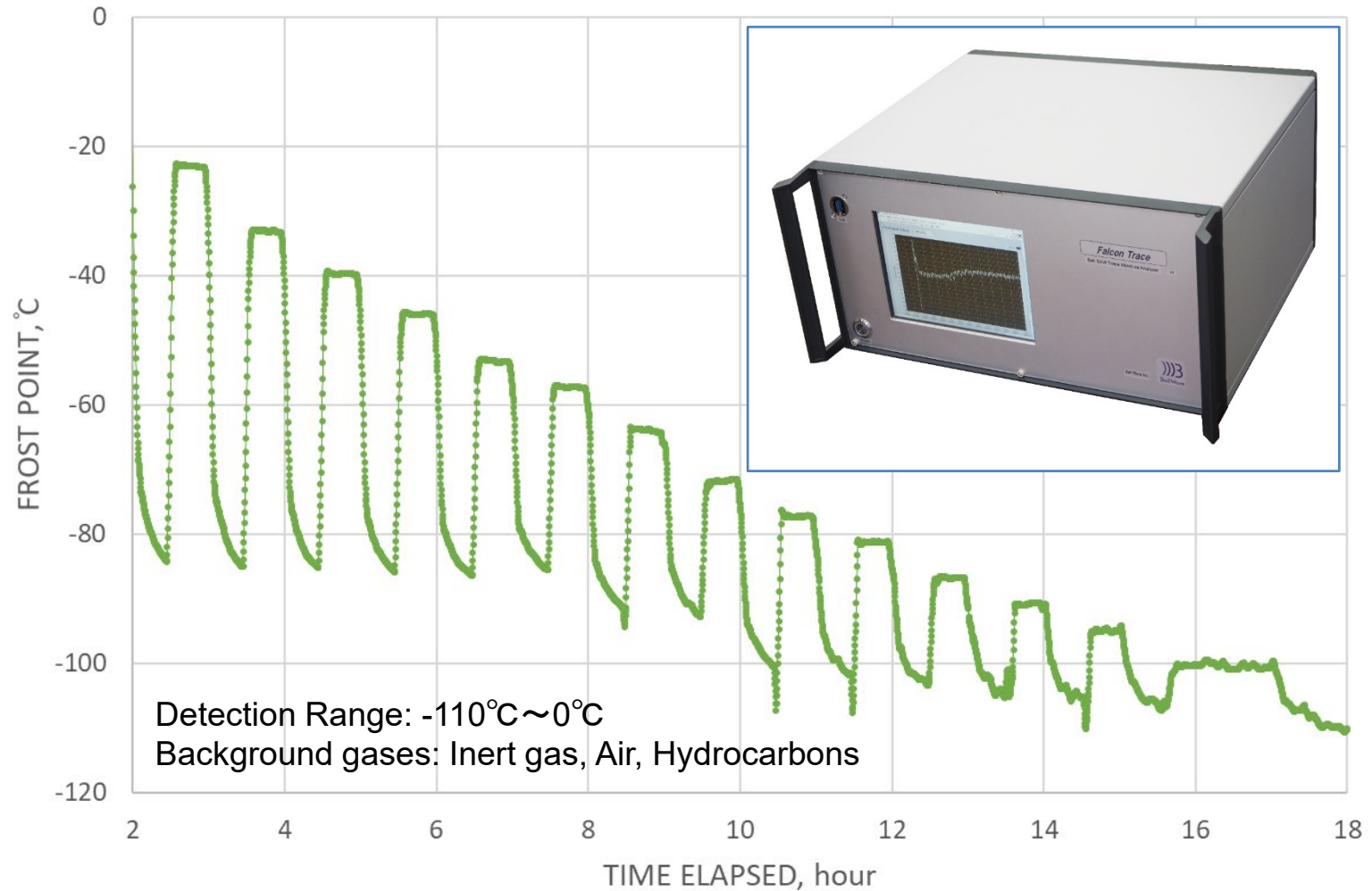
⇒混合ガスのガスパラメーターから、ガスの組成を求めることができる。

4. ボールSAW微量水分計の製品化

＞大学発ベンチャーで研究成果の社会実装。

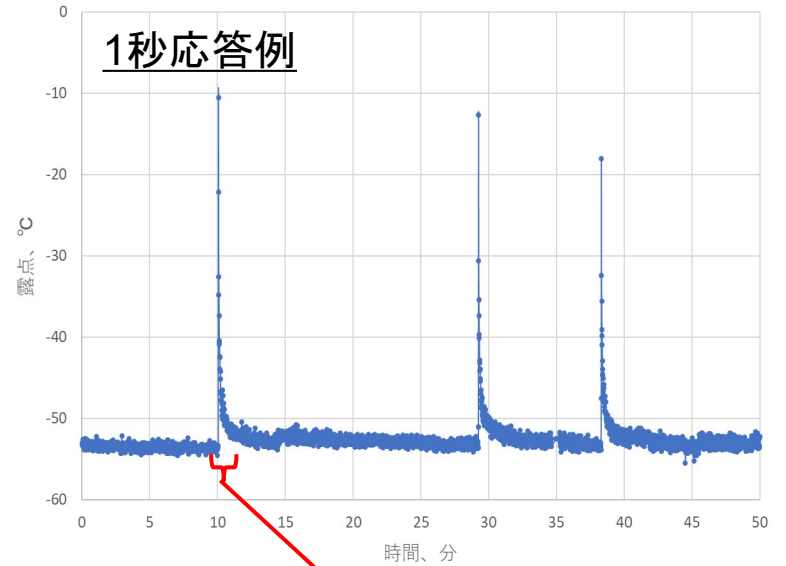
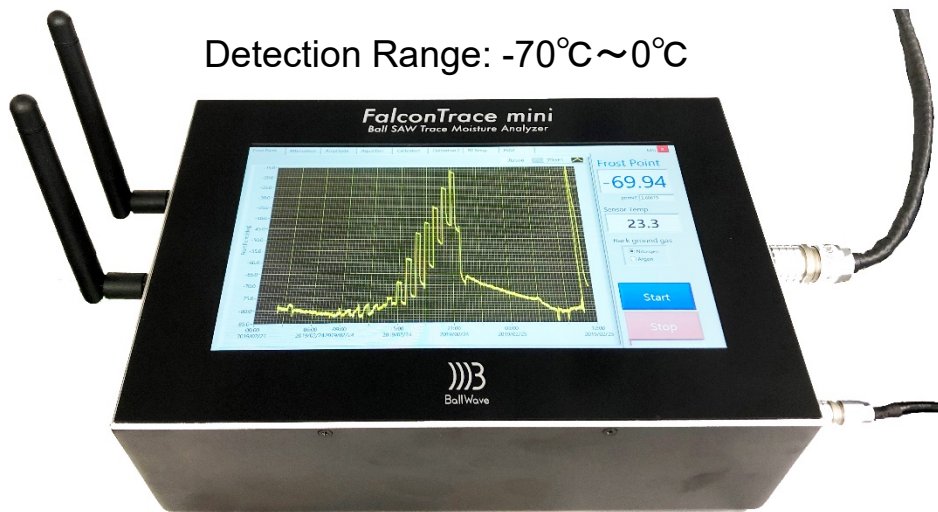
- フラッグシップ機 Falcon Trace
- 高速普及版 Falcon Trace mini
- ボールウェーブ（株）の成長戦略

フラッグシップ機 Falcon Trace

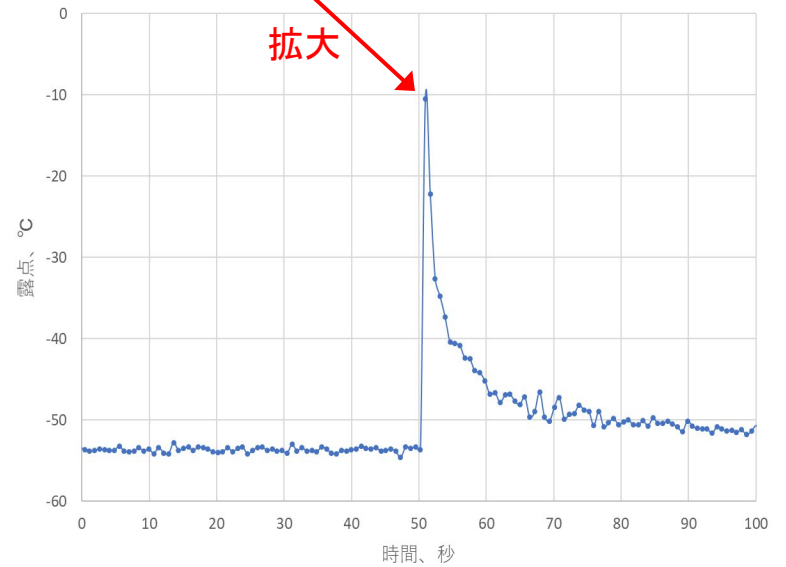


高速普及版 FalconTrace mini

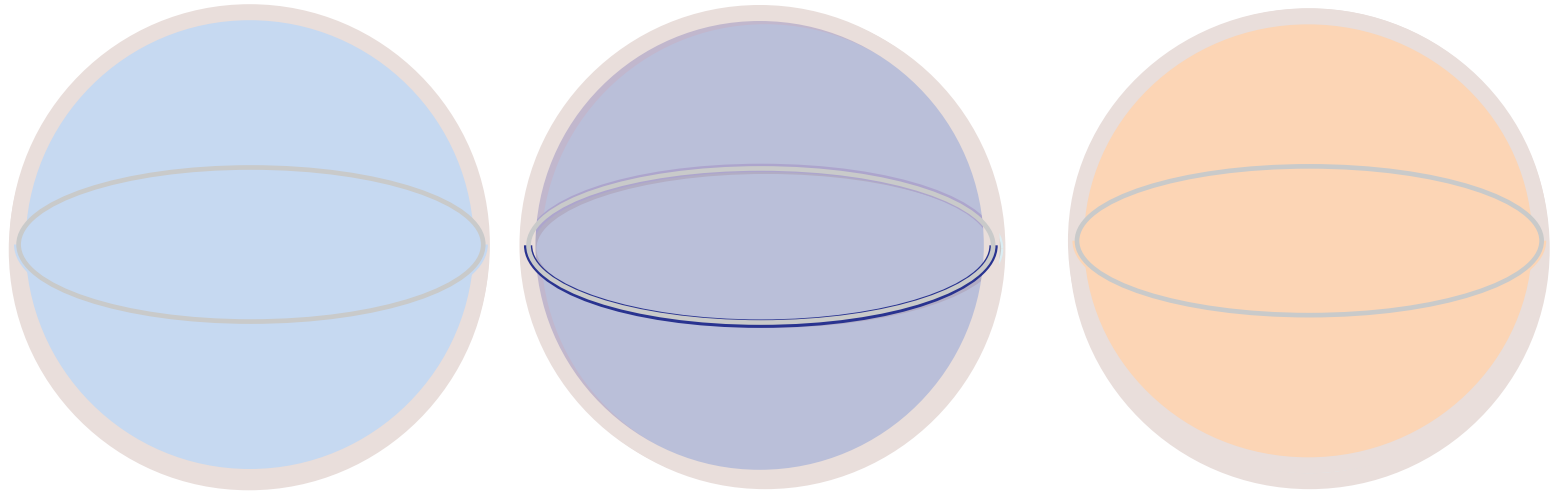
Detection Range: $-70^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$



センサヘッド



ボールSAWセンサの強み



測定ガス	水蒸気	有機混合ガス	水素
感応膜	非晶質シリカ	ジメチルシロキサン (カラム材料)	パラジウム合金 (Pd Ni, Pd Pt)
方式	単一センサ	ガスクロ	単一センサ

異なる感応膜を用いるとあらゆるガスセンシングが可能
⇒ **同一プラットフォーム**

ボールSAWセンサの実績

**超微量水分計
量産販売を開始**

**微量水分が品質に悪影響を
及ぼす半導体製造などに採用**



(Falcon Trace / Falcon Trace-mini)



**ppm(100万分の1) ~ ppb(10億分の1) オーダーまで
ワイドレンジを超高速・高感度センシング**

ボールSAWセンサの目指すところ

手のひらサイズ
ガスクロを試作開発



多用途
ケミカルセンシングの可能性

ドローンの「鼻」で
大気汚染センシング



小型ガスクロで
物流中の鮮度管理



警察犬と同等の
危険察知





BEYOND THE WAVE

Ball Wave Inc.