

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-337332

(P2006-337332A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006. 12. 14)

(51) Int. Cl.

G 0 1 N 5/02 (2006.01)

F I

G 0 1 N 5/02

D

G 0 1 N 5/02

C

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2005-165730 (P2005-165730)

(22) 出願日 平成17年6月6日(2005. 6. 6)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(74) 代理人 100097490

弁理士 細田 益稔

(74) 代理人 100097504

弁理士 青木 純雄

(72) 発明者 大杉 幸久

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

日本碍子株式会社内

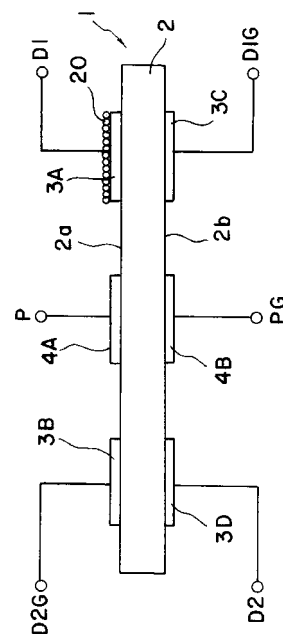
(54) 【発明の名称】 物質検出装置

(57) 【要約】

【課題】 目的物質の吸着による振動子の振動状態の変化に基づいて目的物質を検出するのに際して、広範囲の目的物質の振動子上への効率的な吸着を可能とし、これによって測定対象物質の範囲を拡張する。

【解決手段】 物質検出装置1は、振動子2、および帯電した目的物質20の吸着能を有する静電吸着膜3Aを備えており、目的物質20の静電吸着膜3Aへの吸着による振動子2の振動状態の変化に基づいて目的物質を検出する。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

振動子、および帯電した目的物質の吸着能を有する静電吸着膜を備えており、前記振動子に基本振動を励振したときの前記目的物質の前記静電吸着膜への吸着による前記振動子の振動状態の変化に基づいて前記目的物質を検出する、物質検出装置。

【請求項 2】

前記静電吸着膜に直流バイアス電圧が印加されていることを特徴とする、請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】

前記目的物質を帯電させる帯電手段を備えていることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の装置。 10

【請求項 4】

前記振動状態の変化が振動変位であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの請求項に記載の装置。

【請求項 5】

前記基本振動において、前記振動変位が前記振動子の中心軸に対して略対称であることを特徴とする、請求項 4 記載の装置。

【請求項 6】

非測定時において検出値が略 0 となることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一つの請求項に記載の装置。 20

【請求項 7】

前記基本振動が、前記振動子の厚みねじれ振動モードであることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一つの請求項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、目的物質の存在の検出や濃度の検出を行う物質検出装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えばディーゼル機関から排出される粒子状物質 (PM) は、有機溶媒に可溶性の物質 (Soluble organic fraction: SOF) と有機溶媒に不溶性の物質 (dry soot: スート) とに分離できる。スートは、結晶構造を持つ球状粒子が鎖状に凝集したものであり、排出されると黒色となる。SOF は、スート生成過程における準安定中間生成物である凝集炭化水素液滴および潤滑油が排出されたものである。SOF およびスートの排出特性は、負荷や回転速度等の運転条件によって著しく異なる。 30

【0003】

排気ガス中の PM は、フィルタ重量法によって、次のように定義されている。エンジン排ガスを希釈トンネルを用いて空気中で 52℃ 以下まで希釈、冷却し、0.3 μm の標準粒子を 95% 以上捕集できる炭化フッ素被膜ガラス繊維フィルタやメンブランフィルタなどによってフィルタ上に捕集された固形または液状の粒子の総和を PM という。そして、捕集後、気温 25℃、湿度 60% の雰囲気中に 8 時間以上放置した後の重量を PM の重量とする。 40

【0004】

最近、ディーゼルパーティキュレート規制の法制化が検討されており、車両においてディーゼル機関からの排出スートをリアルタイムで測定するセンサーが要望される。しかし、運行中の車両において連続的にスート量を監視し続けるのに適したセンサーは未だ知られていない。基本的には、ディーゼルパーティキュレートフィルターについたすすの量を推定する。また、すすの瞬間発生量を知ることができれば、ディーゼルパーティキュレ 50

トフィルターの故障検知やエンジン燃焼制御に使用することも可能となる。

【0005】

スートセンサには、電気抵抗式、電荷式、加速度、光式、マイクロ波式など、さまざまな検知方式が検討されているが、選択性、コスト、および耐久性に問題を抱えている。例えば、抵抗式とは、電極間についたすすによって、電極間の抵抗変化で検知する。すすがついた量と抵抗変化が比例しないため、すす量の推定の精度が悪い。

【0006】

一方、QCMなどに代表される振動型の質量検知方法も提案されている（特許文献1、2）。

【特許文献1】米国特許2003/0123059 A1

10

【特許文献2】米国特許6786075 B2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

更に、特許文献3には、振動子の周波数変化ではなく、振動変位の変化に基づいて検出膜上に付着した質量を測定する方法が記載されている。

【特許文献3】特願2004-199214

【0008】

しかし、QCM素子は特定のにおい物質のような吸着性の高い物質については比較的高感度を達成できることがあるが、各種の微粒子のような広範囲の目的物質をQCM素子によって吸着し、その質量や濃度を計測しようとするときに、次の問題がある。即ち、目的物質が高効率でQCM素子の吸着膜に吸着するとは限らず、目的物質の検出感度を高くできなかつたり、目的物質以外の物質による干渉が大きくなることがある。こうした場合に、既知のQCM素子においては、目的物質の吸着能を選択的に向上させることは難しい。

20

【0009】

本発明の課題は、目的物質の吸着による振動子の振動状態の変化に基づいて目的物質を検出するのに際して、広範囲の目的物質の振動子上への効率的な吸着を可能とし、これによって測定対象物質の範囲を拡張することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

30

本発明は、振動子、および帯電した目的物質の吸着能を有する静電吸着膜を備えており、目的物質の静電吸着膜への吸着による振動子の振動状態の変化に基づいて目的物質を検出する、物質検出装置に係るものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、各種の微粒子のような広範囲の目的物質を帯電状態で振動子上の静電吸着膜に対して吸着させる。従って、広範囲の目的物質を高効率で振動子上に吸着させ、検出可能とである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

40

振動子の材質や形態は特に限定されない。振動子の材質は特に限定するものでないが、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、ニオブ酸リチウム-タンタル酸リチウム固溶体（ $\text{Li}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ ）単結晶、ホウ酸リチウム単結晶、ランガサイト単結晶等からなる圧電単結晶を使用できる。あるいは、振動子をセラミックスによって形成できる。このセラミックスの種類は特に限定されず、アルミナ、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素、コーゼライトなどのアルミノ珪酸塩、あるいはそれらに添加物を加えたものを例示できる。

【0013】

振動子に基本振動を励起するための駆動手段は特に限定されない。一実施形態においては、圧電性材料によって形成された振動子の表面に駆動電極を設け、この駆動電極を駆動手段とする。また、他の実施形態においては、振動子の表面に圧電性材料を取り付け、こ

50

の圧電性材料を伸縮させることによって振動子に基本振動を励振することができる。

【0014】

また、振動子の振動状態を測定する検出手段の種類も特に限定されない。一実施形態では、圧電材料からなる振動子上に形成された検出電極であり、また他の実施形態では、振動子上の圧電材料に設けられた検出電極である。検出手段は、このような検出電極が好ましいが、これには限定されない。例えば、レーザ変位計で振動子の中心軸およびその付近の変位を計測することができる。

【0015】

前述した駆動電極、検出電極は、導電性膜によって構成することができる。こうした導電性膜としては、金膜、金とクロムとの多層膜、金とチタンとの多層膜、銀膜、銀とクロムとの多層膜、銀とチタンとの多層膜、鉛膜、白金膜等の金属膜、 TiO_2 等の金属酸化物膜が好ましい。金膜と酸化物単結晶、例えば水晶とは密着性が低いので、金膜と振動子、特に水晶振動子との間には、下地層、例えば少なくともクロム層またはチタン層を介在させることが好ましい。

【0016】

測定対象である目的物質の種類や形態は、帯電可能である限り、特に限定されない。しかし、目的物質の形態は、帯電しやすさの点から粒子が好ましい。目的物質としては具体的には以下を例示できる。

(1) 排気ガス等の気体中に含まれる各種の粒状物質：例えばスート、エンジン等が磨耗して発生した金属紛

(2) 排気ガス以外の気体中に含まれる各種の粒状物質：例えば室内のハウスダスト等の粉塵、花粉等のアレルゲン物質、タバコの煤煙、半導体工場等のクリーンルーム内のパーティクル物質。

(3) 液体中に含まれる各種の粒状物質：例えば半導体工場等で用いる洗浄液中の粒状汚染物質、研磨作業で用いる研磨液中の研磨砥粒。

【0017】

測定系は特に限定されず、気相、液相であってよい。また、目的物質以外の構成物質は特に限定されないが、検出膜と相互作用を起こさない不活性物質であることが好ましい。この例としては、溶媒（例えば水、アルコール）、気体（例えば窒素、アルゴン、酸素、二酸化炭素）がある。

【0018】

目的物質は帯電していればよく、その帯電方法は特に限定されない。好適な実施形態においては、本発明による検出装置の上流側に、目的物質を帯電させるための帯電手段を設ける。これによって目的物質を計測に先立って確実に帯電し、その検出能を向上させることができる。このような帯電手段は特に限定されず、コロナ放電によって目的物質を帯電させることができる。あるいは、電子線の放射による帯電が考えられる。

また、目的物質は、正帯電させてよく、負帯電させてもよい。正帯電させた目的物質は負側の直流ポテンシャルを与えられた静電吸着膜に吸着される。負帯電させた目的物質は正側の直流ポテンシャルを与えられた静電吸着膜に吸着される。

【0019】

静電吸着膜は、前記した検出電極および／または駆動電極と兼用であってよく、また駆動電極および検出電極とは別体であってよい。静電吸着膜の材質は、静電吸着能がある限り特に限定されない。好ましくは、静電吸着膜の材質は導電性材料であり、例えば、金膜、金とクロムとの多層膜、金とチタンとの多層膜、銀膜、銀とクロムとの多層膜、銀とチタンとの多層膜、鉛膜、白金膜等の金属膜、 TiO_2 等の金属酸化物膜が好ましい。金膜と酸化物単結晶、例えば水晶とは密着性が低いので、金膜と振動子、特に水晶振動子との間には、下地層、例えば少なくともクロム層またはチタン層を介在させることが好ましい。あるいは、静電吸着膜が駆動電極や検出電極と別体である場合には、非導電性材料によって静電吸着膜を形成できる。このような非導電性材料としては、 SiO_2 等の酸化物膜、誘電体高分子膜を例示できる。

【0020】

好適な実施形態においては、静電吸着膜に直流バイアス電圧を印加し、これによって帯電した目的物質を高効率で静電吸着膜上に吸着し、目的物質の検出時の誤差を低減することができる。この直流バイアス電圧の大きさは特に限定されず、目的物質の形態、材質、寸法によって適宜選択すべきものであるが、吸着効率を向上させるという観点からは、100V以上であることが好ましく、また実用的には100kV以下であることが好ましい。また、静電吸着膜の極性は、目的物質の帯電極性に合わせて選択する。

【0021】

本発明において、振動子の振動状態の変化は、数値化可能であれば特に限定されない。以下を例示できる。

10

(1) 振動周波数を測定し、帯電した目的物質の静電吸着膜への吸着による静電吸着膜の質量変化に基づく振動周波数変化から、物質の存在を検出し、また物質の濃度を計測する。

(2) 振動のQ値を測定し、帯電した目的物質の静電吸着膜への吸着による静電吸着膜の質量変化に基づくQ値の変化から、物質の存在を検出し、また物質の濃度を計測する。

(3) 振動子の振動変位を測定し、帯電した目的物質の静電吸着膜への吸着による静電吸着膜の質量変化に基づく振動変位の変化から、目的物質の存在を検出し、また物質の濃度を計測する。この方法によれば、周波数の変化を測定する場合に比べて、単位質量変化当たりの感度を向上させることが可能である。しかも、ねじれ弾性率 μ 、厚さ方向弾性率C_yなどの温度特性等の環境変化は、振動子の全体にわたって生ずる。この際、本例においては、振動子の変位のバランス変化は、振動子の全体にわたって生ずるので、測定前後における振動変位の変化には影響しない。従って、質量変化のみを正確に測定することができる。

20

【0022】

好適な実施形態においては、基本振動において、振動変位が振動子の中心軸に対して略対称である。また、好適な実施形態においては、非測定時において、検出手段からの検出値が略0となるようにする。この場合には、略0からの変位を検出するので、一層測定感度が向上する上、環境変化の影響を低減できる。

【0023】

振動の種類は特に限定されず、振動励起手段の厚み振動であってよく、振動アームの伸縮振動であってよく、振動アームの屈曲振動であってよい。

30

【0024】

好適な実施形態においては、振動子の内部あるいは表面に発熱体を設けることができる。この発熱体の用途は限定されない。一例では、測定終了ごとに、発熱体の温度を充分な高温、例えば800℃まで加熱可能とすることにより、例えばスートのような粒状物質を焼却し、検出装置を初期状態に戻すことができる。

【0025】

以下、図面を参照しつつ、本発明を更に詳細に説明する。

好適な実施形態においては、基本振動が、振動子の厚さ方向のねじれ振動モードである。図1～図6は、この実施形態に係るものである。

40

【0026】

図1は、検出装置1を模式的に示す平面図であり、図2は、検出装置1を模式的に示す斜視図であり、図3は検出装置1の正面図である。図4(a)は、厚みねじれ振動モードを説明するための平面図であり、図4(b)は、厚みねじれ振動モードを説明するための斜視図であり、図5は回路例を示す。図6は、静電吸着膜上に帯電した目的物質20が吸着されている様子を模式的に示す正面図である。

【0027】

図1、図2に示すように、センサ1の振動子2は例えば角板形状をしている。振動子2の表面2a上には、駆動電極3A、3B、検出電極4Aが形成されており、表面2b上には、駆動電極3C、3Dおよび検出電極4Bが形成されている。15はリードであり、1

50

6 はリード端子である。

【0028】

駆動回路部 14 (図 5 参照) の駆動電源 8 を使用し、駆動電極 3 A と 3 C との間、駆動電極 3 B と 3 D との間にそれぞれ逆相の交流電圧を印加することによって、図 4 (a)、図 4 (b) に示す矢印 A、B のように、厚みすべり振動を生じさせる。また、駆動電極 3 A 側の端子 D 1 を直流バイアス電源 22 に接続し、駆動電極 3 C 側の端子 D 1 G をアースする。これによって駆動電極 3 A と 3 C との間には、駆動振動を励振するための交流電圧だけでなく、直流バイアス電圧も印加される。駆動電極 3 B、3 D 側の端子 D 2、D 2 G には、駆動振動を励振するための交流電圧を印加するが、直流バイアス電圧は印加しない。駆動振動 A、B は、振動子の中心軸 D に対して略線対称である。

10

【0029】

ここで、帯電した目的物質が検出装置 1 上を通過すると、駆動電極 3 A、3 C は、直流バイアス電圧が印加されていることから静電吸着膜として使用し、電極 3 A または 3 C 上に目的物質 20 が静電吸着される。例えば駆動電極 3 A と 3 B との両方に測定対象物質が付着すると、振動子 2 の中心軸 D の左右における各質量のバランスは変化しないので、検出電極 4 A、4 B からの出力は変化せず、吸着量を測定できない。このため、振動子 2 の中心軸 D から見て一方の側の駆動電極 3 A または 3 C 側のみに目的物質が静電吸着されるようにする。

【0030】

これによって、振動子 2 の中心軸 D の左右における各質量のバランスが崩れる。この結果、中心軸 D に対する駆動振動 A、B の線対称性が崩れ、検出電極 4 A と 4 B との間に、駆動振動と同相の信号電圧が発生する。この信号電圧に基づいて質量を算出する。

20

【0031】

即ち、検出電極 4 A、4 B の間で振動子に変位が生ずると、端子 P と接地端子 P G との間に電圧が生ずる。この電圧差を信号処理部分 6 の検出増幅器 9 で検出し、駆動振動によって位相検波回路 10 で位相検波する。そして、駆動振動と同相の振動をローパスフィルター 11 に通し、出力する。

【0032】

ここで、中心の検出電極 4 A、4 B における検出信号は、非測定時には略ゼロとなるようにする。これは、駆動振動の変位 A、B が、振動子 2 の中心軸 D に対して略線対称となっているために、検出電極 4 A、4 B の間の領域における振動子の振動変位はほぼゼロとなるからである。

30

【0033】

また、本発明においては、いわゆる A T カット水晶振動子の厚みすべり振動を使用できる。例えば図 7 (a)、(b) に模式的に示すように、検出装置 12 は、略円板形状の水晶振動子 2 を備えている。水晶振動子 2 の表面 2 a、2 b 上に駆動電極 13 A、13 B を形成し、駆動電極 13 A と 13 B との間に交流電源 8 から交流信号電圧を印加し、厚みすべり振動を水晶振動子 2 内に発生させる。これと同時に、電極 13 A と 13 B との間に直流電源 22 から、電極 13 A を正極、電極 13 B を負極として直流バイアス電圧を印加する。これによって、例えば負に帯電した目的物質 20 は電極 13 A に対して静電吸着する。この振動においては、質量変化と周波数変化との間には以下の関係がある。 Δf (基本周波数の変化) を測定することにより、 Δm (質量変化) を算出することができる。

40

$$\Delta f = -2 \Delta m f^2 / A (\mu \rho)^{1/2}$$

Δf : 基本周波数の変化

f : 基本周波数

Δm : 質量変化

A : 電極面積

μ : 水晶のねじれ弾性率 = 10^{11} dyn/cm²

ρ : 水晶の密度 = 2.65 g/cm³

【0034】

50

図 8 は、目的物質の帯電に使用できる帯電手段の一例を示す模式図である。パイプ 29、例えば排気管の中をガスまたは液体（例えば排気ガス）が矢印 E のように流れているものとする。ここで、帯電手段 21 は接地電極 28、24 および高圧電極 23 を備えており、高圧電極 23 は直流高圧電源 25 に接続されている。これによって、高圧電極 23 と接地電極 28、24 との間に直流高圧電界を印加し、パイプ内を通過する目的物質を帯電させる。目的物質を帯電させた後のガスや気体を矢印 F のように更に下流へと流し、検出装置 1 によって目的物質の存在および／または濃度を検出する。

【実施例】

【0035】

エンジン排気ガス中を流れる排気ガス中のスートを、本発明の検出装置 1 によって検出した。図 1～図 6 に示す検出装置 1 および図 8 に示すコロナ帯電装置 21 を作製した。振動子 2 は A T カット水晶板によって形成した。振動子 2 の幅は 8mm とし、厚さは 0.16mm とした。各電極は、クロム／金膜（厚さ 500 オングストローム）を使用した。こうして得られた検出装置 1 を真空蒸着装置の成膜室内に接地した。駆動信号電圧 1 ボルトで、駆動電極にたいして、振動子 2 の固有共振周波数である 10 MHz の交流電圧を印加した。この時点では検出信号は 0 であった。更に、図 5 に示す直流電源 22 によって、駆動電極 3A と 3C との間に +1 kV 程度の正の直流バイアス電圧を印加した。

【0036】

図 8 に示すコロナ帯電装置をエンジン排気管 29 中で検出装置 1 の上流側に設置した。そしてこの高圧電源に 10 kV の直流電圧を印加し、高圧電極 23 の周辺にコロナ放電を発生させた。エンジン排気管中の排気ガスには、カーボンなどの粉塵が含まれる。コロナ放電部を通過する粉塵は電子によってマイナスに帯電する。マイナスに帯電した粉塵は静電引力によって、選択的に正の高電圧が印加された駆動電極 3A に対して吸着される。この吸着量は、排気ガス中に含まれる粉塵濃度に比例する。この結果、吸着に応じて振動子中心軸 D に対する左右の質量バランスが崩れ、検出信号が発生した。発生信号は、吸着量 1 pg 当たり 2.2 μ V であった。用いた検出回路による検出限界は 0.04 μ V であるため、測定精度 20 fg の高精度測定が可能であった。この結果、排気ガス中の粉塵濃度の高精度測定が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】センサ 1 を模式的に示す平面図である。

【図 2】センサ 1 を模式的に示す斜視図である。

【図 3】センサ 1 の正面図である。

【図 4】(a) は、厚みねじれ振動モードを説明するための平面図であり、(b) は、厚みねじれ振動モードを説明するための斜視図である。

【図 5】振動子の駆動および信号検出のための回路例を示す。

【図 6】静電吸着膜 3A 上に目的物質 20 が吸着した状態を模式的に示す断面図である。

【図 7】(a) は、本発明を適用した QCM 素子 12 を模式的に示す平面図であり、(b) は QCM 素子 12 を示す正面図である。

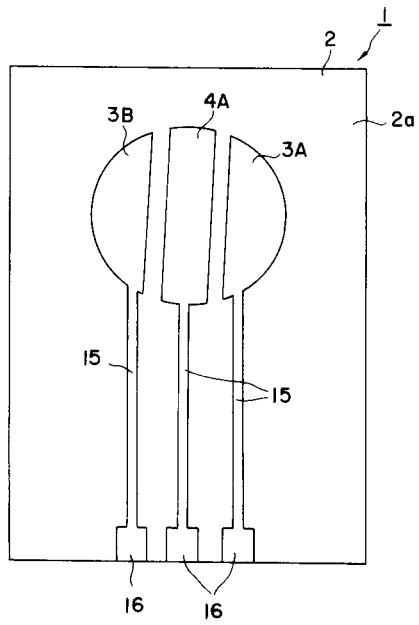
【図 8】目的物質の帯電手段 21 を示す模式図である。

【符号の説明】

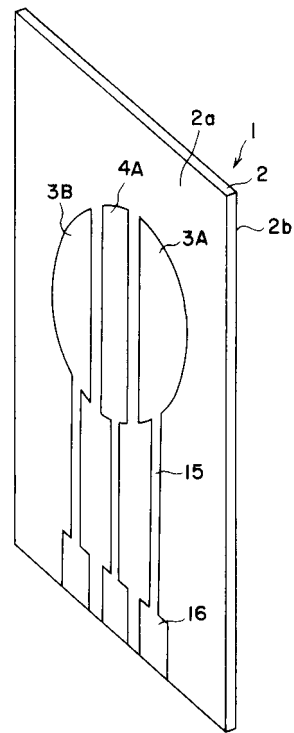
【0038】

1、12	検出装置	2	振動子	3A	駆動電極（静電吸着膜
)	3B、3C、3D	駆動電極	4A、4B	検出電極	
13A	駆動電極（静電吸着膜）	13B	駆動電極	A、B	
厚み滑り振動	D	振動子 2 の中心軸			

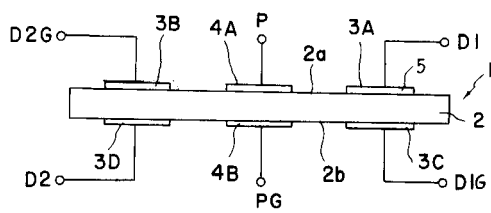
【 図 1 】



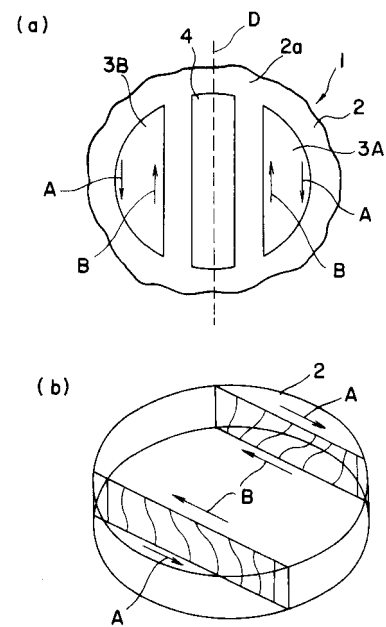
【 図 2 】



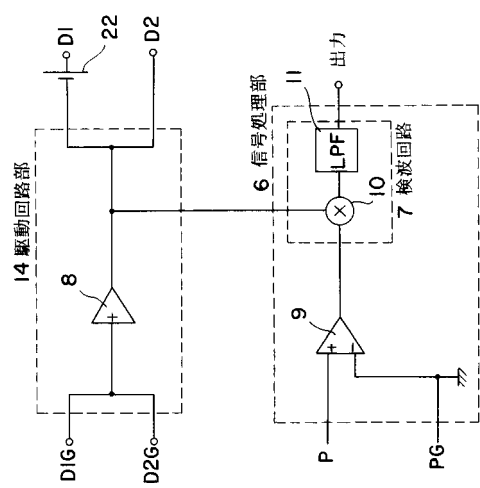
【 図 3 】



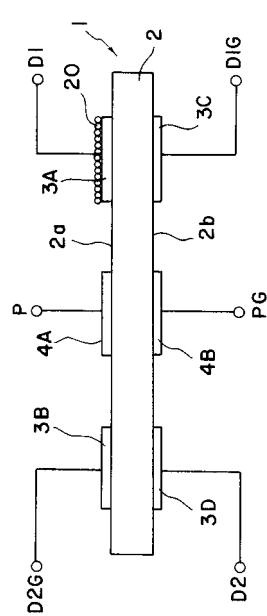
【 図 4 】



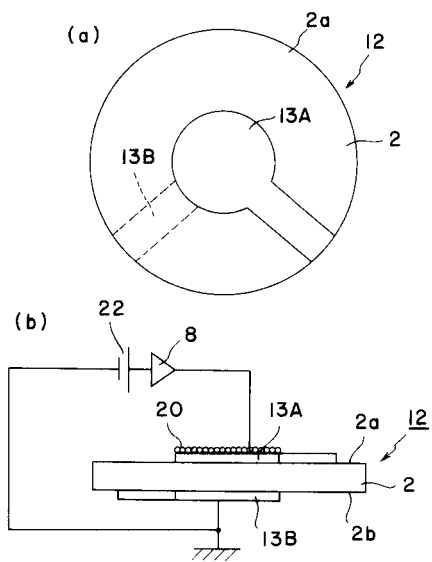
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

