

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/196723 A1

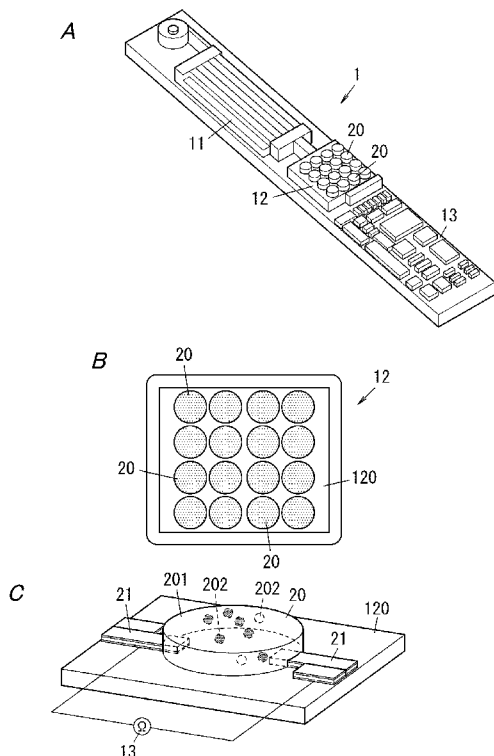
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011854
- (22) 国際出願日: 2022年3月16日(16.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-046557 2021年3月19日(19.03.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番6-1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中尾 厚夫 (NAKAO, Atsuo). 守法 篤(SHUNORI, Atsushi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 北斗特許事務所(HOKUTO PATENT ATTORNEYS OFFICE);

〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目12-17 梅田スクエアビル Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

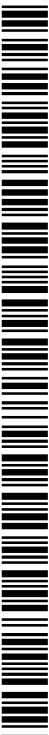
(54) Title: SENSITIVE MEMBRANE, AND GAS SENSOR

(54) 発明の名称: 感応膜及びガスセンサ



(57) Abstract: Provided is a sensitive membrane with which a response to moisture can be suppressed. A sensitive membrane 20 comprises: a membrane main body 201 containing a sensitive material; and a plurality of electrically conductive particles 202 contained in the membrane main body 201. The membrane main body 201 can expand by adsorbing an object being detected. A ratio M1/M2 between a mass M1 of the sensitive material and a mass M2 of the plurality of electrically conductive particles 202 is at most equal to 0.4.

(57) 要約: 水分に対する応答を抑制することができる感応膜を提供する。感応膜20は、感応材料を含む膜本体201と、膜本体201に含まれる複数の導電性粒子202と、を備える。膜本体201は、被検出物の吸着により膨張可能である。感応材料の質量M1と複数の導電性粒子202の質量M2との比M1/M2が、0.4以下である。



WO 2022/196723 A1

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：感応膜及びガスセンサ

技術分野

[0001] 本開示は、感応膜及びガスセンサに関する。より詳細には、感応材料を含む膜本体と、前記膜本体に含まれるカーボンブラックと、を備える感応膜及びガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、人工嗅覚システムに使用されるセンサが記載されている。このセンサは、流体中の被検体を検出するものであって、導電性修飾粒子を含んでなる層を含み、電氣的測定装置に電氣的に接続されている。前記導電性修飾粒子としては、少なくとも1つの有機基を有するカーボンブラックを含んでいる。

[0003] この種のセンサにおいては、被検体以外の水分にセンサが応答しやすいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2004-510953号公報

発明の概要

[0005] 本開示は、水分に対する応答を抑制することができる感応膜及びこれを備えたガスセンサを提供することを目的とする。

[0006] 本開示の一態様に係る感応膜は、感応材料を含む膜本体と、前記膜本体に含まれる複数の導電性粒子と、を備える。前記膜本体は、被検出物の吸着により膨張可能である。前記感応材料の質量M1と前記複数の導電性粒子の質量M2との比M1/M2が、0.4以下である。

[0007] 本開示の一態様に係る感応膜は、感応材料を含む膜本体と、前記膜本体に含まれる複数の導電性粒子と、を備える。前記膜本体は、被検出物の吸着により膨張可能である。前記感応材料の体積V1と前記複数の導電性粒子の体

積 V_2 との比 V_1/V_2 が、 0.72 以下である。

[0008] 本開示の一態様に係るガスセンサは、前記感応膜と、前記感応膜と電氣的に接続される電極と、を備える。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1 Aは、本開示の一実施形態に係るガスセンサを示す斜視図である。図1 Bは、同上のセンサ部を示す平面図である。図1 Cは、同上の感応膜を示す斜視図である。

[図2]図2 A及び図2 Bは、同上の感応膜の動作を示す説明図である。図2 Cは、同上の感応膜の動作で得られる時間に対する抵抗値の変化の一例を示すグラフである。

[図3]図3 Aは、同上の被検出物（VOC）に対するセンサ感度であって、感応材料とカーボンブラックとの質量比と、センサ感度との関係を示すグラフである。図3 Bは、同上の水分に対するセンサ感度であって、感応材料とカーボンブラックとの質量比と、センサ感度との関係を示すグラフである。図3 Cは、同上の感応材料とカーボンブラックとの質量比と、被検出物（VOC）に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。

[図4]図4 Aは、同上の被検出物（VOC）に対するセンサ感度であって、感応材料とカーボンブラックとの体積比と、センサ感度との関係を示すグラフである。図4 Bは、同上の水分に対するセンサ感度であって、感応材料とカーボンブラックとの体積比と、センサ感度との関係を示すグラフである。図4 Cは、同上の感応材料とカーボンブラックとの体積比と、被検出物（VOC）に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。

[図5]図5 Aは、同上の感応膜の断面の走査顕微鏡写真である。図5 Bは、図5 Aの拡大した走査顕微鏡写真である。図5 C及び図5 Dは、同上の感応膜の断面の概略図である。

[図6]図6 Aは、同上の感応材料とカーボンブラックとの質量比と、被検出物

(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。図6Bは、同上の感応材料とカーボンブラックとの体積比と、被検出物(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。

[図7]図7Aは、同上の感応材料とカーボンブラックとの質量比と、被検出物(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。図7Bは、同上の感応材料とカーボンブラックとの体積比と、被検出物(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。

[図8]図8Aは、同上の感応材料とカーボンブラックとの質量比と、被検出物(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。図8Bは、同上の感応材料とカーボンブラックとの体積比と、被検出物(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。

[図9]図9Aは、同上の感応材料とカーボンブラックとの質量比と、被検出物(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。図9Bは、同上の感応材料とカーボンブラックとの体積比と、被検出物(VOC) に対するセンサ感度と水分に対するセンサ感度の比との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] (実施形態1)

(1) 概要

図1Aは、本実施形態に係るガスセンサ1の概略的な構成図である。ガスセンサ1は、例えば、検出対象の分子としてニオイ成分の分子を検出するために用いられる。ニオイ成分の分子としては、揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds) 及びアンモニア等があるが、ガスセンサ1は検出対象の分子としてVOCを検出するために用いられる。ガスセンサ1は、例えば、食品から捕集したガス、人体から採取した呼気、又は建物の部屋か

ら採取した空気等の試料ガスに含まれる匂い成分の分子であるVOCを検出する。なお、ガスセンサ1の検出対象の分子はVOCに限定されず、VOCを含む複数種類のニオイ成分の分子でもよいし、ニオイ成分以外の分子、例えば、可燃性ガス、一酸化炭素等の有毒ガス等の分子でもよい。

[0011] 図1Aに示すように、ガスセンサ1は、供給部11と、センサ部12と、処理部13と、を備える。供給部11は、センサ部12に対してニオイ分子を含む試料ガス及び参照ガスを供給する。センサ部12は、複数の感応膜20と複数の電極21とを備えている。処理部13は、センサ部12で得られた抵抗値の変化を検出する検出部及びガスセンサ1の動作を制御する制御部を備える。供給部11は、試料ガス及び参照ガスが流通する配管を有する。処理部13は、検出部及び制御部を構成する電気回路を有する。

[0012] 図1Bに示すように、センサ部12は、基板120上に複数の感応膜20を設けて形成されている。複数の感応膜20は、縦方向及び横方向に複数（本実施形態では4つ）ずつ並んで配置されている。各感応膜20は、平面視で円形に形成される。なお、センサ部12における感応膜20の数、配置、及び形状は、図1Bに限定されるものではなく、ガスセンサ1の種類などに応じて適宜変更可能である。

[0013] 図1Cに示すように、感応膜20は、膜本体201と導電性粒子202とを含んでいる。導電性粒子202は、膜本体201のマトリックス中に分散されている。

[0014] 膜本体201は、感応材料を含んでいる。感応材料は、膜本体201が吸着すべき化学物質の種類、及び／または導電性粒子202の種類などに応じて、選択される。感応材料は電気絶縁性を有する有機材料で構成され、例えば、高分子及び低分子からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む。感応材料は、特に高分子を含むことが好ましい。なお、感応材料が高分子を含むと、膜本体201は耐熱性を有することができる。

[0015] 感応材料の好ましい例は、ガスクロマトグラフにおけるカラムの固定相として市販されている材料を含む。より具体的には、感応材料は、例えば、ポ

リアルキレングリコール類、ポリエステル類、シリコーン類、グリセロール類、ニトリル類、ジカルボン酸モノエステル類、及び脂肪族アミン類からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む。この場合、膜本体201は、ガス中の化学物質、特に揮発性有機化合物を容易に吸着できる。

[0016] ポリアルキレングリコール類は、例えば、ポリエチレングリコール（耐熱温度170℃）を含む。ポリエステル類は、例えば、ポリ（ジエチレングリコールアジペート）及びポリ（エチレンサクシネート）からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む。シリコーン類は、例えば、ジメチルシリコーン、フェニルメチルシリコーン、トリフルオロプロピルメチルシリコーン、及びシアノシリコーン（耐熱温度275℃）からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む。グリセロール類は、例えば、ジグリセロール（耐熱温度150℃）を含む。ニトリル類は、例えば、N，N-ビス（2-シアノエチル）ホルムアミド（耐熱温度125℃）及び1，2，3-トリス（2-シアノエトキシ）プロパン（耐熱温度150℃）からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む。ジカルボン酸モノエステル類は、例えば、ニトロテレフタル酸修飾ポリエチレングリコール（耐熱温度275℃）及びジエチレングリコールサクシネート（耐熱温度225℃）からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含む。脂肪族アミン類は、例えば、テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン（耐熱温度125℃）を含む。

[0017] 導電性粒子202はカーボンブラックを構成する粒子である。カーボンブラックは、炭化水素あるいは炭素を含む化合物を不完全燃焼して得られる超微細な球形粒子の集合体である。膜本体201中にはカーボンブラックの他に、導電性を有する粒子として、例えば、導電性ポリマー、金属、金属酸化物、半導体、超伝導体及び錯化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料を含んでもよい。

[0018] 感応膜20には一対の電極21が接続されている。各電極21は感応膜20中の導電性粒子202と電氣的に接続されている。また一対の電極21は処理部13の検出部に電氣的に接続されている。

[0019] 上記のような感応膜20は、図2Aに示すように、ニオイ分子Gを吸着する前では、膜本体201の厚みが小さい。つまり膜本体201中に分散された複数の導電性粒子202は密な状態となっている。一方、感応膜20がニオイ分子Gを吸着すると、膜本体201が膨張して厚みが大きくなる。つまり膜本体201中に分散された複数の導電性粒子202が疎の状態となる（図2B参照）。これにより、図2Cに示すように、感応膜20は、ニオイ分子Gの吸着時 t_1 に抵抗値が大きくなる。また、感応膜20は、ニオイ分子Gの離脱に従い、膜本体201が収縮して厚みが小さくなり、ニオイ分子Gの離脱時 t_2 から徐々に抵抗値が低下していく。そして、この抵抗値の変化を電極21に電氣的に接続されている処理部13の検出部で検出することにより、ガスセンサ1は、供給部11からセンサ部12に供給された試料ガス中にニオイ分子Gが存在するか否かを検出することができる。

[0020] (2) 詳細

一般的に、カーボンブラックには、「導電性カーボンブラック」と「カラー用カーボンブラック」と呼ばれる二種類が存在している。導電性カーボンブラックは、主に、導電性素材として、フィルム、ICトレイ、面発熱体、磁気テープ、導電ゴム等などの分野に使用されている。カラー用カーボンブラックは、主に、黒色顔料として、新聞インキ、印刷インキ、樹脂着色、塗料、トナー等の分野に使用されている。導電性カーボンブラックとカラー用カーボンブラックとは、カーボンブラックの粒子（導電性粒子202）が構成するネットワーク構造（いわゆるストラクチャー）の発達度合いで区別することができる。導電性カーボンブラックはストラクチャーが発達しており、カラー用カーボンブラックは導電性カーボンブラックに比べてストラクチャーが未発達である。すなわち、ストラクチャーは、カーボンブラックの粒子が相互に化学的物理的に結合したものであるが、ストラクチャーが発達しているカーボンブラックは、化学的物理的に結合したカーボンブラックの粒子が多く、ストラクチャーが未発達のカーボンブラックは、化学的物理的に結合したカーボンブラックの粒子が少ない。

- [0021] 本実施形態では、カーボンブラックとして、ストラクチャーが未発達であるものを使用するのが好ましい。具体的には、本実施形態では、カーボンブラックとして、ジブチルフタレートの吸収量（以下、DBP吸収量という場合がある）が $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 未満であるものを使用するのが好ましい。DBP吸収量が $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上のカーボンブラックはストラクチャーが発達しており、本実施例においては使用しないほうが好ましい。なお、DBP吸収量は、カーボンブラック 100 g が吸収するDBP（ジブチルフタレート）の量であって、JIS K 6221に準拠して測定される。
- [0022] また、ストラクチャーの発達度合いを評価する別の方法として、遠心沈降分析法によるアグリゲートのストークスモード径（ D_{st} ）がある。 D_{st} は、具体的には下記方法により算出される値を用いることができる。
- [0023] すなわち、界面活性剤を加えた20%エタノール水溶液に精秤したカーボンブラックを加えて、カーボンブラック濃度が0.01wt%の試料液を調製する。これを超音波で十分に分散させて測定試料とする。一方、遠心沈降式の粒度分布測定装置にスピンドル液（純水）10mlを注入し、更にバッファ液（20vol%エタノール水溶液）1mlを注入した後、上記調製した測定試料を1ml注入し、回転数6000rpmで遠心沈降させることによりストークス相当径を測定し、ストークス相当径に対して相対的な発生頻度のヒストグラムを作成する。このようにして得られたヒストグラムの最大頻度のストークス相当径を、 D_{st} とする。
- [0024] また、カーボンブラックの平均一次粒子径（ D_0 ）は、感応膜20におけるカーボンブラックの粒子（導電性粒子202）を電子顕微鏡で観察することで算出することができる。
- [0025] DBP吸収量と、 D_{st}/D_0 の値には相関があり、 D_{st}/D_0 が4未満であることが、DBP吸収量が $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 未満であることに相当する。
- [0026] ポリマーマトリクス（例えば、膜本体201）中のカーボンブラックの電

気伝導は、ストラクチャーを通じて π 電子が移動する「導電通路説」と、粒子間ギャップを π 電子がジャンプして導電が生じる「トンネル効果説」との両方が競合している。DBP吸収量が $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上のカーボンブラックはストラクチャーが発達しており、導電通路による電気伝導が支配的であると考えられる。一方、 $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 未満のカーボンブラックはストラクチャーが未発達であり、トンネル効果による電気伝導が支配的であると考えられる。そして、本実施形態の感応膜20では、カーボンブラックのトンネル効果により電気伝導が発生しているため、ニオイ分子Gの吸着による抵抗値の変化が大きくなり、ガスセンサ1が高感度になると考えられる。

[0027] なお、カーボンブラックのDBP吸収量の下限は特に設定されないが、 $50\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上であることが好ましい。この場合、 D_{st}/D_0 は、2以上に相当する。

[0028] 本実施形態の感応膜20において、感応材料の質量M1と複数の導電性粒子の質量M2との比 $M1/M2$ が、0.4以下であることが好ましい。特に、感応材料の質量M1と複数の導電性粒子の質量M2との比 $M1/M2$ が、0.025以上0.25以下であることがより好ましい。この場合、感応膜20の水分に対する応答を抑制することができ、その結果、相対的に被検出物に対する応答性を向上させることができる。

[0029] 図3Aは、被検出物に対するセンサ感度を示している。このセンサ感度は、感応材料と複数の導電性粒子との質量比($M1/M2$)に対してプロットされている。評価ガスは、被検出物としてベンズアルデヒドを 10 ppm 含んだ乾燥空気である。複数の導電性粒子としては、カーボンブラックを使用した。感応材料としては、ビスシアノプロピル-シアノプロピルフェニルポリシロキサン(Sigma-Aldrich社製、商品名SP-2330)を使用した。センサ感度は、ガスセンサ1の評価ガス導入時に感応膜20で測定される抵抗値を R_s とし、ガスセンサ1の無臭ガス導入時に感応膜20で測定される抵抗値を R_0 とした場合に、 R_s/R_0 で規定される。

- [0030] 図3Aから明らかなように、感応材料と複数の導電性粒子との質量比が増加するに従って、センサ感度も上昇することがわかる。
- [0031] 一方、図3Bは、同じ感応膜20を使用して、評価ガスを変えてセンサ感度を測定した。評価ガスは、水分を10000ppm含んだ湿潤空気である。この場合も、感応材料と複数の導電性粒子との質量比が増加するに従って、センサ感度も上昇することがわかる。
- [0032] そして、図3Aで示されるセンサ感度をVOC感度とし、図3Bで示されるセンサ感度をH₂O感度とし、VOC感度/H₂O感度を算出した。すなわち、VOC感度/H₂O感度 = (ベンズアルデヒド10ppmに対する抵抗変化率) / (H₂O10000ppmに対する抵抗変化率) である。この結果を図3Cに示す。図3Cから明らかなように、VOC感度/H₂O感度は、感応材料と複数の導電性粒子との質量比(M1/M2)が、0.4以下であれば、VOC感度/H₂O感度が大きくなり、特に、VOC感度/H₂O感度は、感応材料と複数の導電性粒子との質量比(M1/M2)が、0.025以上0.25以下の間でピークを有しており、この間でのVOC感度/H₂O感度の値が他よりも大きい。従って、感応材料と複数の導電性粒子との質量比(M1/M2)が0.025以上0.25以下の間で、VOC感度/H₂O感度が最大となって、水分の影響を少なくして被検出物を検出することができると考えられる。
- [0033] 本実施形態の感応膜20において、感応材料の体積V1と複数の導電性粒子の体積V2との比V1/V2が、0.72以下であることが好ましい。特に、感応材料の体積V1と複数の導電性粒子の体積V2との比V1/V2が、0.045以上0.45以下であることがより好ましい。この場合、感応膜20の水分に対する応答を抑制することができ、その結果、相対的に被検出物に対する応答性を向上させることができる。
- [0034] 図4Aは、被検出物に対するセンサ感度を示している。このセンサ感度は、感応材料と複数の導電性粒子との体積比(V1/V2)に対してプロットされている。評価ガス及び感応膜20は上記と同様である。図4Aから明ら

かなように、感応材料と複数の導電性粒子との体積比が増加するに従って、センサ感度も上昇することがわかる。

[0035] 図4Bは、同じ感応膜20を使用して、評価ガスを変えてセンサ感度を測定した。評価ガスは、水分を10000ppm含んだ空気である。この場合も、感応材料と複数の導電性粒子との体積比が増加するに従って、センサ感度も上昇することがわかる。

[0036] そして、図4Aで示されるセンサ感度をVOC感度とし、図4Bで示されるセンサ感度をH₂O感度とし、VOC感度/H₂O感度を算出した。この結果を図4Cに示す。図4Cから明らかなように、VOC感度/H₂O感度は、感応材料と複数の導電性粒子との体積比(V₁/V₂)が、0.72以下であれば、VOC感度/H₂O感度が大きくなり、特に、VOC感度/H₂O感度は、感応材料と複数の導電性粒子との体積比(V₁/V₂)が、0.045以上0.45以下の間でピークを有しており、この間でのVOC感度/H₂O感度の値が他よりも大きい。従って、感応材料と複数の導電性粒子との体積比(V₁/V₂)が、0.045以上0.45以下の間で、VOC感度/H₂O感度が最大となって、水分の影響を少なくして被検出物を検出することができると考えられる。この結果から、体積で考えた場合に、複数の導電性粒子(カーボンブラック)の体積の50vol%を超える感応材料が感応膜20に含まれると、感応膜20の水分に対する応答が増加してしまうと考えられ、これは、複数の導電性粒子の周囲を被覆する感応材料分以外の遊離した感応材料が水に応答している可能性が考えられる。

[0037] 図5Aは、感応膜20の断面の走査顕微鏡写真であり、図5Bは、図5Aの拡大した走査顕微鏡写真である。複数の導電性粒子は感応膜20中で膜本体201を構成する感応材料にコーティングされた構造であると仮定できる。図5Cは、感応膜20中の感応材料の量が少ない場合において、感応膜20中の導電性粒子202の状態を模式的に示している。複数の導電性粒子202の外面全体には感応材料200が存在している。一方、感応部20中の感応材料の量が多い場合には、図5Dのように、隣接する複数の導電性粒子

202の間にも感応材料200が存在している。導電性粒子202の平均粒子径が15nmである場合、感応材料と複数の導電性粒子との体積比が50:100となる被覆層（感応材料）の厚みは、約2.2nmとなる。感応材料が多すぎる場合は、感応材料の遊離部が応答性に影響してしまう可能性があり、感応膜20の水分への応答性の増加につながる可能性がある。

[0038] 本実施形態の感応膜20において、複数の導電性粒子202として、カーボンブラック（CB）を使用した場合、カーボンブラックの粒子の表面官能基の量は少ないほうが好ましい。これにより、感応膜20の水分への応答を抑制することができる。

[0039] カーボンブラックの粒子（導電性粒子202）の表面には表面官能基が存在している。表面官能基としては、カルボキシル基、水酸基、キノン基などである。カーボンブラックは、一般に表面官能基が多いほど、揮発分は多くなる。つまり、カーボンブラックの揮発分が多いと、表面官能基が多くなる。

[0040] 図6A及び図6Bは、上記と同様のVOC感度/H₂O感度のグラフを示している。このVOC感度/H₂O感度の測定に使用した感応膜20は、複数の導電性粒子202として、カーボンブラックを使用しているが、表面官能基の量が少ないカーボンブラック（CB表面官能基小と示す）と、表面官能基の量が多いカーボンブラック（CB表面官能基大と示す）とをそれぞれ使用した感応膜20を作成した。表面官能基の量が少ないカーボンブラックの揮発分は2.4wt%であり、表面官能基の量が多いカーボンブラックは揮発分が8.0wt%であった。揮発分は、カーボンブラックを950℃で7分間加熱した際の揮発（減量）分である。なお、揮発分は、JIS K 6221の「ゴム用カーボンブラック試験方法」に記載されている方法で測定することができる。具体的には、るつぼの中にカーボンブラックを規定量入れ、950℃で7分間加熱した後の揮発減量を測定する。

[0041] 図6Aから明らかなように、感応材料とカーボンブラック（CB）との質量比（M1/M2）が0.4以下で、特に、感応材料とカーボンブラック（

CB)との質量比($M1/M2$)が0.025以上0.25以下の間で、CB表面官能基小の方がCB表面官能基大よりもVOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。また図6Bから明らかなように、感応材料とカーボンブラック(CB)との体積比($V1/V2$)が0.72以下で、特に、感応材料とカーボンブラック(CB)との体積比($V1/V2$)が0.045以上0.45以下の間で、CB表面官能基小の方がCB表面官能基大よりもVOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。従って、表面官能基量の少ないカーボンブラックを用いる方が、表面官能基量の多いカーボンブラックを用いるよりも、感応膜への水分の影響を抑制し、より好ましいと考えられる。本実施形態では、カーボンブラックとして、揮発分の含有率が2.5wt%以上8wt%以下の範囲内で、より少ない表面官能基量のものを使用するのが好ましい。但し、本実施形態においては、揮発分の含有量が2.5wt%未満のカーボンブラックであっても使用可能である。

[0042] なお、CBの表面官能基量の評価方法として、昇温発生ガス質量分析を用いることができる。具体的には、試料1mgをヘリウム雰囲気下で室温から1000℃まで10℃/minで昇温し、発生したガスを質量分析計に導入して分析を行う。得られた発生ガスプロファイル(m/z :10~600)を基に、表面官能基に由来するガスである、 H_2O , CO, N_2 , CO_2 の m/z プロファイル(m/z =18, 28, 44)を抽出し、標準物質(タングステン酸ナトリウム二水和物、シュウ酸カルシウム一水和物)とのピーク面積を比較することにより、定量することができる。昇温発生ガス質量分析であれば、少量の試料でも揮発分の含有率を算出することができ、JIS K 6221の揮発分測定方法と同等の結果を得ることができる。

[0043] 図7A及び図7Bは、上記と同様のVOC感度/ H_2O 感度のグラフを示している。このVOC感度/ H_2O 感度の測定に使用した感応膜20は、感応材料として、高極性の感応材料と低極性の感応材料とをそれぞれ使用している。高極性の感応材料は、上記と同様のビスシアノプロピル-シアノプロピルフェニルポリシロキサン(Sigma-Aldrich社製、商品名SP-

2330)を使用した。低極性の感応材料は、メチルフェニルポリシロキサン(信和化工社製、商品名OV-17)を使用した。

[0044] 図7Aから明らかなように、高極性の感応材料を使用した場合と、低極性の感応材料を使用した場合のいずれであっても、感応材料とカーボンブラック(CB)との質量比($M1/M2$)が0.4以下で、特に、感応材料とカーボンブラック(CB)との質量比($M1/M2$)が、0.025以上0.25以下の間で、VOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。また図7Bから明らかなように、高極性の感応材料を使用した場合と、低極性の感応材料を使用した場合のいずれであっても、感応材料とカーボンブラック(CB)との体積比($V1/V2$)が0.72以下で、特に、感応材料とカーボンブラック(CB)との体積比($V1/V2$)が、0.045以上0.45以下の間で、VOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。従って、感応材料の極性によらず、感応材料の比率を複数の導電性粒子よりも少なくすることで、感応膜への水分の影響を抑制することができると考えられる。

[0045] 図8A及び図8Bは、上記と同様のVOC感度/ H_2O 感度のグラフを示している。このVOC感度/ H_2O 感度の測定に使用した感応膜20は、感応材料として、高極性の感応材料を使用している。高極性の感応材料は、上記と同様のビスシアノプロピル-シアノプロピルフェニルポリシロキサン(Sigma-Aldrich社製、商品名SP-2330)を使用した。また感応膜20は、膜本体201に空隙があるものと、空隙がないものとをそれぞれ作成した。空隙がない膜本体201は緻密膜として形成される。空隙のある膜本体201は感応材料の一部を熱分解して作成している。

[0046] 図8Aから明らかなように、空隙なしの感応膜20の方が、空隙ありの感応膜20よりも、感応材料とカーボンブラック(CB)との質量比($M1/M2$)が、0.4以下で、特に、感応材料とカーボンブラック(CB)との質量比($M1/M2$)が、0.025以上0.25以下の間で、VOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。また図8Bから明らかなように、空隙なしの感応膜20の方が、空隙ありの感応膜20よりも、感応材料とカーボンブラッ

ク（CB）との体積比（ $V1/V2$ ）が0.72以下で、特に、感応材料とカーボンブラック（CB）との体積比（ $V1/V2$ ）が0.045以上0.45以下の間で、VOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。従って、感応膜20中に空隙を有する構造よりも、空隙のない緻密膜の方が水分影響抑制に対し、より好ましいと考えられる。

[0047] 図9A及び図9Bは、上記と同様のVOC感度/ H_2O 感度のグラフを示している。このVOC感度/ H_2O 感度の測定に使用した感応膜20は、感応材料として、低極性の感応材料を使用している。低極性の感応材料は、上記と同様のメチルフェニルポリシロキサン（信和化工社製、商品名OV-17）を使用した。また感応膜20は、膜本体201に空隙があるものと、空隙がないものとをそれぞれ作成した。

[0048] 図9Aから明らかなように、低極性の感応材料を使用した場合であっても、高極性の感応材料を使用した場合と同様に、空隙なしの感応膜20の方が、空隙ありの感応膜20よりも、感応材料とカーボンブラック（CB）との質量比（ $M1/M2$ ）が、0.4以下で、特に、感応材料とカーボンブラック（CB）との質量比（ $M1/M2$ ）が0.025以上0.25以下の間で、VOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。また図9Bから明らかなように、低極性の感応材料を使用した場合であっても、高極性の感応材料を使用した場合と同様に、空隙なしの感応膜20の方が、空隙ありの感応膜20よりも、感応材料とカーボンブラック（CB）との体積比（ $V1/V2$ ）が0.72以下で、特に、感応材料とカーボンブラック（CB）との体積比（ $V1/V2$ ）が0.045以上0.45以下の間で、VOC感度/ H_2O 感度が高い値を示す。従って、低極性の感応材料を使用した場合であっても、感応膜20中に空隙を有する構造よりも、空隙のない緻密膜の方が水分の影響を抑制し、より好ましいと考えられる。

[0049] （まとめ）

以上説明したように、第1の態様に係る感応膜（20）は、感応材料を含む膜本体（201）と、膜本体（201）に含まれる複数の導電性粒子（2

02)と、を備える。膜本体(201)は、被検出物の吸着により膨張可能である。感応材料の質量M1と複数の導電性粒子(202)の質量M2との比 $M1/M2$ が、0.4以下である。

[0050] この態様によれば、感応膜(20)の水分への応答を抑制することができ、従って、相対的に感応膜(20)の被検出物への応答性が向上する、という利点がある。

[0051] 第2の態様は、第1の態様に係る感応膜(20)において、前記感応材料の質量M1と複数の導電性粒子(202)の質量M2との比 $M1/M2$ が、0.025以上0.25以下である。

[0052] この態様によれば、感応膜(20)の水分への応答をさらに抑制することができ、従って、相対的に感応膜(20)の被検出物への応答性がより向上する、という利点がある。

[0053] 第3の態様に係る感応膜(20)は、感応材料を含む膜本体(201)と、膜本体(201)に含まれる複数の導電性粒子(202)と、を備える。膜本体(201)は、被検出物の吸着により膨張可能である。感応材料の体積V1と前記複数の導電性粒子の体積V2との比 $V1/V2$ が、0.72以下である。

[0054] この態様によれば、感応膜(20)の水分への応答を抑制することができ、従って、相対的に感応膜(20)の被検出物への応答性が向上する、という利点がある。

[0055] 第4の態様は、第3の態様に係る感応膜(20)において、前記感応材料の体積V1と複数の導電性粒子(202)の体積V2との比 $V1/V2$ が、0.045以上0.45以下である。

[0056] この態様によれば、感応膜(20)の水分への応答をさらに抑制することができ、従って、相対的に感応膜(20)の被検出物への応答性がより向上する、という利点がある。

[0057] 第5の態様は、第1~4のいずれか1つの態様に係る感応膜(20)であって、複数の導電性粒子(202)は、カーボンブラックを含む。前記カー

ボンブラックは、ジブチルフタレートの吸収量が $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 未満である。

[0058] この態様によれば、カーボンブラックがストラクチャー未発達のため、感応膜（20）の電気伝導がトンネル効果による電気伝導となり、ガスセンサを高感度化できる、という利点がある。

[0059] 第6の態様は、第1～4のいずれか1つの態様に係る感応膜（20）であって、複数の導電性粒子（202）は、カーボンブラックを含む。前記カーボンブラックは、遠心沈降分析法によるアグリゲートのストークスモード径： D_{st} と平均一次粒子径： D_0 との比（ D_{st}/D_0 ）が、4未満である。

[0060] この態様によれば、カーボンブラックがストラクチャー未発達のため、感応膜（20）の電気伝導がトンネル効果による電気伝導となり、ガスセンサを高感度化できる、という利点がある。

[0061] 第7の態様に係るガスセンサ（1）は、第1～6のいずれか1つの感応膜（20）と、感応膜（20）と電氣的に接続される電極（21）と、を備える。

[0062] この態様によれば、上記感応膜（20）により、被検体以外の水分に対する応答を抑制し、ガスセンサ（1）を高感度化できる、という利点がある。

符号の説明

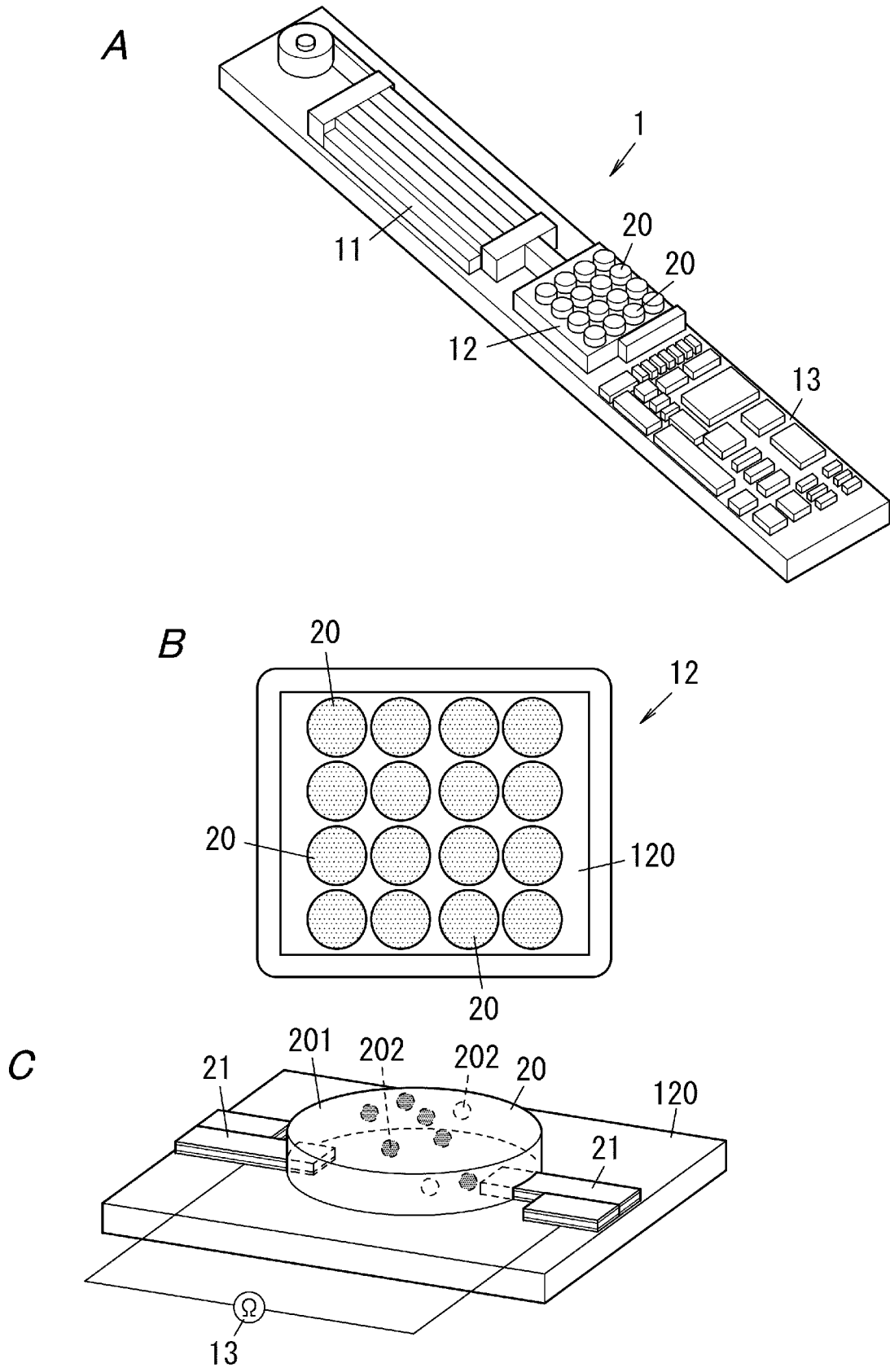
- [0063] 1 ガスセンサ
20 感応膜
201 膜本体
21 電極

請求の範囲

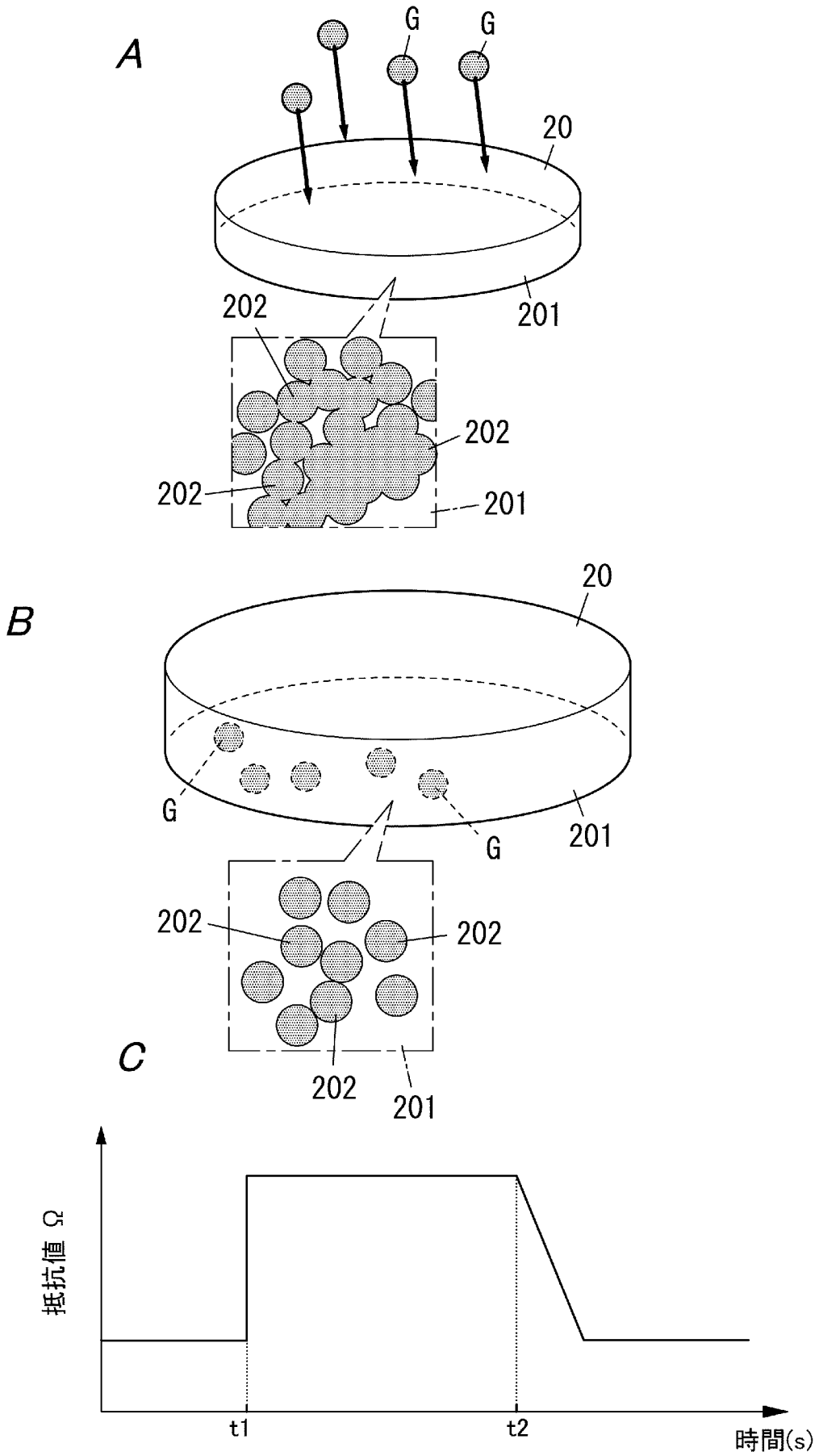
- [請求項1] 感応材料を含む膜本体と、前記膜本体に含まれる複数の導電性粒子と、を備え、
前記膜本体は、被検出物の吸着により膨張可能であり、
前記感応材料の質量M1と前記複数の導電性粒子の質量M2との比 $M1/M2$ が、0.4以下である、
感応膜。
- [請求項2] 前記感応材料の質量M1と前記複数の導電性粒子の質量M2との比 $M1/M2$ が、0.025以上0.25以下である、
請求項1に記載の感応膜。
- [請求項3] 感応材料を含む膜本体と、前記膜本体に含まれる複数の導電性粒子と、を備え、
前記膜本体は、被検出物の吸着により膨張可能であり、
前記感応材料の体積V1と前記複数の導電性粒子の体積V2との比 $V1/V2$ が、0.72以下である、
感応膜。
- [請求項4] 前記感応材料の体積V1と前記複数の導電性粒子の体積V2との比 $V1/V2$ が、0.045以上0.45以下である、
請求項3に記載の感応膜。
- [請求項5] 前記複数の導電性粒子は、カーボンブラックを含み、
前記カーボンブラックは、ジブチルフタレート吸収量が $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 未満である、
請求項1～4のいずれか1項に記載の感応膜。
- [請求項6] 前記複数の導電性粒子は、カーボンブラックを含み、
前記カーボンブラックは、遠心沈降分析法によるアグリゲートのストークスモード径： D_{st} と平均一次粒子径： D_0 との比 (D_{st}/D_0) が、4未満である、
請求項1～4のいずれか1項に記載の感応膜。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の感応膜と、前記感応膜と電氣的に接続される電極と、を備える、
 ガスセンサ。

[図1]

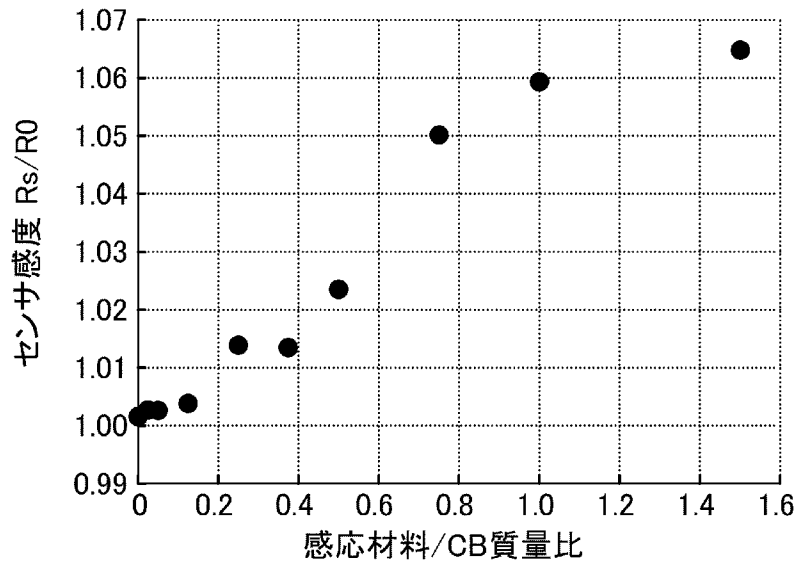


[図2]

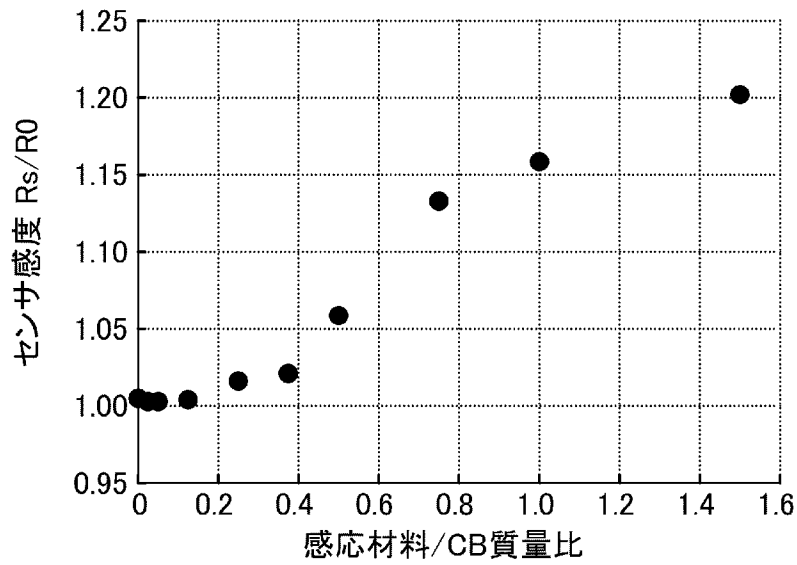


[図3]

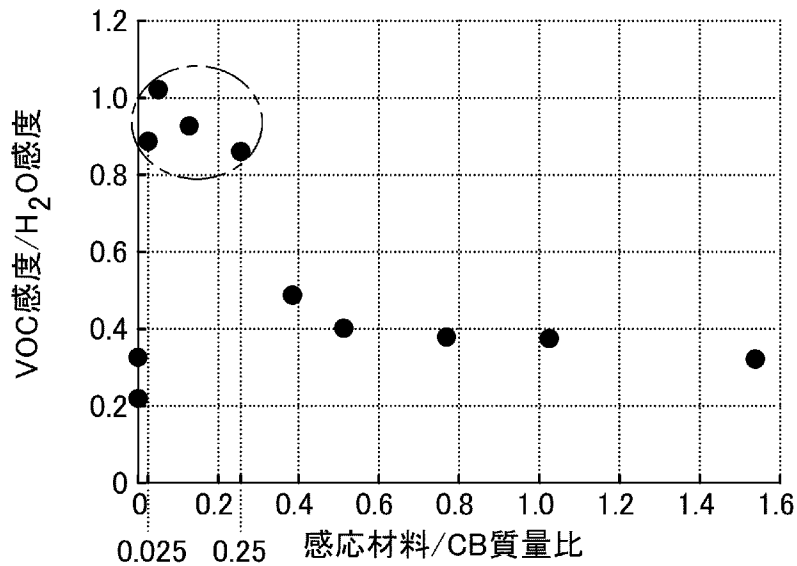
A



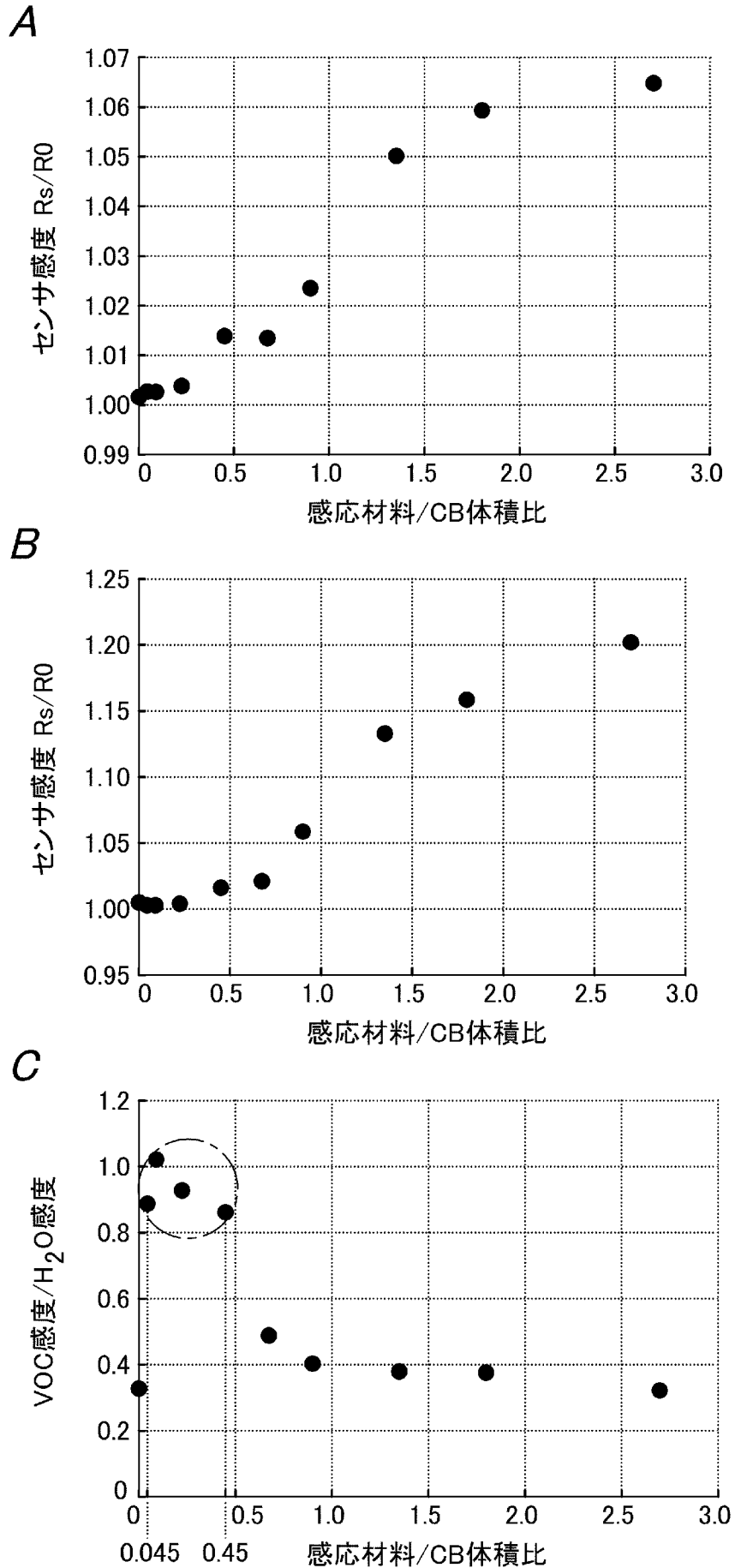
B



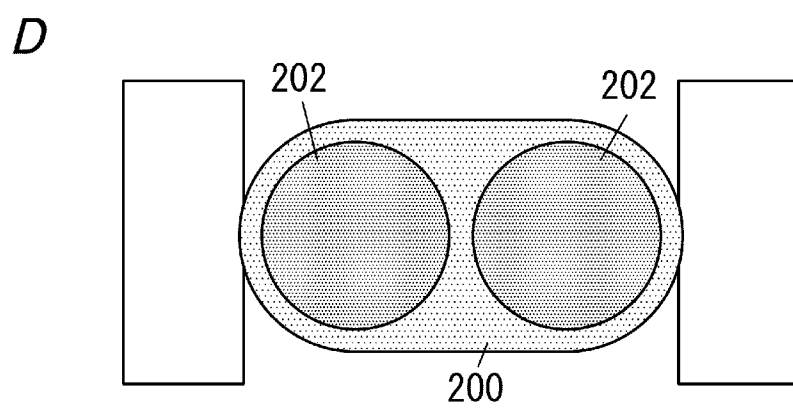
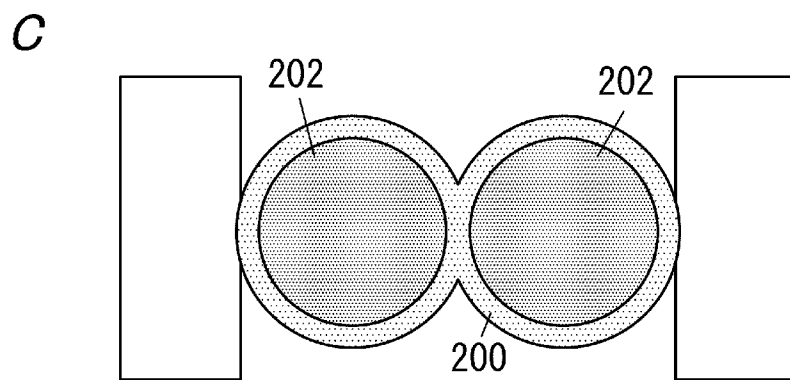
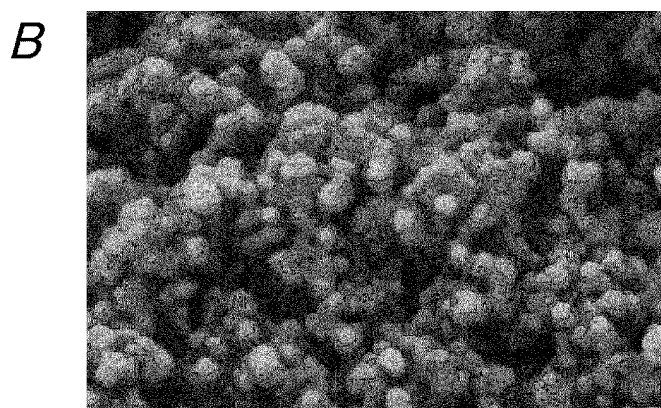
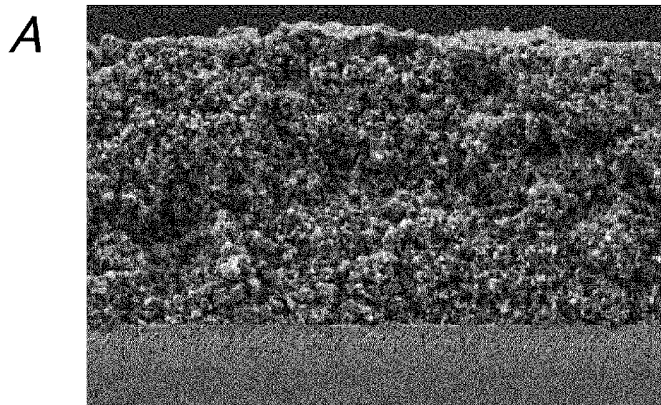
C



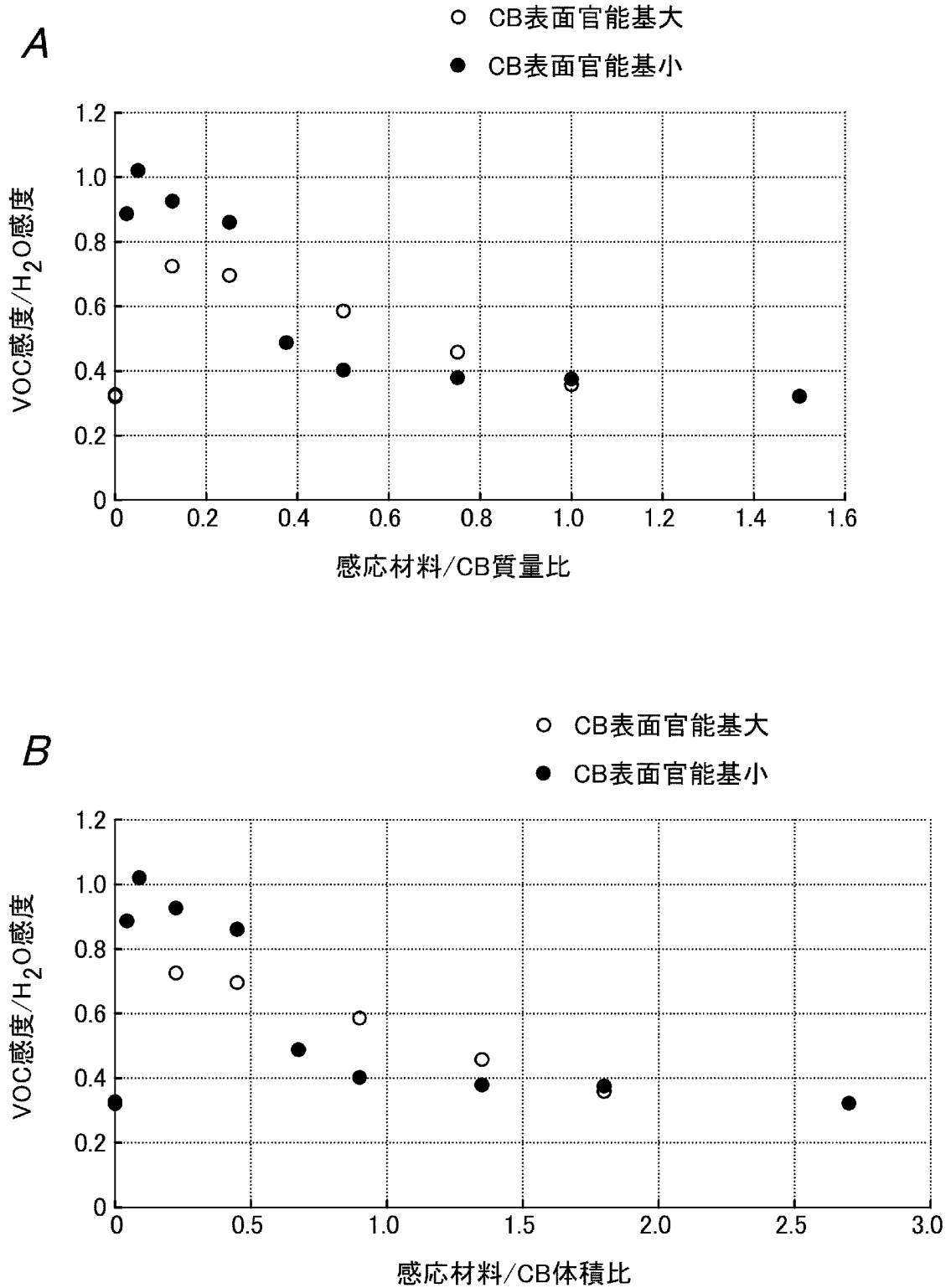
[図4]



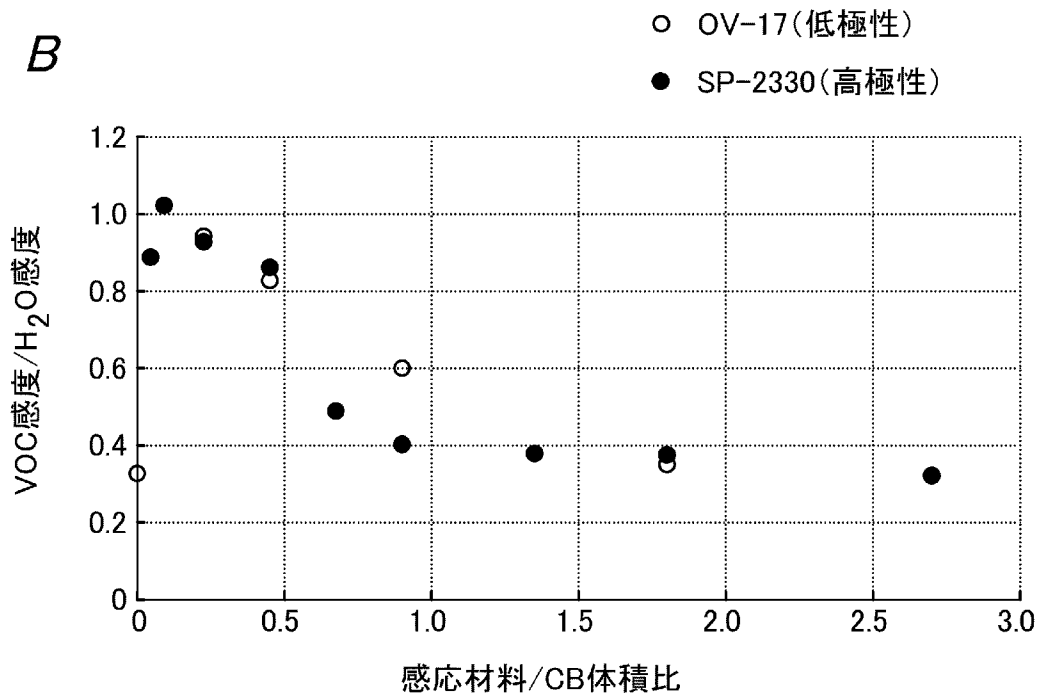
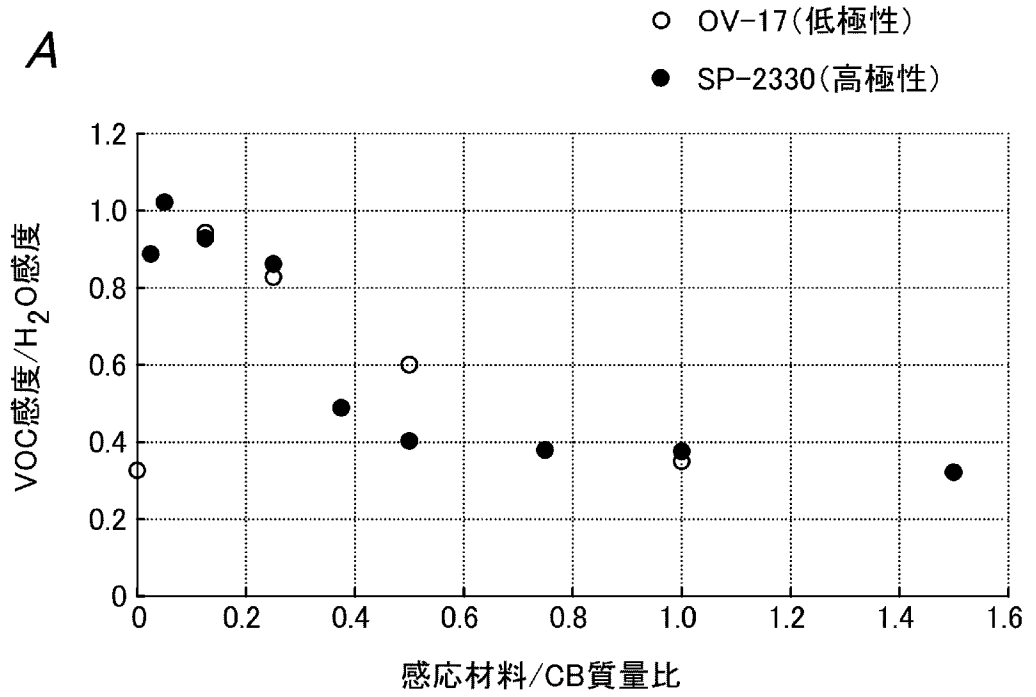
[図5]



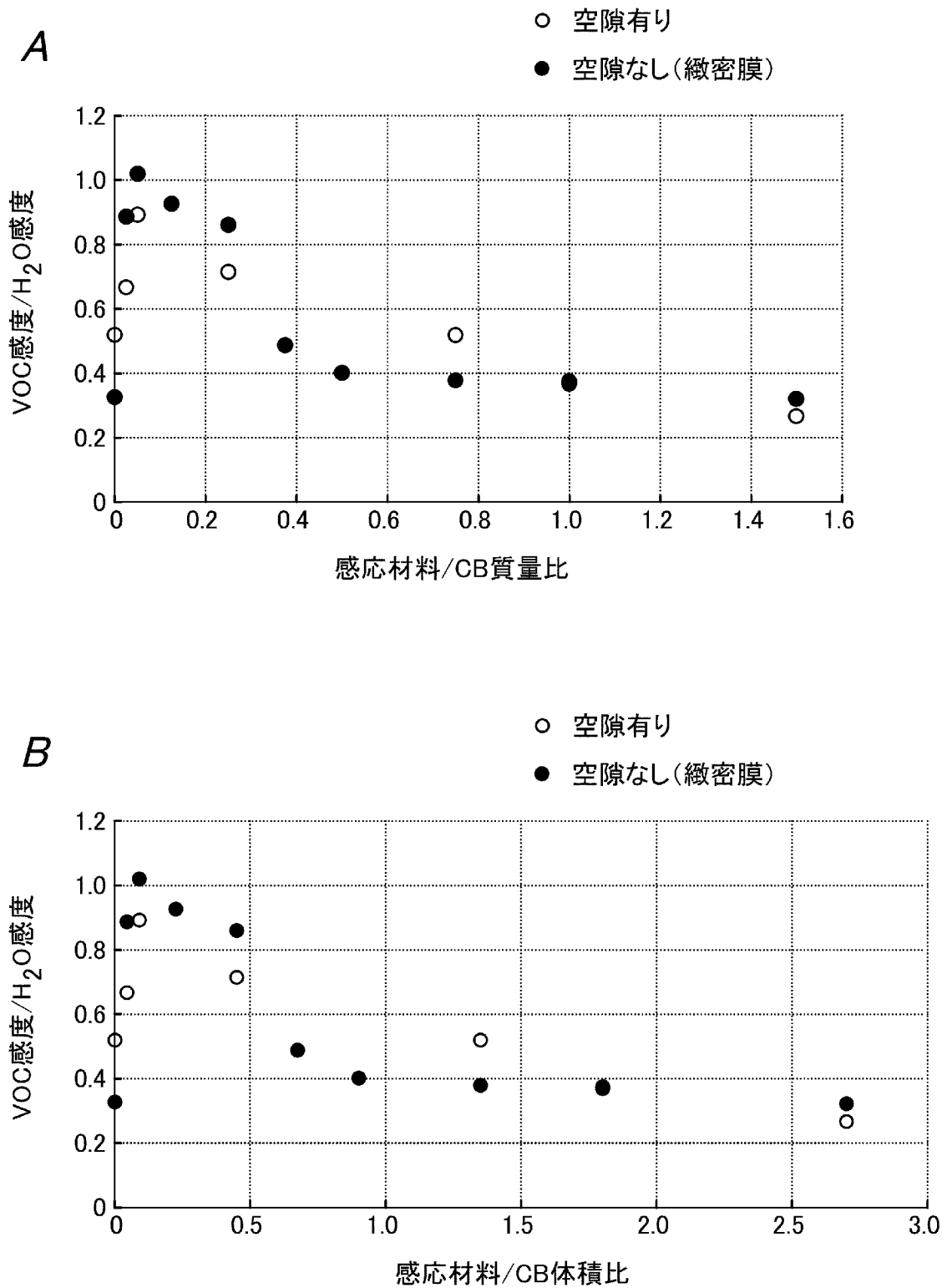
[圖6]



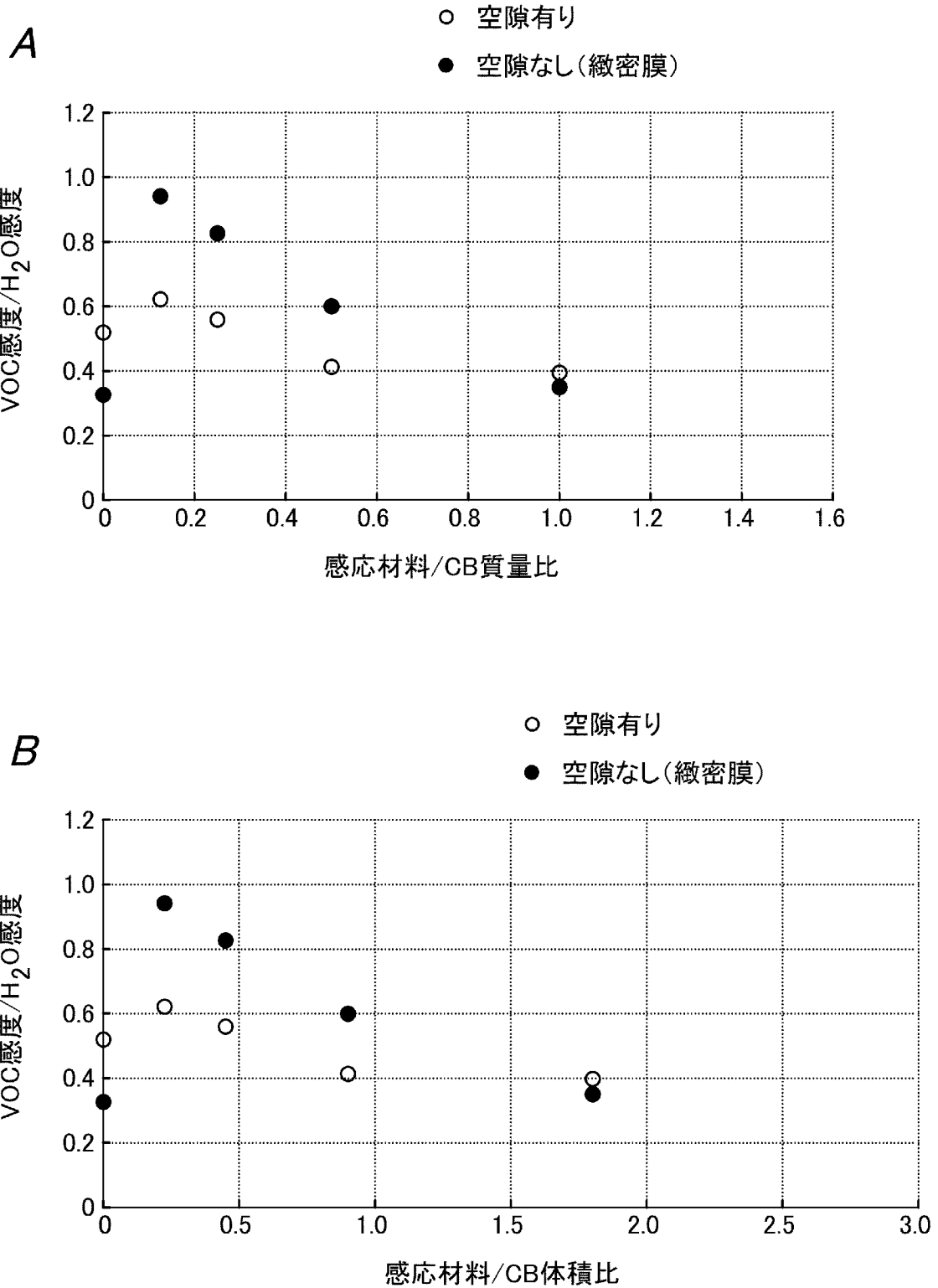
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G01N 27/12(2006.01) FI: G01N27/12 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N27/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopos		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-509609 A (DURACELL INC.) 26 March 2002 (2002-03-26) claim 1, p. 7, paragraph 3, p. 18, paragraph 3, p. 19, paragraph 1	1-2, 7
Y		5
A	entire text, all drawings	6
X	JP 50-38236 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 09 April 1975 (1975-04-09) p. 2, upper right column, paragraph 2, p. 3, lower right column, paragraph 3	3-4, 7
Y	JP 2004-340945 A (THERM-O-DISC INC.) 02 December 2004 (2004-12-02) paragraphs [0004], [0019], [0033]-[0035], [0037], [0044]-[0046]	5
A	JP 2006-182818 A (TOKAI CARBON CO., LTD.) 13 July 2006 (2006-07-13) paragraphs [0038], [0058], table 1	1-7
A	JP 2-49149 A (ASAHI KASEI KOGYO CO., LTD.) 19 February 1990 (1990-02-19) entire text, all drawings	1-7
A	JP 11-94784 A (SHIMADZU CORP.) 09 April 1999 (1999-04-09) entire text, all drawings	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 May 2022		Date of mailing of the international search report 07 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011854

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-38692 A (OSAKA UNIVERSITY) 18 February 2010 (2010-02-18) entire text, all drawings	1-7
A	長島一樹,外. 高堅牢性分子指紋ナノワイヤによる革新的分子認識センシング. 日本化学会春季年会講演予稿集. 05 March 2020, vol. 100, 1PC-085, (NAGASHIMA, Kazuki et al. Innovative Molecular Recognition Sensing by Nanowires with Robust Molecular Fingerprint. Proceedings of the 100th CSJ Annual Spring Meeting.) entire text, all drawings	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/011854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2002-509609	A	26 March 2002	WO 1999/001733 A1 claim 1, p. 2, paragraph 3, p. 12, paragraph 3 to p. 13, paragraph 1	
JP	50-38236	A	09 April 1975	US 3983527 A column 2, paragraphs 7, 8, column 5, paragraph 5	
JP	2004-340945	A	02 December 2004	US 2004/0202856 A1 paragraphs [0004], [0026], [0040]-[0042], [0044], [0052]- [0054] EP 1467199 A1 CN 1540334 A	
JP	2006-182818	A	13 July 2006	(Family: none)	
JP	2-49149	A	19 February 1990	US 4942364 A entire text, all drawings EP 329436 A2	
JP	11-94784	A	09 April 1999	(Family: none)	
JP	2010-38692	A	18 February 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) G01N 27/12(2006.01)i FI: G01N27/12 C		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) G01N27/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-509609 A (デュラセル、インコーポレーテッド) 26.03.2002 (2002 - 03 - 26) 請求項1, 第7頁第3段落, 第18頁第3段落, 第19頁第1段落	1-2, 7
Y		5
A	全文, 全図	6
X	JP 50-38236 A (日本板硝子株式会社) 09.04.1975 (1975 - 04 - 09) 第2頁右上欄第2段落, 第3頁右下欄第3段落	3-4, 7
Y	JP 2004-340945 A (サムーオーディスク・インコーポレイテッド) 02.12.2004 (2004 - 12 - 02) 段落[0004], [0019], [0033]-[0035], [0037], [0044]-[0046]	5
A	JP 2006-182818 A (東海カーボン株式会社) 13.07.2006 (2006 - 07 - 13) 段落[0038], [0058], 表1	1-7
A	JP 2-49149 A (旭化成工業株式会社) 19.02.1990 (1990 - 02 - 19) 全文, 全図	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日 23.05.2022	国際調査報告の発送日 07.06.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員 (特許庁審査官) 小澤 理 2J 1762 電話番号 03-3581-1101 内線 3250	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-94784 A (株式会社島津製作所) 09.04.1999 (1999 - 04 - 09) 全文, 全図	1-7
A	JP 2010-38692 A (国立大学法人大阪大学) 18.02.2010 (2010 - 02 - 18) 全文, 全図	1-7
A	長島一樹, 外, 高堅牢性分子指紋ナノワイヤによる革新的分子認識センシング, 日本化学会春季年会講演予稿集, 2020.03.05, Vol.100, p.1PC-085 全文, 全図	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011854

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-509609 A	26.03.2002	WO 1999/001733 A1 請求項1, 第2頁第3段落, 第12 頁第3段落-第13頁第1段落	
JP 50-38236 A	09.04.1975	US 3983527 A 第2欄第7-8段落, 第5欄第5段 落	
JP 2004-340945 A	02.12.2004	US 2004/0202856 A1 段落[0004], [0026], [0040]- [0042], [0044], [0052]-[0054] EP 1467199 A1 CN 1540334 A	
JP 2006-182818 A	13.07.2006	(ファミリーなし)	
JP 2-49149 A	19.02.1990	US 4942364 A 全文, 全図 EP 329436 A2	
JP 11-94784 A	09.04.1999	(ファミリーなし)	
JP 2010-38692 A	18.02.2010	(ファミリーなし)	