

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3737112号
(P3737112)

(45) 発行日 平成18年1月18日(2006.1.18)

(24) 登録日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 5/02 (2006.01)

GO 1 N 5/02

A

GO 1 N 29/02 (2006.01)

GO 1 N 29/02

請求項の数 5 (全 11 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------|-----------|-------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平8-515046 | (73) 特許権者 | ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシ ュレンクテル ハフツング |
| (86) (22) 出願日 | 平成7年11月3日(1995.11.3) | | ドイツ連邦共和国デー - 6 5 4 5 1 ケル スターバッハ |
| (65) 公表番号 | 特表平10-508693 | (74) 代理人 | 弁理士 社本 一夫 |
| (43) 公表日 | 平成10年8月25日(1998.8.25) | (74) 代理人 | 弁理士 今井 庄亮 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP1995/004315 | (74) 代理人 | 弁理士 増井 忠武 |
| (87) 国際公開番号 | W01996/014573 | (74) 代理人 | 弁理士 栗田 忠彦 |
| (87) 国際公開日 | 平成8年5月17日(1996.5.17) | (74) 代理人 | 弁理士 小林 泰 |
| 審査請求日 | 平成14年10月30日(2002.10.30) | | |
| (31) 優先権主張番号 | P4439765.8 | | |
| (32) 優先日 | 平成6年11月7日(1994.11.7) | | |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | |
| (31) 優先権主張番号 | P4440020.9 | | |
| (32) 優先日 | 平成6年11月9日(1994.11.9) | | |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オゾン、二酸化窒素、窒素酸化物、過酸化水素、無機過酸化物、有機過酸化物又は過酸を検出するためのセンサであって、多孔質若しくは非多孔質コーティングが設けられた圧電性結晶を有し、前記コーティングが、少なくとも一つの酸化可能な芳香族ポリマーを含有し、前記芳香族ポリマーがポリアリーレンエーテル又はポリアリーレンチオエーテルであるセンサ。

【請求項 2】

酸化可能な芳香族ポリマーが、直鎖若しくは分枝状ポリフェニレンスルフィド又はポリ-p-(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)である請求項 1 に記載のセンサ。

【請求項 3】

コーティング前に、センサ表面に中間層が塗布されていて、前記中間層は、オレフィン基からなる側鎖を有するポリマー、又は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン若しくはポリシロキサンを含有する請求項 1 又は 2 に記載のセンサ。

【請求項 4】

センサ表面が、中間層、及び、多孔質ポリマー粒子を有する層を有する請求項 1 乃至 3 のいずれかの請求項に記載のセンサ。

【請求項 5】

用いられる圧電性結晶が、チタン酸アルカリ土類金属、チタン酸鉛ジルコニウム又はクオ

ーツである請求項 1 乃至 4 のいずれかの請求項に記載のセンサ。

【発明の詳細な説明】

本発明は、例えば、窒素酸化物 (NO_x)、二酸化窒素 (NO_2)、オゾン又は過酸のような酸化剤を検出するためのセンサについて述べられていて、そのセンサは、例えば、ポリアリーレンエーテルやポリアリーレンチオエーテルのような酸化可能な芳香族ポリマーを活性成分として含有している。

オゾンは、1, 4 - ポリブタジエンでコーティングした圧電センサを用いて検出できることが知られている (Anal. Chem., 57 (13), 2634 - 8, 1985)。ブラシで塗布することによってコーティングしたポリマーを製造する方法には、ここで述べられている問題点がある。接触面が傷つく可能性がある。さらに、この方法では層の均質性、これは定まった範囲の周波数変化 (2000 - 10000 Hz) により確認される、が再生できない可能性がある。さらに、10 億分の 1 (ppb) 量のオゾンとの接触により観測される周波数変化は非常に小さい。その結果、上記の観測される周波数変化は、圧電性結晶の固有周波数 (3 - 30 Hz) のノイズ大のオーダーとなる。さらにオゾンと 1, 4 - ポリブタジエンが反応する結果、低分子量化合物が生じ、そのうち一部は気化している可能性がある。これにより逆の質量変化が生じ、その結果ガスの濃度決定にエラーが生じる。

純粋な窒素との混合物中で、百万分の 1 以下の (sub - ppm) 範囲での NO_2 の検出についてもまた述べられている。前記の NO_2 の検出には、600 MHz の共鳴周波数を有する二元配列クォーツ - SAW 成分 (SAW = 表面音波 (surface acoustic wave))、が用いられる (M. Rapp et al., Sensors Actuators B 1991, 103 - 108)。用いるコーティング材料は、蒸着又は Langmuir - Blodgett 法で塗布したフタロシアニン鉛誘導体の超薄層 (1 - 15 nm) 及びフタロシアニン鉄誘導体の超薄層 (1 - 15 nm) である。例えば、厚さ 15 nm のフタロシアニン鉛フィルムでは数分の応答時間内に 5 ppb の NO_2 が検出可能である。

振動を発生させるための電子的周波数発生装置に、クォーツ又は PZT セラミックの圧電性要素を用いることもまた知られている。共鳴周波数のうちの 1 つを、質量変化の検出のために選択し、その選択した共鳴周波数を、外部の周波数発生装置で増幅する。その結果、当振動が、約 20 MHz までの周波数範囲において、共鳴励起により発生された基本振動となる。

圧電性材料の場合、つぎのような関数 (Sauerbrey 式) が周波数変化 f に適用できる。

$$f = - 2 \cdot 3 \times 10^6 \times F^2 \times m / A$$

ここで、A は振動表面、F は基本振動及び m は質量変化である。仮に振動表面 (例えばクォーツディスク) がコーティングされていた場合、センサ系の周波数は質量増加により変化する。

コーティングが、周囲媒体中の 1 つ以上の物質に対して吸収特性を有する場合には、振動系はその結果の吸収に影響され、周波数の変化を伴う。センサの特性 (選択性、感度、再生性、累積性) は、適当な吸収剤を選択することで広範囲に渡って適度に調節可能である。

しかしながら、圧電性材料の振動特性は、コーティングにより悪影響を受けてはならないということに注意すべきである。さらに、吸収剤は検出される物質や生成する揮発性物質と反応してはならない。さらに、検出される材料が素早く反応することが、合理的な使用のためには不可欠である。

圧電性結晶に塗布された吸収剤が、結晶質若しくは半結晶質の場合には、圧電性結晶の振動能は一般的に失われる。しかし、予測は決して可能でない。たとえ有機物質を用いたときでさえも、一般的には、正確に信頼できる方法を確立することは不可能である。用いる物質はそれゆえ多少経験による手順により選択される。

本発明の目的は、上述の欠点を避け、例えば、オゾン、窒素酸化物 (NO_x)、二酸化窒素 (NO_2)、過酸化水素又は過酸のような酸化剤を検出するための簡単に信頼性のある

10

20

30

40

50

センサを提供することである。

センサにポリアリーレンエーテルやポリアリーレンチオエーテルといった酸化可能な芳香族ポリマーを用いることにより、例えば、オゾン、二酸化窒素又は他の強酸化剤に対して高い分解能と選択性を有するセンサを得ることが可能となる。

本発明は、酸化可能な芳香族ポリマーを含む酸化剤センサに関する。

酸化可能な芳香族ポリマーは、例えば、スルフィド架橋、アミノ基、ジアゾ基、不飽和結合、アルキル基又は側鎖オレフィン基のような酸化剤により酸化される基を含む芳香族ポリマーである。

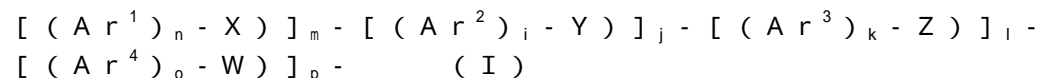
好ましい酸化可能な芳香族ポリマーは、ポリアリーレンエーテル又はポリアリーレンチオエーテルである。

ポリアリーレンエーテルは、酸素原子によって架橋された芳香族単位を含むポリマーである。ポリアリーレンエーテルは、ポリアリーレンオキシドとも呼ばれる。ポリアリーレンオキシドは、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5判, A21巻, VCH Publishers, Weinheim 1992, 605-614ページ, キーワード“ポリフェニレンオキシドに述べられており、本明細書は、この記載を参照文献として、援用している。

ポリアリーレンチオエーテルもまたポリアリーレンスルフィドとも呼ばれ、それは硫黄原子によって架橋された芳香族単位を含むポリマーである。ポリアリーレンチオエーテルは、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5判, A21巻, VCH Publishers, Weinheim 1992, 463-471ページ, キーワード: Polymers, High-Temperature-5. Poly(Phenylene sulfide)、に述べられており、本明細書は、この記載を参照文献として、援用している。スルホニル基を含むポリアリーレンチオエーテル及び上述のチオエーテルの製法はChimia 28 (1974), 567に述べられている。

酸化可能な芳香族ポリマーは、以下、単にポリマーとよばれる。酸化剤は、例えば、オゾン、二酸化窒素 (NO_2)、窒素酸化物 (NO_x)、過酸化水素 (H_2O_2)、無機過酸化物、有機過酸化物、又は、例えば、過酢酸のような過酸である。

酸化可能な芳香族ポリマーは、例えば、一般式 (I) の繰り返し単位を有する置換ポリアリーレンである。



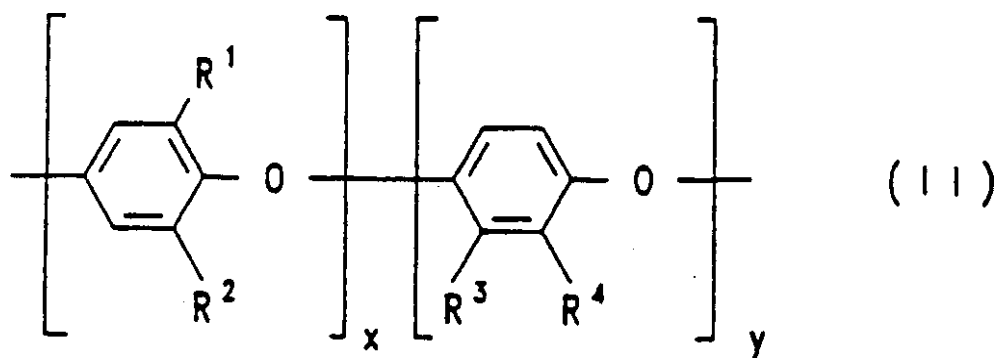
ここで、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、W、X、Y及びZは、互いに独立であり、同一若しくは異なる。指数n、m、i、j、k、l、o及びpは、互いに独立であり、ゼロ又は1、2、3若しくは4の整数であり、それらの合計は少なくとも2になる必要があり；式 (I) において Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、6から18個の炭素原子を有するオルト置換アリーレン系及び無置換アリーレン系であり；W、X、Y及びZは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、並びに、1乃至6個、好ましくは1乃至4個の炭素原子を有する、アルキレン基及びアルキリデン基から選択される二価の連鎖基であり；連鎖基W、X、Y及びZのうち、少なくとも一個はエーテル架橋でなければ

ならない。

アリール環上に好ましく用いられる置換基は CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 C_6H_5 、 OCH_3 、 Cl 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 、3- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ 、4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 、4-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_4$ 及び2-ナフチル基である。前記した置換基に加え、アリール系に残っている水素原子が、互いに独立に他の置換基で置き換えられてもよく、例えば、かかる他の置換基としては、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基が挙げられる。

式 (I) の単位を含んでいるブロックコポリマーもまた用いられてもよい。

式 (I) のポリアリーレンエーテルのうち好ましいものは、式 (II) の繰り返し単位を有するポリアリーレンオキシドである。

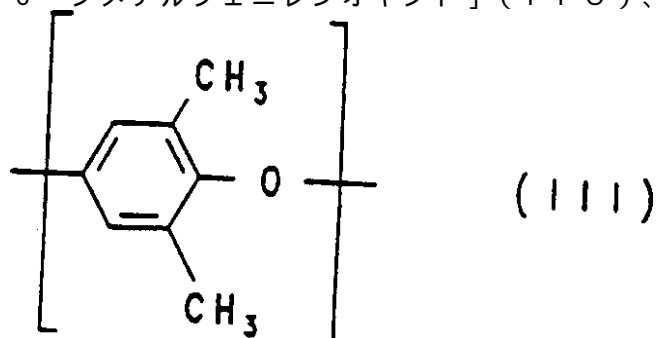


ここで、 x と y との和は1になる必要があり、何れの場合でも、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 1$ 、並びに、 y が1のときには x がゼロになる必要があり逆もまた同様である。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、水素、 CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 C_6H_5 、 OCH_3 、 Cl 、 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 、4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 、4-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_4$ 及び2-ナフチル基から選択される。 R^1 乃至 R^4 は同一でも又は異なってもよい。

さらに、式(11)型のポリアリーレンエーテルと、ポリスチレン又はポリスチレン/スチレンの混合物とを含有しているポリマーブレンドを用いることも可能である(Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chemistry, A21巻, VCH Publishers Inc., New York, 1992)。

ポリアミド/ポリアリーレンオキシドのブレンド又はポリオレフィン/ポリアリーレンオキシドのブレンドもまた用いることが可能である。ブレンド中での式(11)型ポリマーの含有量は5から99%で、好ましくは10から99%で、特に好ましくは15から99%である。

特に好ましいポリアリーレンエーテルは、式(111)の単位を有するポリパラ-[2, 6-ジメチルフェニレンオキシド](PPO)、



(US-A-3 306 874)、又は、(PPO)と、ポリスチレン又はポリスチレン/スチレン混合物とを含有しているポリマーブレンドであり、何れも商業上入手可能である。

好ましいポリアリーレンチオエーテルは、繰り返し単位- C_6H_4 -S-を有するポリフェニレンスルフィド(PPS)である。

ポリアリーレンスルフィド(PAS)又はPPSはまた、芳香環に1, 2-連鎖及び/又は1, 3-連鎖したものを50モルパーセント以下含んでもよい。PAS又はPPSは、直鎖材料としても分岐状材料又は架橋材料としても理解できる。さらに、PAS又はPPSは、互いに独立に、アリーレン単位当たり1乃至4個の官能基、例えば、アルキル基、ハロゲン基、スルホン酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基又はカルボニル基を含んでもよい。

適したポリマーは、一般的に、例えば、ポリアリーレンエーテル又はポリアリーレンチオエーテルのようなポリマーであり、何れのエーテルであっても、2,000から2,000,000、好ましくは10,000から500,000の平均分子量、特に好ましくは10,000から100,000の平均分子量 M_w を有し、かかる平均分子量はGPCにより決定される。

圧電効果をしめす無機物質の結晶又は有機物質の結晶を用いてもよい。

チタン酸アルカリ土類金属、チタン酸鉛／ジルコニウム及びクォーツが好ましい。特に、チタン酸バリウム及びＡＴセクションのあるクォーツ、これらは特に圧電特性の温度依存が特にほとんどないものである、が好ましい。

一般に、用いる圧電性結晶は、 20 kHz 乃至 100 MHz 、好ましくは 0.1 MHz 乃至 50 MHz 、特に好ましくは 0.1 MHz 乃至 30 MHz の周波数範囲に基本振動を有する。

クォーツ振動子をＳＡＷ法（ＳＡＷ＝表面音波）

(W. Göpel et al.: Sensors—A Comprehensive Survey, VCH, Weinheim, Germany)

10

により評価する場合には、表面振動が 20 kHz 乃至 1000 MHz の周波数範囲の圧電性結晶を用いることも可能である。

例えば、少なくとも１個の酸化可能な芳香族ポリマーを含んでいるコーティングをした圧電性結晶がセンサとして適している。

用いるポリマー又はポリマーブレンドは、一般的なコーティング方法によって圧電性結晶の片面又は両面に塗布される。ポリマー溶液又はモノマー溶液に基づくコーティング方法、例えばスピンコーティング、ディップコーティング（dip coating）又は噴霧方法（spray methods）が好ましい。個々のポリマー又はモノマーをある定まった温度範囲で溶解する有機物質全てが適している。ポリアリーレンエーテルは、例えばクロロホルムに溶解する。例えば、カプロラクタム、 $2, 4, 6$ -トリクロロフェノール、好ましくは、イソキノリン、 1 -メトキシナフタレン及び 1 -クロロナフタレンがポリアリーレンスルフィドを溶解させるのに適している。ポリアリーレンスルフィドを溶解させるのに適している。モノマー溶液を用いた場合には、レーザー誘導（laser induction）又は温度上昇のような一般的な界面重合法により重合を進行させることができる。

20

接着性中間層を塗布することにより、センサ表面へのコーティングの接着は改良される。前記の接着性中間層は、オレフィン基からなる側鎖を有するポリマー、又は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン若しくはポリシロキサンから構成されるか、又は、含んでいる。

本発明によると、塗布されたポリマー層の後処理としては、市販の乾燥装置、空気下、不活性ガス下又は減圧下で、 0 乃至 350 、好ましくは 30 乃至 300 で、特に好ましくは 50 乃至 300 の温度において乾燥する。複数のコーティング工程及び乾燥工程を反復して繰り返して、より厚いポリマー層を達成することも可能である。

30

乾燥後、用いた圧電性結晶上にあるコーティング材料の総量は 1 ng/cm^2 から 1 mg/cm^2 であり、好ましくは 5 ng/cm^2 から 10 mg/cm^2 であり、特に好ましくは、 10 ng/cm^2 から 2 mg/cm^2 である。

定まった流動体積をもつ流動セル中で、圧電センサを被検査ガスに曝す。センサの周波数は、直接、評価されてもよく、又は、安定した基準周波数を加えてから、評価されてもよい（周波数又周波数変化を時間に対してプロット）。下流処理装置（downstream processors）を用いると、シグナル変化を直接質量変化に変換でき、ディスプレイ上に視覚化できる。

40

センサと一酸化窒素（ NO ）との反応は少ない。しかしながら、被検査ガスの流れが、センサ上を通過する前に、標準水素電極（ SHE ）に対し少なくとも 0.96 V のレドックス電位を有する酸化力のある無機化合物又は有機化合物（例えば、カルキ、次亜塩素酸ナトリウム、五酸化バナジウム又はジクロロジシアノキノン）上を通る場合には、前記の反応は改善され得る。上記の無機化合物又は有機化合物は、 NO を NO_2 に変え、 NO_2 に対してはセンサは高い分解能で反応する。

ガスの流れを測定することにより、混合ガス中の NO 及び NO_2 を互いに平行して決定することも可能である。一方のガスの流れでは予備酸化を行い（ NO_2 と NO から生成する NO_2 との総量を測定）、他方のガスの流れでは予備酸化を行わない（ NO を反応させずに NO_2 を測定）。両者の測定値の違いにより、混合ガス中の NO 及び NO_2 の総量が与え

50

られる。

本発明はまた一般に、増大した感度及び永い寿命を有するガスセンサであって、結晶表面は多孔質ポリマーが設けられている圧電性結晶を含有するものに関する。本発明はまた一般に、オゾン又は窒素酸化物 (NO_x) を検出するためのセンサの製造及び使用に関する。別の原理により作動するセンサにおいては、多孔質ポリマー層もまた活性成分として用いられる。

センサに多孔質ポリマー層を用いることで、センサは、より高い感度及びより永い寿命を得る。

多孔質ポリマー層又はコーティングは、2種類の方法で製造可能である。これはクォーツ振動子の実施例で述べられている。

10

コーティング方法 a .)

第一工程では、クォーツ振動子をガス分析に用いられるポリマー溶液に浸す。そして次に、第二工程として、実質的に全ての溶媒が非溶媒に置換されるまで、非溶媒にクォーツ振動子を浸す。次いで、乾燥により前記非溶媒は除去される。

ポリマーを溶解させる溶媒ならば全て使用可能である。適した非溶媒は、好ましくは、容易に溶媒と混和 (miscible) する物質である。その結果、溶媒と非溶媒が素早く入れ替わり (転相) (phase inversion)、その転相の結果、非常に多孔質な表面が生成する。溶媒 / 非溶媒の好ましい組み合わせは、例えば、N-メチルピロリドン / 水、又はテトラヒドロフラン / アセトンである。

コーティング方法 b .)

20

第一コーティング工程では、クォーツ振動子を、強い接着作用を有するポリマーの溶液に浸す。前記クォーツを乾燥した後、第二コーティング工程として、酸化可能な芳香族ポリマーの多孔質粒子の懸濁液に、クォーツを浸す。次いで再びクォーツを乾燥する。ここで、乾燥の終了にかけて昇温すると都合がよく、例えば、接着中間層をなすポリマーのガラス転移温度より約 10 高い温度に昇温する。この昇温により、上記第一工程において塗布された接着中間層をなすポリマーに対して、ポリマー粒子が優れた接着を得る。接着中間層として用いられる物質としては、クォーツ表面に対して優れた接着性を有するポリマーならばいかなるポリマーでもよい。好ましいポリマーは、第二乾燥工程でのガラス転移温度以上に加熱可能なポリマーであり、これにより、クォーツ振動子上への多孔質粒子の優れた結合が確実なものとなる。好ましくは、ポリシロキサン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリイソブレン又はポリブタジエンが好ましく用いられる。また特に適しているポリマーは、ポリブタジエン又はポリイソブレンのような、加熱により熱的橋架けを起こし、その結果、多孔質粒子に対し特に優れた接着性を有するポリマーである。

30

用いた多孔質粒子の調製は、例えば、1994年11月8日に出願された、ドイツ特許出願 P 44 39 478 . 0 号、発明の名称 "Filtermaterial auf Polymerbasis zur Entfernung von Komponenten aus Gasen und Flüssigkeiten" [気体及び液体から成分を除去するための、ポリマーに基づくフィルター材料] に述べられており、本明細書はこの記載を参照文献として援用している。

40

酸化可能な芳香族ポリマーの多孔質層又は非多孔質層は、オゾン又は二酸化窒素センサの製造に特に適している。

本発明のセンサは、例えば、作業の安全性、放射測定及び発光測定の分野に、並びに、フィルターのモニターとして、用いることが可能である。

本発明のセンサは、広範囲の温度で作動する。一般に、前記の温度範囲は - 10 から 100 で、特に - 10 から 50 である。より高い温度での作動も可能である。センサを恒温に保つ必要はない。

実施例

1) 市販の HC - 18 U クォーツ (基本周波数: 11.5 Hz) を、その保護ハウジングからはんだをはがし、PPO 濃度が 1 % のクロロホルム溶液に浸した。次にセンサを減圧

50

下、5時間、70 で乾燥した。コーティングしたセンサの振動能は、トランジスタ化振動子（これによってクォーツ振動子が0.1から30MHzまでの並列振動が可能となる）と、入力減衰器及び恒温ゲートに接続した10MHz周波数計数器（分解能0.1Hz）とを用いて検査された。

PPOによるコーティング：32.9 μg (9398 Hz)

NO₂濃度：ヘリウム中600 ppmのNO₂

流速：～100 リットル/時

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 0 | 1 | 4 | 5 | 8 | 9 | 12 | 16 | 20 | 21 |
| Δf [Hz] | 0 | 2 | 6 | 14 | 60 | 80 | 124 | 168 | 202 | 210 |

10

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 24 | 29 | 33 | 37 | 45 | 49 | 57 | 72 | 92 | 132 |
| Δf [Hz] | 230 | 258 | 282 | 300 | 336 | 352 | 380 | 426 | 476 | 558 |

2) 実施例1を次の特性で繰り返した：

PPOによるコーティング：111.2 μg (31764 Hz)

NO₂濃度：ヘリウム中600 ppmのNO₂

流速：～100 リットル/時

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 0 | 1 | 4 | 5 | 8 | 9 | 12 | 16 | 20 | 21 |
| Δf [Hz] | 0 | 2 | 4 | 32 | 194 | 236 | 302 | 362 | 405 | 416 |

20

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 24 | 29 | 33 | 37 | 45 | 49 | 57 | 72 | 92 | 132 |
| Δf [Hz] | 436 | 468 | 488 | 504 | 532 | 542 | 564 | 598 | 638 | 700 |

3) 実施例1を次の特性で繰り返した：

PPOによるコーティング：18.2 μg (5196 Hz)

O₃濃度：空气中100 ppb

流速：～100 リットル/時

| | | | | | | | | | |
|-----------------|---|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 0 | 21 | 30 | 44 | 60 | 120 | 155 | 238 | 380 |
| Δf [Hz] | 0 | 2 | 4 | 6 | 10 | 20 | 26 | 38 | 60 |

30

| | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 時間 [分] | 470 | 600 | 680 | 770 | 830 | 905 | 1010 |
| Δf [Hz] | 70 | 82 | 90 | 98 | 104 | 110 | 118 |

40

実施例はポリアリーレンエーテルを含むセンサによってNO₂、オゾン共に実質上直線的に検出されることを示している。

4) 市販のHC-18Uクォーツ（基本周波数：11.5 Hz）を、その保護ハウジングからはんだをはがし、PPS濃度が1%のイソキノリン溶液に浸した。次にそのセンサを減圧下、5時間、70 で乾燥し、その結果、センサは21.1 μg のPPSでコーティングされた。コーティングしたセンサの振動能はトランジスタ化振動子（これによってクォーツ振動子が0.1から30MHzまでの並列振動が可能となる）と、入力減衰器及び恒温ゲートに接続した10MHz周波数計数器（分解能0.1Hz）とを用いて検査され

50

た。そのセンサは NO_2 を含んだガスの流れに接触させた。 NO_2 濃度：ヘリウム中600 ppmの NO_2 、

流速：～100 リットル/時

| 時間 [分] | 0 | 20 | 25 | 31 | 37 | 41 | 47 | 51 | 58 | 63 |
|-----------------|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Δf [Hz] | 0 | 74 | 84 | 90 | 100 | 112 | 120 | 126 | 140 | 144 |

| 時間 [分] | 68 | 78 | 88 | 98 | 108 | 128 | 158 | 188 | 218 | 267 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Δf [Hz] | 152 | 162 | 178 | 196 | 208 | 240 | 274 | 304 | 330 | 450 |

10

実施例は硫黄含有ポリマーを含むセンサによって NO_2 が実質上直線的に検出されることを示している。

5) 方法 a.) に従って多孔質コーティングを施したセンサ

市販のクォーツを、その保護ハウジングから取り出し、PPO濃度が1%のN-メチルピロリドン(NMP)溶液(センサ1)、及び、PPO濃度が5%のN-メチルピロリドン(NMP)溶液に浸した(センサ2)。次に、表面にNMP溶液の薄膜が付着しているこれらのクォーツを直接蒸留水に浸した。1分後、そのクォーツを再び取り出し、乾燥した。次に発振能を検査し、新しい発振周波数が測定された。コーティングの質量は、Sauerbrey式(2ページを参照)を用いて、周波数の違いから決定した。オゾンを含んだガスの流れを、セル中、クォーツ上に流した。周波数変化は直接、トランジスタ化振動子(これによってクォーツ振動子が0.1から30 MHzまでの並列振動が可能となる)と、入力減衰器及び恒温ゲートに接続した10 MHz周波数計数器とを用いて検査された。

20

実施例 5.1: 多孔質層をもつセンサ

PPOによるコーティング: 19.23 μg

O_3 濃度: 500 ppb

流速: ～100 リットル/時

| 時間 [分] | 200 | 450 | 600 | 750 | 840 | 900 | 1200 | 1500 | 1800 | 2100 | 2520 | 3000 | 3300 | 3600 | 3900 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Δf [Hz] | 84 | 132 | 180 | 228 | 264 | 284 | 368 | 476 | 568 | 672 | 812 | 976 | 108 | 1164 | 1276 |

30

実施例 5.2: 多孔質層をもつセンサ

PPOによるコーティング: 117.83 μg

O_3 濃度: 500 ppb

流速: ～100 リットル/時

| 時間 [分] | 200 | 450 | 600 | 750 | 840 | 900 | 1200 | 1500 | 1800 | 2100 | 2520 | 3000 | 3300 | 3600 | 3900 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Δf [Hz] | 304 | 640 | 756 | 932 | 1004 | 1048 | 1268 | 1428 | 1572 | 1740 | 1968 | 2216 | 2344 | 2468 | 2588 |

40

6) 方法 b.) に従った多孔質粒子をもつセンサ。

市販のクォーツを、その保護ハウジングから取り出し、ポリブタジエン濃度が1%のトルエン溶液に浸した。次にクォーツを乾燥し、周波数変化を測定した。次に薄いポリブタジエン層をもつセンサを、25 で、PPS及び1-メトキシナフタレンの濃度が1%の懸濁液に浸し、再びクォーツを乾燥した。溶媒を気化させた後、約30分間、100 に昇温し、周波数変化を再び測定した。

オゾンを含んだガスの流れを、セル中コーティングしたクォーツ上に流した。周波数変化は、トランジスタ化振動子(これによってクォーツ振動子が0.1から30 MHzまでの並列振動が可能となる)と、入力減衰器及び恒温ゲートに接続した10 MHz周波数計数

50

器とを用いて検査された。

実施例 6 . 1 : 多孔質粒子をもつセンサ

ポリブタジエンによるコーティング : $4.3 \mu\text{g}$

P P S によるコーティング : $35.16 \mu\text{g}$

O_3 濃度 : 100 ppb

流速 : ~ 100 リットル / 時

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 0 | 3 | 8 | 11 | 19 | 42 | 70 | 98 | 120 | 149 | 190 | 213 | 254 | 284 | 301 |
| Δf [Hz] | 0 | 4 | 20 | 28 | 54 | 118 | 188 | 242 | 282 | 332 | 402 | 448 | 494 | 522 | 536 |

10

実施例 6 . 2 : 多孔質粒子をもつセンサ

ポリブタジエンによるコーティング : $2.26 \mu\text{g}$

P P S によるコーティング : $33.74 \mu\text{g}$

O_3 濃度 : 200 ppb

流速 : ~ 100 リットル / 時

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 0 | 3 | 4 | 5 | 7 | 10 | 13 | 15 | 20 | 25 | 31 | 40 | 45 | 46 | 47 |
| Δf [Hz] | 0 | 20 | 35 | 50 | 72 | 96 | 132 | 144 | 168 | 196 | 220 | 248 | 256 | 262 | 270 |

実施例 6 . 3 : 多孔質粒子をもつセンサ

ポリブタジエンによるコーティング : $1.92 \mu\text{g}$

P P S によるコーティング : $20.82 \mu\text{g}$

O_3 濃度 : 1 ppm

流速 : ~ 100 リットル / 時

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間 [分] | 0 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Δf [Hz] | 0 | 76 | 142 | 220 | 304 | 380 | 428 | 492 | 520 | 554 | 596 | 630 | 678 | 712 | 734 |

20

上記の実施例は、濃度が増大するにつれ、周波数変化が増大することが観測されることを示している。上記の実施例は、濃度が 100 ppb (実施例 6 . 1) でさえもなお容易に測定できることを示している。非常に長い寿命もまたみられる (実施例 5 . 1 及び実施例 5 . 2 : 3900 分)。

30

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 19509296.1

(32)優先日 平成7年3月15日(1995.3.15)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(74)代理人

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 シェーンフェルト, アクセル

ドイツ連邦共和国デー - 6 5 2 0 7 ヴィースバーデン, ドクトル - フリッツ - ゴンテルマン - シュトラーセ 1 2

(72)発明者 フォイフト, ゲルノット

ドイツ連邦共和国デー - 6 7 1 1 2 ムッターシュタット, ボーリグシュトラーセ 7アー

(72)発明者 シュライヒャー, アンドレアス

ドイツ連邦共和国デー - 6 5 6 1 4 ベゼリッヒ, ツーア・アオスズィット 4 1

(72)発明者 フランク, ゲオルク

ドイツ連邦共和国デー - 7 2 0 7 4 テュービンゲン, シュトイダッハ 1 6 4

(72)発明者 リーガー, ハインツ - ヨアヒム

ドイツ連邦共和国デー - 6 5 8 1 7 エップシュタイン, ヴァルトシュトラーセ 1 3

審査官 高 見 重雄

(56)参考文献 特開昭62-197422(JP, A)

特開昭61-003038(JP, A)

特開平7-294404(JP, A)

特開平6-313041(JP, A)

特開平6-165933(JP, A)

特開平4-88066(JP, A)

特開平4-33971(JP, A)

特開平4-255721(JP, A)

特表平7-500527(JP, A)

特表平5-500327(JP, A)

特公平4-36191(JP, B2)

国際公開第94/25133(WO, A1)

J.Schauer, H.H.Schwarz, C.Eisold, Pervaporation and membrane distillation through membranes made of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene), Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1993年, Vol.206, No.1, p.193-198

J.T.Kucera, et al., Detection of ozone using a silver coated quartz crystal rate monitor, Rev.Sci.Instrum., 米国, 1991年 6月, Vol.62, No.6, p.1630-1632

R.Zhou, et al., NOx sensitivity of monomeric and polymeric N-macrocyclic compounds, Sensors and Actuators B, 1993年, 15-16, p.312-316

I.M.WIENK, et al., The Formation of Nodular Structures in the Top Layer of UltraFiltration Membranes, Journal of APPLIED POLYMER SCIENCE, 1994年 8月22日, Vol.53, No.8, p.1011-1023

Inger Vikholm, Langmuir-blodgett films of hexadecylvinylbenzyltrimethylammoniumchloride and their ozone sensitivity, Thin Solid Films, 1992年, 210/211, p.368-371

M.RAPP, et al., A New High-frequency High-sensitivity SAW Device for NO2 Gas Detection in the Sub-ppm Range, Sensors and Actuators B, 1991年, 4, p.103-108

M.S.Nieuwenhuizen, et al., A SAW gas sensor for NO2 Chemically immobilized phthalocyanines as chemical interface, Analytische Chemie, 1988年, Vol.330, No.2, p.123-124

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G01N 5/02

G01N 29/02

JICSTファイル(JOIS)