

「揮発性有機化合物対策用
高感度検出器の開発」
(事後評価) 分科会
資料5-1

「揮発性有機化合物対策用高感度検出器の開発」

事業原簿(公開)

担当部	新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境技術開発部
-----	------------------------------

— 目次 —

概要	A-1
プロジェクト用語集	B-1
I. 事業の位置付け・必要性について	
1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性	I-1
1. 1 NEDOの関与することの意義	I-1
1. 2 実施の効果（費用対効果）	I-5
2. 事業の背景・目的・位置付け	I-6
II. 研究開発マネジメントについて	
1. 事業の目標	II-1
2. 事業の計画内容	II-7
2. 1 研究開発の内容	II-7
2. 2 研究開発の実施体制	II-12
2. 3 研究の運営管理	II-15
3. 情勢変化への対応	II-19
4. 評価に関する事項	II-19
III. 研究開発の成果について	
1. 事業全体の成果	III-1-1
2. 研究開発項目毎の成果	III-2-1-1
2. 1 センサ素子・デバイス化の研究開発	III-2-1-1
2. 1. 1 センサ素子の研究開発（1）	III-2-1-1
2. 1. 2 センサ素子の研究開発（2）	III-2-1-12
2. 1. 3 センサ素子の研究開発（3）	III-2-1-19
2. 1. 4 デバイス化の研究開発	III-2-1-30
2. 2 モニタリング併用型喚気システム開発のための調査	III-2-2-1
2. 3 室内環境のモニタリングを利用した性能評価法の調査	III-2-3-1
2. 4 センサ性能評価法の検討	III-2-4-1
IV. 実用化の見通しについて	
1. 実用化の見通しについて	IV-1
2. 長期的波及効果	IV-1

(添付資料)

- 1・第3期科学技術基本計画（平成18年～22年度）（平成18年3月、閣議決定）」
基本計画248頁(分野別推進戦略のV. エネルギー分野40頁)
- 2・イノベーションプログラム基本計画
エネルギーイノベーションプログラム基本計画
(4-I-iv 省エネ型情報生活空間創生技術(8)) (56頁)
- 3・プロジェクト基本計画
- 4・技術戦略マップ(分野別技術ロードマップ) (「総合エネルギー効率の向上」に寄与する技術の技術ロードマップ20頁、1302項)
- 5・事前評価関連資料
 - 5-1 METI H17地球温暖化防止新技術プログラム(35頁、72頁)
 - 5-2 METI H17省エネルギー技術開発プログラム(97頁、121頁、132頁)
 - 5-3 METI H17住宅関連産業施策(2頁、11頁)
 - 5-4 NEDO パブリックコメント募集の結果
 - 5-5 NEDO 事前評価書
6. 論文、特許、外部発表等のリスト

概 要

作成日 平成21年12月2日

プログラム名	エネルギーイノベーションプログラム					
プロジェクト名	揮発性有機化合物対策用高感度検出器の開発	プロジェクト番号	P05030			
担当推進部/担当者	環境技術開発部/主査 宮崎秀					
0. 事業の概要	<p>化学物質管理に用いられる、小型で安価な揮発性有機化合物（VOC）対策用高感度検出器に必要な、その場計測、高選択性、高感度、繰り返しモニタリングを実現するために、VOCガスに対して高い選択性を示す有機無機ハイブリッドセンサ材料及び金属酸化物半導体材料とMEMS技術を融合した技術開発を行い、ホルムアルデヒド、芳香族系VOC、及びVOCの総量（T-VOC）検出器を開発する。一方VOC検出器の住宅用換気システムへの応用を図るための周辺技術調査として、シミュレーション技術開発と大型チャンバーによる検証実験を行うことで室内のVOC発生源、発生物質とその放散挙動を解明する。また室内VOC濃度の実態調査から、T-VOC検出器開発のために基準となるガスの成分と濃度を提案する。さらに、理論的検討と実大住宅による検証によりシステム評価手法の提案を行う。以上により、健康的な室内空気質環境の実現と換気量制御による省エネルギー化の推進に貢献する。</p>					
I. 事業の位置 け・必要性について	<p>本プロジェクトは、経済産業省住宅産業窯業建材課において、慶應大学 村上 周三教授（委託先採択審査委員長を委嘱）を座長とし、大学教授、研究機関、民間企業団体、消費者等の有識者からなる健康住宅ロードマップ研究会を開催し、省エネルギーを効率的に推進させる住宅の要素技術・設計技術等、今後の技術開発の方向性、さらに必要とされる新たな技術開発項目の位置付け（ロードマップ）等に係る検討を行った。その結果、住宅政策の新たな課題として、「改正建築基準法による24時間機械換気の義務付けに伴う熱損失の増加への対応があり、今後は、省エネと健康な室内空気環境の確保の両立が可能な対策を検討していくこと」が求められ、その具体的な対策として、「VOCセンサとVOCセンサを用いたモニタリング併用型換気システム等の開発の必要性」が提言されている。</p>					
II. 研究開発マネジメントについて						
事業の目標	<p>揮発性有機化合物の総量の検出に加え、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン等の揮発性有機化合物のうち1種類又は複数の化合物を測定対象ガスとした検出器の基本概念と構造を確立するとともに、プロトタイプを試作して初期性能を確認し、基幹技術の実用性を確認する。また、揮発性有機化合物の発生源、発生物質の解明、その放散挙動の解明、モニタリング性能評価及びその手法について調査を行うとともに、開発検出器の実用性を多様な実環境下等で検証する。</p>					
事業の計画内容	主な実施事項	H17fy	H18fy	H19fy	H20fy	
	センサ素子の研究開発	→	→	→	→	
	デバイス化の研究開発	→	→	→	→	
	周辺技術調査	→	→	→	→	
	成果とりまとめ			→	→	

開発予 算（会 計・勘 定別） 単 位 百 万 円	会計・勘定	H17fy	H18fy	H19fy	H20fy	総額
	一般会計	0	0	0	0	0
	特別会計（石油）	140	140	112	95	487
	総予算額	140	140	112	95	487
開 発 体 制	経産省担当原課	製造産業局 住宅産業窯業建材課				
	プロジェクトリーダー	東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授：柳沢 幸雄				
	委託先	<ul style="list-style-type: none"> ・独立行政法人産業技術総合研究所 （再委託：学校法人立命館、富山県工業技術センター） ・パナソニック電気株式会社 ・東京大学大学院 柳沢研究室 ・独立行政法人建築研究所 				
情勢変化への対応	<p>・外部要因：特になし</p> <p>・内部要因：3年間の実施期間でプロジェクト開始したが、H18、19年度に事業内容について有識者評価委員会を設置して多角的に検証し外部有識者の意見を聴き、最終年度（H19年度）達成状況が計画以上であり3種のセンサが計画以上の仕様に仕上がる見込みが立ったことで、VOCの実態調査結果と合わせて、実環境下等におけるプロトタイプの実用性を検証し、モニタリング併用型の換気システムを実用化するため、実施期間を1年延長した。</p>					
評 価 に 関 す る 事 項	事前評価	H16年度実施 環境技術開発部				
	中間評価	なし。（実施期間5年未満のため）				
	事後評価	H21年度 事後評価実施				
Ⅲ. 研究開発成果について(1)	<p>(1) センサ素子・デバイス化の研究開発</p> <p>材料の改良、改質による基本技術により、種々の安定性・信頼性の向上を達成した。特に課題であった湿度の影響の回避を達成し、各種安定性信頼性の数値目標を達成した。これにより、フィールドでの使用可能なセンサ素子を得た。小型プロトタイプに搭載可能であり、裏面にヒータを有する基板を新たに設計・作製し、この上にホルムアルデヒド用、T-VOC用センサを形成した。3種の素子を小型プロトタイプに搭載し、センサ評価装置を用いて、それぞれの指針値濃度の1/2濃度のガスに応答することを確認した。実住宅や実空間でのフィールドテストを実施し動作を確認した。</p> <p>①ホルムアルデヒドセンサ素子の開発</p> <p>湿度雰囲気での応答を確認した。環境温度は、基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さくセンサ素子に影響を与えないことを確認した。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に圧力は大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は1000ppmの暴露によっても素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響は与えない。オゾン暴露は、ホルムアルデヒド素子は目標を達成し実用上問題ない。一酸化炭素は、素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響は与えないが、可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した。</p>					

Ⅲ. 研究開発成果について(2)

②芳香族センサ素子の開発

湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えないことを確認した。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は暴露によっても原理的に素子抵抗値の変化は見られず影響は与えない。オゾンについては、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して小さく、原理的に影響は与えず、実用上問題ない。一酸化炭素は、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して無視できるほど小さく、原理的に影響は与えない。また、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した。

③T-VOC センサ素子の開発

湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えないことを確認した。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。オゾンに対する対被毒性については、T-VOC 用は一時的に感度上昇が見られる傾向にあるが、既存の回避手段があり実用上は問題ない。また、一酸化炭素や水素については、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した

④デバイス化の研究開発

ホルムアルデヒド用およびT-VOC用の小型プロトタイプを作製し、素子の搭載を行い、動作を確認した。

ホルムアルデヒド用、芳香族用、及び、T-VOC用の小型プロトタイプをフィールドでの試験を行い、検知検証を実施した。

(2) 周辺技術調査

①モニタリング併用型換気システム開発のための調査

・新規換気システムを設計し、実大住宅で検証した。

②空気環境のモニタリングを利用した性能評価法の調査

・濃度が高く、変動の大きい居室は、リビングルームであった。
・濃度変動の要因となる居住者の行動は、調理、飲食、喫煙であった
・ひとつの居室における濃度変動は、住居内の他室に少なからず影響を及ぼすが、その程度は住居内の空気の流れによって大きく異なった
・改良型換気量変動式換気システムを設置した実大の二階建て木造実験住宅での換気量、濃度、温度、電力測定を行った結果、第一種ダクト式換気システムを連続運転した状態で局所換気を併用すると、汚染物質発生室に設置されている局所換気の効果は見られ、窓開けにより室内汚染物質濃度は低下したが、エアコン消費電力は急激に増大すること等が分かった。提案する空気環境モニタリングを利用した換気システムに導入した場合、2割程度消費エネルギーの少なくなることがわかった。

③センサ性能評価法の調査

・T-VOC 計ではトルエン、 α -ピネンに一定の感度を示し、エタノールには極めて高い感度を示した。

・居住者の行動による T-VOC 濃度の変動に対する応答性を有することが示された。

・芳香族計では、トルエン、 α -ピネンに感度を示したが、エタノールに対する感度は低かった。また、顕著なベースラインのドリフトはみられなかった。

Ⅲ. 研究開発成果について(3)	(3) 特許・論文・発表など	
	特許	出願：13件(海外2件)、登録：0件、実施：0件
	論文	査読付き：15件
	講演、受賞	講演等：55件、 受賞：1件
	新聞・雑誌掲載、出展	掲載：12件、 出展：2件
Ⅳ. 成果の実用化について	<p>(1) 成果の実用化について 3種類のセンサを用いる、モニタリング併用型換気システムの提案ができた。 具体的には下記の仕様になる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・センサ位置：電源と騒音の問題のない場所に設置してポンプによるチューブサンプリングを行う。 ・制御内容：換気経路制御および全体の換気量をコントロールセンサによるガス濃度、局所排気および窓開けを検知し、強、中、弱と切り替えて換気量を削減。 ・検知のレベル：ホルムアルデヒド 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 芳香族炭化水素(トルエン 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) T-VOC (目標値 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) <p>それぞれ指針値付近とその半分の濃度を検知 T-VOCセンサのしきい値は居住者にて設定可能</p> <ul style="list-style-type: none"> ・コスト見込み：現行の換気システム+10万円超 <p>(2) 長期的波及効果 本プロジェクトの背景にあるように、VOC 検知器を用いたモニタリングに対するニーズが高まっている。しかしながら VOC モニタリング向けの検知器を対象とした評価法の JIS 規格や国際規格はなく、測定結果の信頼性に関する客観的なデータは提供されていない。</p> <p>NEDO は本プロジェクトの長期的な波及効果の視点に立って、VOC センサ評価法の国際標準化に取り組み、NEDO 標準化事業「揮発性有機化合物検知器の評価法に関する標準化事業」を平成21年度に実施中である。実用化研究と国際標準化を同時並行的に進めることで、将来製品と標準をセットで提示することが可能とし、安全・安心な屋内環境の構築および国際競争力強化に貢献する。</p>	

揮発性有機化合物対策用高感度検出器の開発 プロジェクト用語集

BEMS

BEMS とは、**Building and Energy Management System** の略で、建物の使用エネルギーや室内環境を把握し、これを省エネルギーに役立てていくためのシステムである。具体的には、計測・計量装置、制御装置、監視装置、データ保存・分析・診断装置等で構成される。

平成 15 年 4 月に施行された改正省エネ法（エネルギーの使用の合理化に関する法律）では BEMS の活用が追記された。すなわち、「工場又は事業場におけるエネルギーの使用の合理化に関する事業者の判断の基準」（経済産業省告示）に以下の BEMS に関する規定も追加された。

- ① 系統別に年単位、季節単位、月単位、週単位、日単位、時単位等でのエネルギー管理を実施し、数値、グラフ等で過去の比較したエネルギー消費動向が把握できるように検討すること。
- ② 空気調和設備、電気設備等について、総合的なエネルギー制御を実施することを検討すること。
- ③ 機器、設備の保守状況、運転時間等を比較検討し、機器、設備の劣化状況、保守時期等が把握できるよう検討すること。

出典：日本冷凍空調学会ホームページ、用語検索

<http://www.jsrae.or.jp/annai/yougo/123.html>

MEMS

MEMS（メムス、Micro Electro Mechanical Systems）は、機械要素部品、センサ、アクチュエータ、電子回路を一つのシリコン基板、ガラス基板、有機材料等の上に集積化したデバイスを指す。プロセス上の制約や材料の違いなどにより、機械構造と電子回路が別なチップになる場合があるが、このようなハイブリッドの場合も MEMS という。主要部分は半導体集積回路作製技術にて作るが、立体形状や可動構造を形成するための犠牲層エッチングプロセスをも含む。現在、製品として市販されているものとしては、インクジェットプリンタのヘッド、圧力センサ、加速度センサ、ジャイロスコープ、DMD（プロジェクタ）等がある。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア（Wikipedia）』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/MEMS>

PID

Photo Ionization Detector の略称。光をイオン化して VOC ガスを定量測定する手法として知られる。PID モニタは、PID をセンサに用いたガス検知装置。PID モニタの測定原理は、UV（紫外線）ランプから大気中の VOC ガスに照射されたエネルギーに対し、低いエネルギーの VOC ガスは正負イオン化する現象を利用し、（イオン化ポテンシャル・エネルギー-IP: eV） \pm に電気バイアスされた Detector（検出器）に誘導されるイオン化ガスの

総量 (Total VOC) を濃度換算し表示するもの。

出典：レイ・システムズ社 HP

<http://www.raesystems.jp/FAQ.htm>

VOC、VOCs

揮発性有機化合物（英: Volatile Organic Compounds）は、常温常圧で大気中に容易に揮発する有機化学物質の総称である。トルエン、ベンゼン、フロン類、ジクロロメタン等洗剤や溶剤、燃料として、産業界で幅広く使用されている。大気や水質等へ放出されると、公害や健康被害を引き起こすことから問題視されている。2000年度の国内排出量は、年間150万トンであった。光化学オキシダントと浮遊粒子状物質の主な原因であるとして、2004年5月26日、改正大気汚染防止法により主要な排出施設への規制が行われることとなった。

定義：WHO 世界保健機関では、以下のとおり定義している。

- ・ 沸点 0°C以下から 50°C～100°Cのものを、高揮発性有機化合物 (VVOC)
- ・ 50°C～100°C、240°C～260°Cのものを、揮発性有機化合物
- ・ 240°C～260°C、400°Cのものを、準揮発性有機化合物 (SVOC)
- ・ 380°C以上のものを、粒子状有機化合物 (PVOC)
- ・ すべての VOC を準揮発性有機化合物 (TVOC)

なお、ホルムアルデヒドについては、VVOC に該当するが、独自の基準を設けているケースがあるため、VOCS とは、区別している場合が多い。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/VOC>

大気汚染防止法では、以下のとおり定義している。

(定義等)

第2条

4 この法律において「揮発性有機化合物」とは、大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物(浮遊粒子状物質及びオキシダントの生成の原因とならない物質として政令で定める物質を除く。)をいう。

「政令で定める物質」は、大気汚染防止法施行令で次のとおり規定している。

(揮発性有機化合物から除く物質)

第2条の2 法第2条第4項の政令で定める物質は、次に掲げる物質とする。

(1) メタン

(2) クロロジフルオロメタン (別名 HCFC-22)

(3) 2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン (別名 HCFC-124)

(4) 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (別名 HCFC-141b)

(5) 1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (別名 HCFC-142b)

(6) 3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン (別名 HCFC-225ca)

(7) 1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン (別名 HCFC-225cb)

(8) 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン (別名 HFC-43-10mee)

インターカレート

インターカレーション (Intercalation) とは、分子又は分子集団が他の 2 つの分子又は分子集団の間に入り込む可逆反応のこと。

例: グラファイトの正六角形平面を重ねた構造の特定の一面に他の物質層が入り込む現象。入り込む物質をインターカレントと呼ぶ。例えば、グラファイトの間にカリウムが入り込む C8K、C21K、C36K、C48K 等がある。携帯電話等のリチウムイオン二次電池にこの現象が利用されている。

もともとの Intercalation は閏月のことで、太陰太陽暦において暦が実際の季節とずれるのを防ぐために挿入される月のことである。

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%A4%E3%83%B3%E3%82%BF%E3%83%BC%E3%82%AB%E3%83%AC%E3%83%BC%E3%82%B7%E3%83%A7%E3%83%B3>

エージング

工業製品におけるエージングは、製品の表面加工や運動等を実際の運転によって適正状態に作り上げる慣らし運転である。ガスセンサの場合は、作製初期は抵抗や応答値が安定しないことが多く、慣らし運転によって初期特性を抑え、安定状態に移行させるための操作を指すことが多い。

出典: 一部をフリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/エージング>

エステル

有機酸又は無機酸のオキシ酸とアルコール又はフェノールのようなヒドロキシル基を含む化合物との縮合反応で得られる化合物である。単にエステルと呼ぶときは、カルボン酸とアルコールから成るエステルを指すことが多く、カルボン酸エステルの特性基 $R-COO-R'$ をエステル結合と呼ぶことが多い。エステル結合による重合体はポリエステルと呼ばれる。また、低分子量のカルボン酸エステルは果実臭をもち、バナナやマンゴー等に含まれている。

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/エステル>

外気導入量

空調システムに導入する外気の量。外気導入は換気のために必要である。

出典: 空気調和・衛生用語辞典

化学蒸着 (CVD: Chemical Vapor Deposition)

さまざまな物質の薄膜を形成する蒸着法の一つで、石英等で出来た反応管内で加熱した基板物質上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面又は気相での化

学反応により膜を堆積する方法である。常圧（大気圧）や加圧した状態での運転が可能のほか、化学反応を活性化させる目的で、反応管内を減圧しプラズマ等を発生させる場合もある。切削工具の表面処理や半導体素子の製造工程において一般的に使用される。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア（Wikipedia）』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E6%B0%97%E7%9B%B8%E6%88%90%E9%95%B7>

化学物質過敏症

最初にある程度の量の化学物質に暴露されるか、又は低濃度の化学物質に長期間反復暴露されて、一旦過敏状態になると、その後極めて微量の同系統の化学物質に対しても過敏症状を来す者があり、化学物質過敏症と呼ばれている。化学物質との因果関係や発生機序については未解明な部分が多く、今後の研究の進展が期待される。

出典：シックハウス（室内空気汚染）問題に関連する用語の理解について（厚生労働省）

http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1206/h0629-2_13.html

キューボイド

直方体（cuboid）とは、すべての面が長方形（正方形も長方形の一種である）で構成される六面体（面が6つある多面体）である。直方六面体ともいう。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア（Wikipedia）』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E7%9B%B4%E6%96%B9%E4%BD%93>

極性分子

自然の状態で電気双極子をもつ、つまり永久双極子をもつ分子。極性の結合をもつ分子のうち、例えば、メタンのように分子の対称性によって各結合の双極子モーメントが打ち消されると無極性、水やメタノール、アンモニアのように打ち消されない場合には極性分子となる。液体を構成する分子が有極性か無極性かは、誘電率の大きさを測ることで判定できる。固体の場合、各有極性分子が互いに双極子モーメントを打ち消し合うことなく配列できた場合にだけ自発分極が現れる。さらに、電場に応じて極性分子自身又はその置換基の回転等によって、自発分極の向きを反転できた場合に強誘電体となる。

出典：産総研 dex*

*産総研の2001年から2007年までのプレスリリースで使用された語句約3000語を対象に、難解な語句を分かりやすく解説した用語集。

http://www.aist.go.jp/db_j/list/l_news_index_search.html

空気質

一般に建物内の空気の質を指し、IAQ（indoor air quality）とも呼ばれる。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア（Wikipedia）』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/空気質>

指針値

指針値は、現時点で入手可能な毒性に係る科学的知見から、ヒトがその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても、健康への有害な影響は受けまいと判断される値を算出したものであり、その設定の趣旨はこの値までは良いとするのではなく、指針値以下がより望ましいということである。現状では、居住者にアレルギー、中毒、未だ発生の仕組みが分からない症状を含めた様々な体調不良が生じ、それがなんらかの居住環境に由来するのではないかと推測される場合が「シックハウス症候群」と便宜的に総称されているので、多くの場合、現状の研究では指針値が策定された物質と体調不良との間に明確な対応関係は証明されていない。

現在、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼン、エチルベンゼン、スチレン、クロルピリホス、フタル酸-n-ブチル、テトラデカン、フタル酸-2-エチルヘキシル、ダイアジノン、アセトアルデヒド、フェノブカルブの13物質について室内濃度指針値が定められている。また、個々の物質とは、別に室内空気中の総揮発性有機化合物の暫定目標値が設定されている（用語集末尾の表参照）。

出典：個別の揮発性有機化合物（VOC）の指針値等について（厚生労働省）

<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/02/h0208-3.html>

シックハウス、シックハウス症候群

住宅の高気密化や化学物質を放散する建材・内装材の使用等により、新築／改築後の住宅やビルにおいて、化学物質による室内空気汚染等により、居住者の様々な体調不良が生じている状態が、数多く報告されている。症状が多様で、症状発生の仕組みをはじめ、未解明な部分が多く、また、様々な複合要因が考えられることから、シックハウス症候群と呼ばれる。

出典1：シックハウス（室内空気汚染）問題に関連する用語の理解について（厚生労働省）

http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1206/h0629-2_13.html

出典2：用語集（国土交通省）

<http://www.mlit.go.jp/term/file000005.html#shi>

脂肪族炭化水素

一般式 C_nH_{2n+2} で表される鎖式飽和炭化水素である。メタン系炭化水素又はパラフィン系炭化水素とも呼ばれる。炭素数が大きいものはパラフィンとも呼ばれる。アルカンが置換基となった場合、一価の置換基をアルキル基、二価の置換基をアルキレン基と呼ぶ。環状の飽和炭化水素はシクロアルカンと呼ばれる。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア（Wikipedia）』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/脂肪族>

充足度指標（SRF: Supply Rate Fulfilment）

多数室系の換気性能が評価できる新鮮空気の充足度指標 SRF (Supply Rate Fulfilment) について、その定義を以下に示す。

SRF = 実質的に換気に供する外気相当空気量 / 実質的に必要な外気導入量

この定義で **SRF** の分母である「実質的に必要な外気導入量」とは、当該室でもともと必要とされている外気導入量のほかに他室から汚染された空気が流入してその汚染質を許容濃度まで希釈するために外気導入が必要となる場合は、その希釈用の外気導入量を加えた外気導入量を示す。また、分子となる「実質的に換気に供する外気相当空気量」（有効新鮮空気量 **Si**）は、当該室への直接供給される外気量と他室から供給される外気ポテンシャルを含む空気量の総和であり、この総和が当該室に必要とされている空気量（分母）を上回る場合は余剰した外気導入相当空気量があると考え、他室の換気に供すると考える。つまり、外気を含め正のポテンシャルを有する空気流入は分子として扱い、許容濃度を超えた汚染空気や当該室でもともと必要とされる空気は分母として扱い、この比により換気性能を表すものである。**SRF** 指標は、空気のもつ新鮮外気基準の性能を表す特徴のほかに、設計値以上の換気があった場合の余剰する空気量が算定でき、換気に供しない空気量が算定できるため、この値を最小にすることが冷暖房負の外気負荷を低減することとなり、省エネルギー的な判断が可能となる。

出典：NEDO 事業「揮発性有機化合物対策用高感度検出器の開発」平成 17 年度成果報告書、pp. 58、平成 18 年 5 月、独立行政法人建築研究所

<http://www.tech.nedo.go.jp/PDF/100007868.pdf>

成膜装置

薄膜を作成する装置で、目的に応じて、スパッタリング装置や蒸着装置等の手法の異なる装置を使用する。

出典：産総研 dex

総揮発性有機化合物（TVOC：Total Volatile Organic Compounds）

複数の揮発性有機化合物の混合物の濃度レベル。健康への影響を直接的に評価するためには、個々の揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compound）についてガイドライン値を設定していく必要があるが、100 種以上に及ぶ微量の揮発性有機化合物のすべてについて短期間で健康影響評価を行うのは困難であり、また、ガイドライン値が設定されていない物質に代替された結果新たな健康被害を引き起こすおそれもあることから、VOC 汚染を全体として低減させ、快適な室内環境を実現するための補完的指標の一つとしての導入が望まれる。

出典：シックハウス（室内空気汚染）問題に関連する用語の理解について（厚生労働省）

http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1206/h0629-2_13.html

参考

環境省平成18 年度環境技術実証モデル事業検討会VOC 処理技術ワーキンググループ会合（第3回）平成19年3月27日

TVOC として測定されるものには、VOC 以外のアルデヒド等も含まれてくる可能性があるが、この度は全炭化水素をTVOC として定義した。

出典：平成 18 年度環境技術実証モデル事業検討会

http://www.env.go.jp/air/tech/model/voc19_01/mat01.pdf

第一種換気

室外から室内への給気と室内から室外への排気を共に機械で行う換気法。

第二種換気

室外から室内への給気を機械で行うが、室内から室外への排気は自然排気とする換気法。室内が室外に対して加圧傾向となる。

第三種換気

室内から室外への排気を機械で行うが、室外から室内への給気は自然給気とする換気法。室内が室外に対して負圧傾向となる。

単結晶

固体の材料の形態の一つ。ダイヤモンドや半導体デバイスで使用されるシリコンウエハー、サファイア、ルビー等は、すべて単結晶である。理想的な単結晶はその材料を構成する原子の配列に乱れやずれが全くない。なお、多結晶材料をその融点以上まで温度を上げて溶かし、その物質の特徴に基づいた制御を行いながら冷却することで、良質の単結晶を育成することができる。

出典：産総研 dex

中間体

出発原料と最終生成物の中間の状態では各成分が反応や結晶化を起こす前の状態。

出典：産総研 dex

テルペン

イソプレンを構成単位とする炭化水素で、植物や昆虫、菌類等によって作り出される生体物質である。もともと精油の中から大量に見つかった一群の炭素 10 個の化合物に与えられた名称であり、そのため炭素 10 個を基準として体系化されている。分類によっては、テルペン類のうちカルボニル基やヒドロキシ基等の官能基をもつ誘導体は、テルペノイド (terpenoid) と呼ばれる。それらの総称としてイソプレノイド (isoprenoid) という呼称も使われる。テルペノイドは生体内でメバロン酸から生合成される。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/テルペン>

トレーサーガス

換気量や漏気量等を測定する際に使用するマーカーとなるガスのこと。使用目的や条件に合わせて各種のガスが使用される。建築物における換気量測定等には安全性や利便性、測定精度等から CO₂ (二酸化炭素)、SF₆ (六フッ化硫黄) や N₂O (亜酸化窒素) 等が使用される。

熱負荷

室内温湿度を常時一定としたとき外壁や窓ガラスを通して流出入する熱、在室者の発熱（人体負荷）、照明器具による熱（照明負荷）、各種器具類の発熱、窓や扉のすき間やその開閉によって流出入する空気による熱（すき間風邪負荷）等で室内空気に伝わる熱量を冷房負荷、室温変動を考慮したとき室内から実際に取り去るべき熱量を除去熱量という。負値は暖房の場合で、供給側を意味する。また、その値が負値のときは暖房用供給側となり、暖房負荷という。また、除去熱量には壁等を通して侵入する熱、在室者や照明による発熱等があり、これに、外気負荷、ダクトでの負荷、ファン発熱による負荷を加えた熱量が空調機の負担する熱量で、空調機負荷と呼ばれる。さらに、空調機負荷に、配管での負荷、ポンプ発熱により負荷、配管系の蓄熱負荷を加えたものが熱源装置の負担する熱量で、熱源負荷とも呼ばれる。これらの負荷の総称を熱負荷という。そして、熱負荷を計算することを空調負荷計算という。

出典：空気調和・衛生用語辞典

薄膜セラミックス

所定の化学組成を含んだ溶液を基板上に塗布し、加熱により得られる10 μm以下の暑さをもつセラミックス

出典：産総研 dex

ハロゲン

周期表において第17族に属する元素の総称。フッ素・塩素・臭素・ヨウ素・アスタチンがこれに分類される。フッ素、塩素、臭素、ヨウ素は性質がよく似ており、アルカリ金属又はアルカリ土類金属と典型的な塩を形成するので、これら元素からなる元素族をギリシャ語の塩 *alos* と、作る *gennao* を合わせ「塩を作るもの」という意味のハロゲン（*halogen*）と、18世紀フランスで命名された。これらの任意の元素を表すために化学式中ではしばしば *X* と表記される。任意のハロゲン単体を X_2 と表す。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/ハロゲン>

被毒

触媒表面の反応点を反応しない物質が覆い、触媒作用の低下や停止を招くこと。

出典：産総研 dex

歩留まり

材料を種々の加工方法で製品にした場合、投入した材料と製品になった材料との割合をいう。歩留まりが100%というのは、投入した材料がすべて製品になったもので、最も効率がよい。

出典：産総研 dex

ペロブスカイト型構造

ペロブスカイト構造とは、結晶構造の一種である。元来ペロブスカイトとは、 CaTiO_3 (灰チタン石) のことを指し、この名前は発見者であるロシア人科学者 Perovsky にちなんで名づけられた。ペロブスカイトと同じ結晶構造をペロブスカイト構造と呼ぶ。例えば、 BaTiO_3 (チタン酸バリウム) のように、 RMO_3 という 3 元系から成る遷移金属酸化物等がこの結晶構造をとる。理想的には立方晶系の単位格子をもち、立方晶の各頂点に金属 R が、体心に金属 M が、そして、金属 M を中心として酸素 O は立方晶の各面心に配置している。酸素と金属 M から成る MO_6 八面体の向きは金属 R との相互作用によって容易に歪み、これによってより対称性の低い斜方晶や正方晶に相転移する。これにより、この結晶の物性が劇的に変化する。例えば、対称性の低下により、モット転移を起こし、金属 M のサイトに局在していた価電子がバンドとして広がることができるようになったり、金属 M のサイト同士のスピン間の相互作用による反強磁性秩序が崩れ、常磁性に転移したりする。この歪みによる相転移は、温度の上昇による金属 R のイオン半径の増加や、金属 R サイトに不純物原子を導入することなどでコントロールすることができる。

出典：フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%9A%E3%83%AD%E3%83%96%E3%82%B9%E3%82%AB%E3%82%A4%E3%83%88%E6%A7%8B%E9%80%A0>

芳香族炭化水素

ベンゼン環及びそれが縮合した環状構造をもつ有機化合物の総称。代表的なものは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等炭化水素化合物やその誘導体で、芳香をもつものが多い。

出典：産総研 dex

フォトレジスト

光リソグラフィ法で樹脂のパターンを作製するための感光性樹脂。ポジタイプとネガタイプがあり、ポジタイプは紫外光の照射によって照射部の感光性樹脂が溶けてなくなる。ネガタイプは紫外光の照射部が硬化し樹脂が残る。微細な電極パターンを作製する手法の一つである。

出典：一部を産総研 dex

有機無機ハイブリッド材料

有機物質と無機物質を分子レベルから粒子レベルで複合化する材料。それぞれの性質の単なる足し合わせを超える効果の発現、又はそれぞれ単独の物質では得られない物性、機能の発現が期待されている。

出典：産総研 dex

表：個別物質の室内濃度指針値

揮発性有機化合物	毒性指標	室内濃度指針値 (25℃)	設定日
ホルムアルデヒド	ヒト吸入暴露における鼻咽頭粘膜への刺激	1 0 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 8 ppm)	1997. 6. 13
トルエン	ヒト吸入暴露における神経行動機能及び生殖発生への影響	2 6 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 7 ppm)	2000. 6. 26
キシレン	妊娠ラット吸入暴露における出生児の中樞神経系発達への影響	8 7 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 2 0 ppm)	2000. 6. 26
パラジクロロベンゼン	ビーグル犬経口暴露における肝臓及び腎臓等への影響	2 4 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 4 ppm)	2000. 6. 26
エチルベンゼン	マウス及びラット吸入暴露における肝臓及び腎臓への影響	3 8 0 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 8 8 ppm)	2000. 12. 15
スチレン	ラット吸入暴露における脳や肝臓への影響	2 2 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 5 ppm)	2000. 12. 15
クロルピリホス	母ラット経口暴露における新生児の神経発達への影響及び新生児脳への形態学的影響	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 7 ppb) ただし小児の場合は0. 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 0 7 ppb)	2000. 12. 15
フタル酸ジ-n-ブチル	母ラット経口暴露における新生児の生殖器の構造異常等の影響	2 2 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 2 ppm)	2000. 12. 15
テトラデカン	C8-C16 混合物のラット経口暴露における肝臓への影響	3 3 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 4 ppm)	2001. 7. 5
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ラット経口暴露における精巣への病理組織学的影響	1 2 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7. 6 ppb)	2001. 7. 5
ダイアジノン	ラット吸入暴露における血漿及び赤血球コリンエステラーゼ活性への影響	0. 2 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 2 ppb)	2001. 7. 5
アセトアルデヒド	ラットの経気道暴露における鼻腔嗅覚上皮への影響	4 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0. 0 3 ppm)	2002. 1. 22
フェノブカルブ	ラットの経口暴露におけるコリンエステラーゼ活性などへの影響	3 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3. 8 ppb)	2002. 1. 22
総揮発性有機化合物量 (TVOC)	国内の室内 VOC 実態調査の結果から、合理的に達成可能な限り低い範囲で決定	暫定目標値 4 0 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000. 12. 15

厚生労働省：平成14年1月22日、第9回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会

I. 事業性の位置づけ・必要性について

1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性

1. 1 NEDOが関与することの意義

1. 1. 1 政策への適合性

(1) 本事業の概要（基本計画に策定：巻末参考資料3）

揮発性有機化合物は、塗料、壁紙、建材、家具等から拡散される揮発性有機化合物による健康被害が問題となるなど、微量でも有害性が指摘されており、化学物質管理の観点からも早急な対策が求められている。化学物質管理においては、有害性の影響評価を行うために現場における検出技術が必要不可欠な重要技術のひとつと位置づけられており、揮発性有機化合物の場合、化学物質が揮発する現場においてそれをリアルタイムに検知する検出器の存在が必要条件となっている。しかし、そのような検出器がないのが現状である。

また、揮発性有機化合物は複数存在し、それぞれ有害性を発揮しており、効果的な対策のためには、揮発性有機化合物の全量を検出すると同時に有害性が指摘されている代表的なものを選択的に検出し、これらを複合的に管理するための検出器が必要とされている。発生する揮発性有機化合物の濃度は数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （数十 ppb）と極めて微小であるため、揮発性有機化合物の適切な管理を行うには極めて高感度な検出器の開発が求められている。

本事業では、揮発性有機化合物対策用高感度検出器（検出器群を含む。以下、同じ。）の技術を開発することを目的とする。この高感度検出器を用いることにより、揮発性有機化合物を的確に管理し、快適で健康的な室内空気質環境を実現するとともに、併せて換気量を最小限に抑えることで省エネルギー化の推進に貢献する。

(2) 本事業に関連する国家政策

1) 第3期科学技術基本計画の分野別推進戦略（巻末添付資料1）

科学技術分野における我が国の基本方針を定めた「第3期科学技術基本計画（平成18年～22年度）（平成18年3月、閣議決定）」において示された分野別推進戦略のV. エネルギー分野40頁（基本計画248頁）に個別政策目標として、「2008年までに、中小規模の建築物を対象とした低コストのBEMS、住宅の室内空気環境を確保して換気による熱負荷の最小化を可能とするVOCセンサ技術及びモニタリング併用型換気システムを開発する。」が掲げられている。

2) 本事業に関連する経済産業政策

経済産業省が実施している200以上の研究開発プロジェクトは、7つの政策目標のもとにまとめられ、市場化に必要な関連施策（規制改革、標準化等）と一体となった施策パッケージである[イノベーションプログラム]（平成20年4月1日制定）（巻末添付資料2）として推進されている。

平成17年の本プロジェクト開始時のプログラムは[地球温暖化防止新技術プログラム]（巻末添付資料5-1）であり、その「事前評価書」の目的として、「世界的課題である地

球温暖化防止と、持続的な経済成長を両立させるため、従来の想定を越えた新技術確立し、世界でトップクラスの温暖化防止技術による国際競争力の確保を図ることを目的とする。」とあり高環境創造高効率住宅用VOCセンサ等技術開発の開始に当たっての説明に「近年の高断熱・高气密化により、住宅における室内空気質が悪化し、シックハウス問題が顕在化し、平成15年7月の改正建築基準法施行により、24時間・0.5回/時の換気装置の設置が義務付けられた。民生省エネを推進する観点から換気負荷を低減(*)するためには、改正建築基準法が求める健康性の確保と両立することが不可欠な前提となっている。」とあり、

一方、同じ平成17年度[省エネルギー技術開発プログラム](巻末添付資料5-2)の「事前評価書」においてはエネルギー資源の約8割を海外に依存する我が国にとって、これを効率的に利用すること、即ち、「省エネルギー」を図ることは、エネルギー政策上の重要な課題である。このため、更なる省エネルギー技術の開発・導入を進め、もって我が国におけるエネルギーの安定供給の確保を図る。また、同時に、我が国は二度にわたる石油危機を体験して以来、主要先進国の中でも屈指の省エネルギー型の産業構造を作り上げてきており、蓄積された省エネルギー技術は、地球温暖化問題に直面する人類にとって貴重な価値を有するものである。このため、更なる省エネルギー技術の開発・普及により、二酸化炭素(CO₂)の排出削減を図り、もって地球温暖化の抑制に貢献する。

また、平成17年度[地球温暖化防止新技術プログラム]、[省エネルギー技術開発プログラム]、[住宅関連産業施策](巻末添付資料5-3)の3事前評価書において、有識者、ユーザー等の各種意見として以下の記述がある。

本事業の企画・立案に当たり、慶應大学村上周三教授(東京大学名誉教授)を座長とし、大学教授、研究機関、民間企業団体、消費者等の有識者からなる健康住宅ロードマップ研究会を開催し、省エネルギーを効率的に推進させる住宅の要素技術・設計技術等、今後の技術開発の方向性、さらに必要とされる新たな技術開発項目の位置付け(ロードマップ)等に係る検討を行った。その結果、住宅政策の新たな課題として、「改正建築基準法による24時間機械換気の義務付けに伴う熱損失の増加への対応があり、今後は、省エネと健康な室内空気環境の確保の両立が可能な対策を検討していくこと」が求められ、その具体的な対策として、「VOCセンサとVOCセンサを用いたモニタリング併用型換気システム等の開発の必要性」が提言されている。

[イノベーションプログラム]の中の[エネルギーイノベーションプログラム](平成20年4月1日制定)には下記が記述されている。

資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。他方、エネルギー技術開発は、長期間を要するとともに大規模投資を伴う一方で将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的な取組を行うことは必ずしも容易ではない。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となる。以下に該当する政策の目的を示す。

1-I. 総合エネルギー効率の向上

1970年代以来、官民をあげて省エネルギーに取り組み、産業構造の転換や新たな製造技術の導入、民生機器の効率改善等により世界最高水準の省エネルギーを達成している。今後、「新・国家エネルギー戦略」に掲げる、2030年までにGDP当たりのエネルギー利用効率を約30%向上を実現していくためには、産業部門はもとより、全部門において、総合エネルギー効率の向上に資する技術開発とその成果の導入を促進する。

H17年度の[地球温暖化防止新技術プログラム]及びH20年度の[エネルギーイノベーションプログラム]の概要を示す図I-1及び2を次に掲載した。

図I-1には「革新的エネルギー消費削減技術（37テーマ）」の内、「その他技術」の中に「VOCセンサー」が位置付けられている。

図I-1 地球温暖化防止新技術プログラム

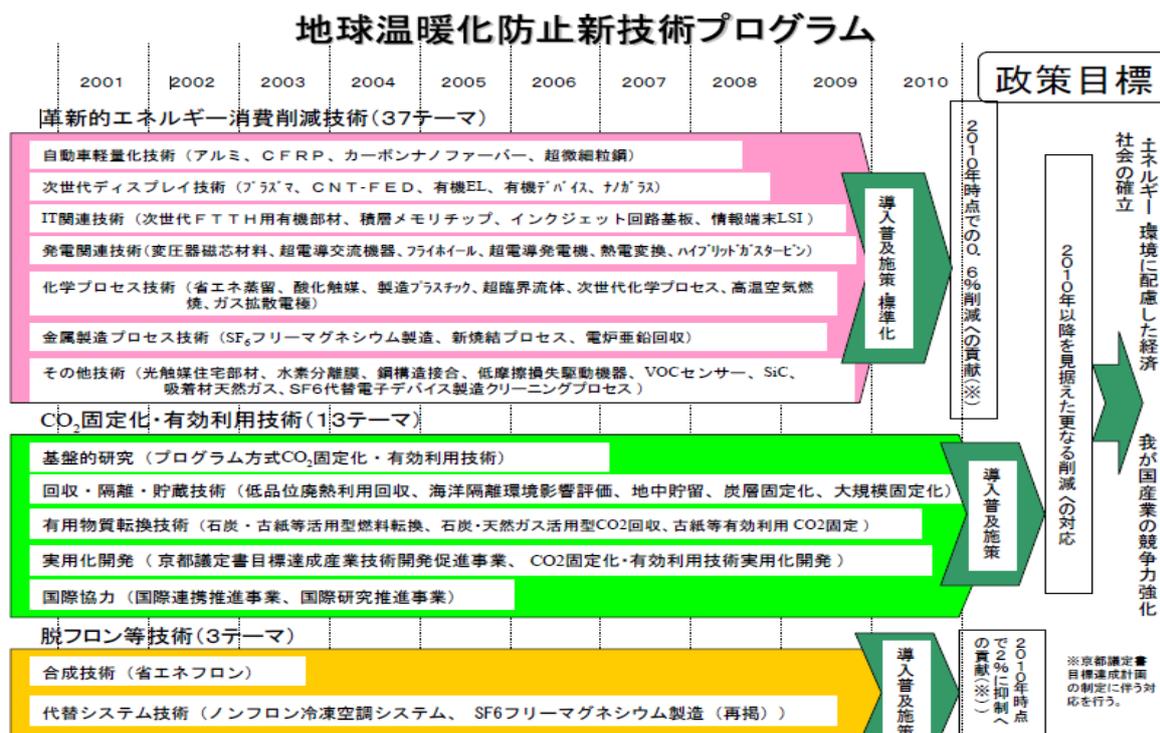
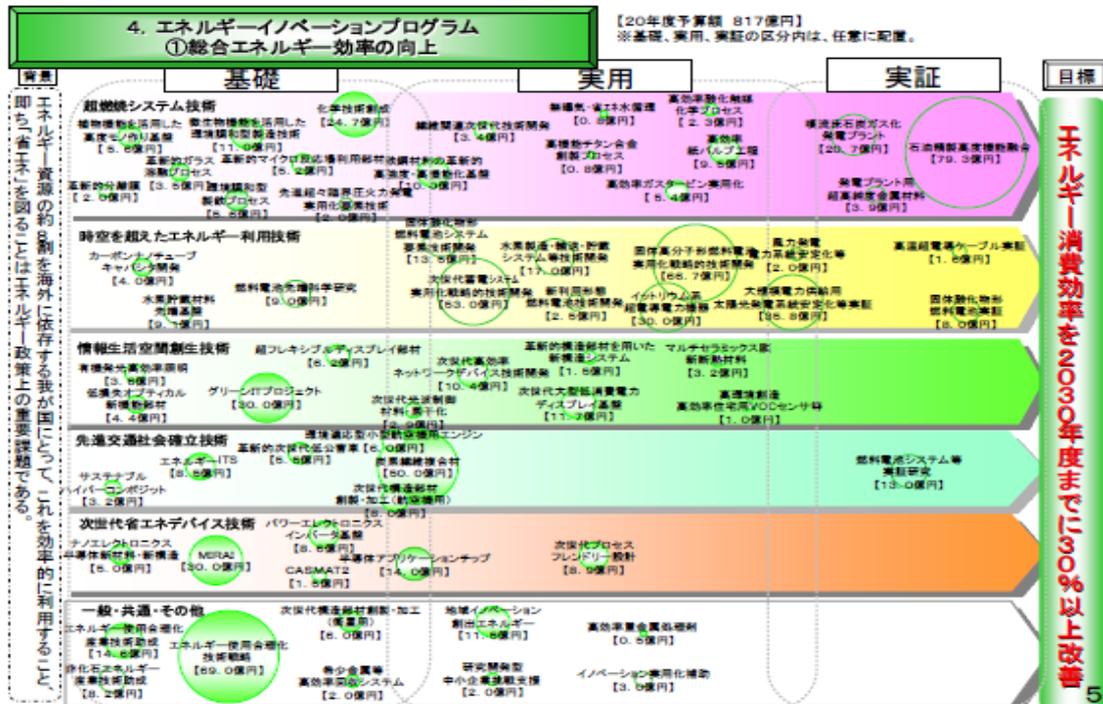


図 I - 2 には「4. エネルギーイノベーションプログラム ①総合エネルギー効率の向上」の内、「情報生活空間創生技術」の中に「高環境創造高効率住宅用VOCセンサ等」が位置付けられている。

図 I - 2 エネルギーイノベーションプログラム



1. 1. 2 NEDOが関与することの意義.

「H17省エネルギー技術開発プログラム」の事前評価書P121（巻末添付資料5-2）の、「高環境創造高効率住宅用VOCセンサ等技術開発」に①手段の適正性として、「本事業は、住宅分野における喫緊の課題である省エネ性の向上を促し、更にトレードオフとなりがちな健康性を両立させることでより確実に住宅の省エネルギーを達成するために特に重要なものを対象とした技術開発であり、国が民間企業に対して技術開発を適切な方向へ誘導することができる予算措置の手法を用いることが適当である。さらに、本事業は、投資に対する技術的リスクが高いため、委託事業の形式により政府主導のもと、技術シーズ、能力等に応じて公的研究機関及び民間企業が共同で研究開発を実施することが適当である。

なお、本事業については、改正建築基準法又は運用への反映を図ることで、成果の実用化・普及を目指すものであり、国土交通省関係機関や関係有識者との連携の下にナショナルプロジェクトとして実施することが適当である。」とあり、また、関係要素技術が多岐に亘り、産学官連携体制での実施が望まれることから、NEDO主導の委託で実施すべき事業である。

1. 2 実施効果（費用対効果）

シックハウス問題の顕在化など住宅における室内空気質の改善が課題となっている。これらを受け、H15年7月、改正建築基準法の施行により、換気装置（24時間・0.5回/時）の設置が義務付けられた。

揮発性有機化合物を的確に管理し、快適で健康的な室内空気質環境を実現するには化学物質管理の観点から現場における検出技術が必要不可欠な重要技術のひとつと位置づけられており、揮発性有機化合物の場合、化学物質が揮発する現場においてそれをリアルタイムに検知する検出器の存在が必要条件となっている。しかし、そのような検出器がないのが現状であった。

本プロジェクトのセンサ・デバイスの研究開発により得られたVOCセンサは、この状況に応え、健康被害をなくし生活環境の健全化に貢献する。

平成17年事前評価の際の(株)矢野経済研究所調査では、新換気システムの販売による経済効果は、センサが年に673万機採用され、単価1～2万円の予測から試算して、およそ1千億円となる。

一方、地球温暖化対策及び省エネルギーという国際的・国家的要請に的確に対応すべく民生家庭部門の省エネルギーを推進する観点からは、換気負荷の低減が急務であり、本プロジェクトの周辺技術の調査により提案されたモニタリング併用型換気システムに用いると、換気量を最小限に抑えることで省エネルギー化の推進に貢献する。その効果を省エネルギー量で見ると、プロジェクトによる試算では、センサ・デバイスの研究開発で得られたVOCセンサを、周辺技術の調査により提案されたモニタリング併用型換気システムに用いると、一戸当たりの省エネ効果は、およそ1000kWh/年となり、2020年の試算ではCO2換算13.6万トン/年の削減になる。

また、本事業はトレードオフとなりがちな生活環境の健全化と省エネルギーを同時に成立させる技術開発であり、新規住宅建設時に施工主が求める機能を導入することが結果的に省エネルギーとなる。このため、単なる省エネルギー製品技術ではなく、根本的な住宅価値増大技術と言える。この観点から、技術の市場導入に心理的なムリが無く市場価値の高い省エネルギー技術である。

表 I-1 事業費予算の推移

(単位百万円)

	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	事業総額
予 算	140	140	112	95	487
センサ 開発	60	70	27	31	188
周辺 調査	73	70	78	59	280
実績計	133	140	105	90	468

2. 事業の背景・目的・位置付け

我が国のエネルギー消費量の約1/4 を占める民生部門のエネルギー消費は、近年高い伸びを示しており、そのうちでも民生家庭部門（住宅）に係る省エネルギー性能の向上は、重要かつ喫緊の課題となっており、住宅の高断熱・高気密化等の省エネルギー対策は進みつつある。一方、近年の高気密化により、シックハウス問題の顕在化など住宅における室内空気質の改善が課題となっている。これらを受け、H15 年7 月、改正建築基準法の施行により、換気装置（24 時間・0.5 回/時）の設置が義務付けられた。地球温暖化対策及び省エネルギーという国際的・国家的要請に的確に対応すべく民生家庭部門の省エネルギーを推進する観点からは、換気負荷の低減が急務（民生家庭部門の3割を占める冷暖房用エネルギーの1/3 は換気負荷に起因）であり、この前提として、改正建築基準法が求める健康性の確保が不可欠となっている。

このような背景から、健康性を損なうことなく、かつ、換気による熱負荷（換気負荷）を最小化することによって省エネルギーを達成するための住宅に係る技術を確立することが求められている。

本事業は生活環境の健全化と省エネルギーを同時に成立させる技術開発であり、新規住宅建設時に施工主が求める機能を導入することが結果的に省エネルギーとなる。このため、単なる省エネルギー製品技術ではなく、根本的な住宅価値増大技術と言える。この観点から、技術の市場導入に心理的なムリが無く市場価値の高い省エネルギー技術である。

本事業はまた、改正建築基準法、又はその運用への反映を図ることで成果の実用化・普及促進を目指すものであり、国土交通省関係機関や関係有識者との連携のもとに事業を推進することが望ましい。

技術戦略マップとの関連としては、H20 年4 月18 日公開の「技術戦略マップ 2008 エネルギー分野」（巻末参考資料4）に「総合エネルギー効率の向上に寄与する技術」の技術ロードマップに、VOCセンサがエネルギー技術の項目（省エネ住宅・ビル）の個別技術（高気密住宅・ビル）に位置づけられている。

また、分野別推進戦略との関連としては、H18 年3 月28 日の「第三期分野別推進戦略」の「V エネルギー分野」に

大分類：省エネルギーの推進、中分類：民生部門の対策の中で、

重要な研究開発課題：住宅・建築物関連省エネ促進技術、に、

重要な研究開発課題の概要：自然エネルギー利用等も含めた住宅・建築物に係る省エネ化、断熱材の高性能化、住宅・建築物におけるエネルギーマネジメントシステム（BEMS（ビルディング・エネルギー・マネジメント・システム）、HEMS（ホーム・エネルギー・マネジメント・システム））等に係る技術開発を行う、とあり、研究開発目標として、「2008 年までに、中小規模の建築物を対象とした低コストなBEMS、住宅の室内空気環境を確保して換気による熱負荷の最小化を可能とするVOCセンサ技術及びモニタリング併用型換気システムを開発する。」が設定されている。

さらに最終的な研究開発目標として「省エネ性能に優れ、かつ、環境負荷を最小限に抑えた住宅・建築物が普及する。これにより、民生部門における省エネが促進され、CO2排出量が削減されることで、地球温暖化問題に貢献する。」が掲げられている。

●関連規制の状況、及び対策研究の動向・・・

平成12年6月から、厚生労働省が、いわゆるシックハウス症候群に関し、室内空気中化学物質濃度の指針値を順次設定¹⁾している。文部科学省においては、これを受けて、学校における化学物質の室内濃度について実態調査を実施し、13年12月に4物質（ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン）について、その結果を公表した。その後、平成21年3月31日文部科学省告示第60号において、VOC等に関する環境基準を以下のとおり定めている。

「教室等の環境に係る学校環境衛生基準」²⁾：

- ア. ホルムアルデヒド 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。
- イ. トルエン 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。
- ウ. キシレン 870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。
- エ. パラジクロロベンゼン 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。
- オ. エチルベンゼン 3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。
- カ. スチレン 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。

シックハウス対策に係る建築関連の法令等³⁾は、平成15年（2003年）7月1日に施行された。H16年4月1日からは国内で大気汚染防止法の一部を改正する法律等⁴⁾によりVOCの排出規制が始まっている。

海外におけるVOC規制状況では、欧州は2007年、北米は2009年から水性塗料の使用の実質義務化が始まっている。

これらの規制に対して、内外の研究開発の動向としては、欧州で2008年11月に開始したClear-up project⁵⁾の中に「センサなどを用いてエネルギーを最適化した屋内環境を提供する。」とある。

国内では環境省環境ナノテクノロジープロジェクトの研究テーマの中の課題である[環境の認識]に以下の記述がある。

「環境リスクの高い大気汚染物質を測定するために、ナノテクノロジーの成果を広く活用・駆使した超小型センサの研究開発が行われています。超小型センサ群とIT技術を融合し、個人、家庭等のレベルで環境汚染を把握できる超小型環境監視装置を開発することと、得られた高密度・多量の環境データを処理・解析し、各利用者への配信、各地域、各利用者のデータを相互に利用できるネットワークシステム(センサNW)の考察を目標に、平成15年から進められました。

この研究開発は平成20年度以降も「小型多機能環境センサによる環境汚染の総合認識システムの開発」⁶⁾として、引き続き環境ナノテクノロジープロジェクトのテーマに挙げられており、実用化とシステム構築の完成が期待されています。」

このプロジェクトにおけるVOCセンサ開発はH20～H24に行う計画で、本プロジェクトとは内容、目標共に異なり重複していない。

- 1) 室内濃度指針值 <http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/02/h0208-3.html>
- 2) 学校環境衛生基準http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/14/02/020202.htm
- 3) 建築基準法改<http://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/build/sickhouse.html>
- 4) V O C 国内規制<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/seido.html>
- 5) 欧州Clear-up project www.clear-up.eu
- 6) 環境省<http://www.env-tech-center.org/katsudo2.html>

II. 研究開発マネージメントについて

1. 事業の目標（プロジェクト基本計画に規定）

揮発性有機化合物は、塗料、壁紙、建材、家具等から拡散される揮発性有機化合物による健康被害が問題となるなど、微量でも有害性が指摘されており、化学物質管理の観点からも早急な対策が求められている。化学物質管理においては、有害性の影響評価を行うために現場における検出技術が必要不可欠な重要技術のひとつと位置づけられており、揮発性有機化合物の場合、化学物質が揮発する現場においてそれをリアルタイムに検知する検出器の存在が必要条件となっている。しかし、そのような検出器がないのが現状である。

また、揮発性有機化合物は複数存在し、それぞれ有害性を発揮しており、効果的な対策のためには、揮発性有機化合物の全量を検出すると同時に有害性が指摘されている代表的なものを選択的に検出し、これらを複合的に管理するための検出器が必要とされている。発生する揮発性有機化合物の濃度は数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （数十 ppb）と極めて微小であるため、揮発性有機化合物の適切な管理を行うには極めて高感度な検出器の開発が求められている。

本事業では、揮発性有機化合物対策用高感度検出器（検出器群を含む。以下、同じ。）の技術を開発することを目的とする。この高感度検出器を用いることにより、揮発性有機化合物を的確に管理し、快適で健康的な室内空気質環境を実現するとともに、併せて換気量を最小限に抑えることで省エネルギー化の推進に貢献する。

1. 1 最終目標（平成20年度末）

プロトタイプの実用性を多様な実環境下等で検証するとともに、特性（安定性・信頼性）の向上を図る。

安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）とする。温度・湿度等の変動、無機ガス暴露、高濃度ガス暴露に対する信頼性を確保する。

各研究開発項目毎の最終目標は以下のとおりである。

●センサ・デバイスの研究開発

以下、法人名は下記右側のように記載する。

- ・独立行政法人産業技術総合研究所 → 「産総研」
- ・松下電工株式会社 → 「松下電工」
- ・独立行政法人建築研究所 → 「建築研究所」
- ・国立大学法人東京大学 → 「東京大学」
- ・学校法人立命館 → 「立命館大学」
- ・富山県工業技術センター → 「富山県工技センター」

1) センサ素子の研究開発

- ・感度安定性 : 指針値濃度に対する感度変化を25%以内(2か月以上)とする。
- ・環境温度・湿度 : 通常の室内環境での環境温度、湿度、気圧の変動に対して、指針値濃度より高い濃度と低い濃度の対象ガスに対する応答値が交錯しないこと。
- ・高濃度ガス暴露 : 高濃度VOCガスに暴露した前後の応答値の変化が25%以内であること。
- ・対被毒性 : 通常の室内に存在するレベルのCO、CO₂、オゾンなどの無機ガスに対して暴露した前後の応答値の変化が25%以内であること。

2) デバイス化の研究開発

ホルムアルデヒド用及びTVOC用の小型プロトタイプを作製し、平成19年度に作製した芳香族用と合わせ、フィールドでの検知検証を実施する。

●周辺技術調査

1) モニタリング併用型換気システム開発のための調査(松下電工)

19年度に提案したモニタリング併用型換気システムモデルについて実大住宅において制御システムの検証やシステム具体化へ向けての実証実験を行うことで開発するセンサに求められる課題抽出を行う。

また、実住宅での化学物質検出上の外乱要因の一つとなる吸着現象についてその影響度を調査する。

2) 空気環境のモニタリングを利用した性能評価法の調査(建築研究所)

モニタリングを利用した換気システムを導入するに当たって問題となる、空気環境形成と省エネルギー性能にかかわる実性能と実用上の課題を、実大住宅において換気試験やシミュレーション評価を行なうことにより明らかにする。

また、実大実験と実測調査から、住宅の多様性を反映させた空気環境形成と省エネルギー性能に関する予測・評価を行い、当該システムの有効性を示す。

3) センサ性能評価法の調査(東京大学)

フィールド調査により、以下の4点について明らかにする。①実居住住宅の中で高濃度かつ濃度変動の大きい居室を選定する。②モニタリングゾーンと非モニタリングゾーン間の汚染質の濃度変動影響についてデータを収集する。③本プロジェクトで開発する検出器の干渉物質に挙げられているエタノールの居住環境中での濃度を把握する。④実空間において開発検出器の実証実験を行い、その適応性を評価する。

1. 2 中間目標（平成19年度末）

本プロジェクトは実施期間が5年未満のため、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下「NEDO技術開発機構」、又は「NEDO」という）技術評価実施規程第12条の二により中間評価がなく、中間目標もない。

ただし、平成17年度のプロジェクト開始時には実施期間が3年間で、平成19年度が最終年度であり、平成19年度末に事業実施期間を1年延長し実施期間を4年としたので、延長前の制定時の「基本計画」の最終目標を、参考に転記しておく。なお、延長の経緯はII.3「情勢変化への対応」の項に記述した。

平成19年度までの最終目標

- ・揮発性有機化合物の総量の検出に加え、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン等の揮発性有機化合物のうち1種類又は複数の化合物を測定対象ガスとした検出器の基本概念と構造を確立する。また、プロトタイプを試作して初期性能を確認し、基幹技術の実用性を確認する。

- ・ガス種別選択性：揮発性有機化合物の総量の検出に加え、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン等の揮発性有機化合物のうち測定対象ガス濃度をそれぞれ計測できる基本技術を確立すること。

- ・検出感度：揮発性有機化合物の総量及び、測定対象ガスの検出限界は対象物質により異なるため、代表的な揮発性有機化合物の検出感度の目標値を別紙に記載する。

- ・応答性：10分/回以内（サンプリングから測定まで）。

- ・繰り返しモニタリング性：30分/回以内の間隔で繰り返し計測可能で、1か月以上連続測定が可能なこと。

各研究開発項目毎の中間目標は以下のとおりである

●センサ・デバイスの研究開発

1) センサ素子の研究開発（産総研、立命館大学、富山県工技センター）

以下の性能をもつ外熱式薄膜センサ素子を開発する。

(a)ホルムアルデヒド用センサ素子

- ・ガス種別選択性：ホルムアルデヒドの個別計測※1を可能とする素子
- ・検出感度：ホルムアルデヒドに対して $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm※2)

(b)芳香族類用センサ素子

- ・ガス種別選択性：トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレンの中で少なくとも2種類のガスに対する個別計測※1を可能とする素子

- ・検出感度：トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレンの中で少なくとも2種類のガスに対して以下の感度を有する。

トルエンに対して $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.035ppm※2)

キシレンに対して $435 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.10 ppm※2)

エチルベンゼンに対して $1900 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.44 ppm※2)

スチレンに対して

110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.025ppm※2)

(c) 総揮発性有機化合物用センサ素子

- ・ ガス種別選択性 : 暫定の基準T-VOCガスに対して定量的な計測を可能とする素子
- ・ 検出感度 : 暫定の基準T-VOCガスに対して 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

※1 : 「個別計測」の達成とは、検知対象単独ガスの感度 (Ra/Rg 又は Rg/Ra) と単独干渉ガスに対する感度比が 10 以上を目指す。

※2 : 25°Cにおける換算値

2) デバイス化の研究開発 (松下電工)

独立行政法人産業技術総合研究所にて開発されたセンサ素子を用い、素子周辺技術を開発することによりデバイス化を行う。またセンサ駆動用回路を設計、作製し、デバイスと組み合わせてプロトタイプを試作して、基幹技術の実用性を確認する。

● 周辺技術の調査

1) モニタリング併用型換気システム開発のための調査 (松下電工)

検出器を利用した換気システムの仮決定した検出器位置を実大住宅にて検証し検出精度を確認する。

既存の換気システムの情報を基に検出器を利用する換気システムの有効性を調査し、また実大住宅で検証することで検出器を利用した新換気システムモデルを作成する。

2) 空気環境のモニタリングを利用した性能評価法の調査 (建築研究所)

実住宅における空気中化学物質濃度とその発生実態・発生状況に関する資料を整備して、T-VOCの発生と濃度形成にかかわる関連因子を明らかにし、システム提案の前提となる「建物の断熱性・気密性・換気設備性能・住まい方」及び「外界条件 (季節差)・構造形式」など、我が国の室内空気環境の動向を踏まえたとりまとめを行う。

また、シミュレーションと測定から、省エネルギー性能及び換気性能に関する評価を行い、どのような条件の住宅及び換気設備に当該T-VOCセンサを導入したシステムが有効であるかについてとりまとめを行う。

3) センサ性能評価法の調査 (東京大学)

開発検出器に要求される測定対象成分及び応答性に係わる基礎データを継続して収集する。また、市場流通センサと精密測定による測定結果の相違を検討することで、開発検出器から得られる値の補正法を提案する。

1. 3 目標設定の理由

住宅の省エネルギーを実現するため、ガス種別選択性に優れ（T-VOC、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレンなどを個別に計測）、高検出感度で、短時間の間隔で繰り返し測定が可能で安価なVOCセンサシステム技術を開発するとともに、換気量を最小限に連続的に制御するモニタリング併用型換気システム技術を構築することで、住宅における各種VOCガス濃度を厚生労働省室内濃度指針値以下に確保しつつ、省エネルギー化を実現する。この技術開発により、実質的な換気回数を減少させ、熱損失と換気駆動エネルギーの低減を図り、2010年時点で(原油換算)2.8万k1の省エネルギーを可能とすることが期待される。現状のVOCセンサ技術では、ガス種別選択性、高検出感度、高応答性、連続測定性を同時に満足するものはなく、さらに省エネルギー化のためのモニタリング併用型換気システム技術も確立されておらず、研究開発目標として十分に高いレベルにある。

●目標値の根拠など

1) 平成20年度の最終目標の指針値濃度に対する感度変化25%以内という数値は、下記国際規格等を参考にした。

- ・ IEC60079-29-1 Gas detectors (ガス検知器(警報機)) :

ANNEX A の表中の 5.4.4(b) Stability, long term (fixed/transportable) の Group II に±20%の記載があり、(Group Iは炭坑向けのため、Group IIを参考にした。)

- ・ ISO/DIS 26142 Hydrogen detection apparatus (水素検知器) :

6.4.4.3 項に±30%の記載がある。

これらの値を参考にして、本PJでは変動25%以下と設定した。

2) 平成19年度の目標については、以下のとおりである。

- ・ 測定対象ガス :

から、特に

- ・ 総量(T-VOC)検知： 代替物質等のVOCについても検知する必要があること、及び換気システムにとっては換気を総量で管理する際に必須である。

- ・ ホルムアルデヒド：シックハウスの重要な原因物質であること。

- ・ トルエン、キシレン等の揮発性有機化合物のうち1種類又は複数の化合物：指針値に掲載された物質であること。また、いずれも事前評価書に書かれた測定対象物質の候補である。

- ・ プロトタイプ試作 :

換気システムに採用できるか確認するため。

- ・ 検出感度の数値：厚生労働省：平成14年1月22日、第9回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会で定めた「個別物質の室内濃度指針値」のそれぞれの数値の二分の一の値で充分高感度である。

- ・ 応答性、繰り返しモニタリング性：センサ開発と並行して実施されるセンサ評

価テーマで確認される内容であり、計画時には暫定数値であるが、換気システムに採用できるレベルとして、応答性を10分/回以内(サンプリングから測定まで)、繰り返しモニタリング性を30分/回以内の間隔で繰り返し計測可能で、1か月以上連続測定が可能なこと、と定めるのが妥当である。

2. 事業の計画内容

2. 1 研究開発の内容

上記目標を達成するために、揮発性有機化合物をリアルタイム連続モニタリング可能な揮発性有機化合物対策用高感度検出器を開発する。ガス選択性、高応答性、高感度、安定性等の検出器に関する基本技術を確立し、この基本技術を組み合わせることによってデバイス化を行い、安価な揮発性有機化合物対策用高感度検出器を開発する。

また、揮発性有機化合物の発生源、発生物質の解明、その放散挙動の解明、モニタリング性能評価及びその手法について調査を行うとともに、開発検出器の実用性を多様な実環境下等で検証する。

本事業の全体の基本計画の研究開発項目、中項目、及び実施計画の項目の関連を図 II-1 に示す。

研究開発項目 (基本計画)	中項目	個別開発項目 (実施計画)
研究開発項目① センサ素子・ デバイス化の 研究開発	1. センサ素子の研究開発 ・ホルムアルデド ・芳香族、 ・T-VOC	1) センサ素子の高感度化
		2) センサ素子の安定性・ 信頼性向上
	2. デバイス化の研究開発	3) デバイス化
		4) プロトタイプ化
研究開発項目② 周辺技術調査	1. モニタリング併用型換 気システム開発のため の調査	5) VOC 発生要因の分類
		6) 室内 VOC 濃度に影響す る外乱要因の分類
	2. 室内環境モニタリング を利用した性能評価 法調査	7) 換気システム制御の効 果検証
		3. センサ性能評価法の検 討

図 II-1 基本計画の研究開発項目、中項目、及び実施計画関連図

また、本事業の全体の実施スケジュールを図 II-2 に示す。

年度		H17	H18	H19	H20
研究開発項目①センサ素子・デバイス化					
1. センサ素子の研究開発 ・ホルムアルデド ・芳香族 ・T-VOC)	1) センサ素子の高感度化	→		→	
	2) センサ素子の安定性・信頼性向上			→	→
2. デバイス化の研究開発	3) デバイス化	→	→		
	4) プロトタイプ化			→	→
研究開発項目②周辺技術調査					
1. モニタリング併用型換気システム開発のための調査	5) VOC 発生要因の分類	→	→	→	→
	6) 室内 VOC 濃度に影響する外乱要因の分類	→	→	→	→
2. 室内環境モニタリングを利用した性能評価法調査	7) 換気システム制御の効果検証			→	→
3. センサ性能評価法の検討	8) 開発センサの評価				→

図 II-2 本事業の全体の実施スケジュール

1) 研究開発項目①センサ素子・デバイス化の研究開発

(1) 研究開発の必要性

化学物質管理に用いられる、小型で安価な揮発性有機化合物（VOC）対策用高感度検出器に必要な、その場計測、高選択性、高感度、繰り返しモニタリングを実現するために、VOCガスに対して高い選択性を示す有機無機ハイブリッドセンサ材料及び金属酸化物半導体材料とMEMS技術を融合した技術開発を行い、ホルムアルデヒド、芳香族系VOC、及びVOCの総量（T-VOC）検出器を開発する必要がある。

(2) センサ素子・デバイス化の研究開発の具体的内容

(a) ホルムアルデヒドセンサ素子の開発（産総研）

高感度化と湿度等の環境に対する安定性、及び長期安定性向上に取り組む。高感度化については、有機/MoO₃ハイブリッド薄膜の作製プロセスを改善する。ポリアニリンをインターカレートする際に用いる溶液を十分にろ過又は遠心分離処理することで不溶性ポリマーを取り除くことが高感度化のためのポイントである。同様のプロセスをポリオルトアニシジンのインターカレートの際にも適用することで、数十ppbレベルの感度を有する素子を作製。ポリアニリンとポリオルトアニシジンが挿入したハイブリッド薄膜素子は、それぞれ数十ppbレベルでホルムアルデヒドとアセトアルデヒドに対する応答性が異なる。この特徴を利用して、これら2種類の素子を用いることで、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの混合ガス中の個別ガス濃度の分離検出をおこなう。VOC以外の水素等の可燃性ガスや二硫化ジメチル等の臭い物質に対する応答を調べ、これらのガスには応答しないことを確認する。また酸素ガス濃度の変動にも影響を受けないことを確認する。

湿度に対しては、層間ポリマーをポリアニリンからポリイソチアナフテン誘導体に置き換えることで、湿度の影響を低減する。これは、有機物の疎水化による効果である。

長期安定性の評価は1か月以上にわたり、応答値のヒステリシスを見る。XPS測定によりドリフトの原因を調査し、エージング及びフラッシング条件を最適化する。

(b) 芳香族センサ素子の開発（産総研、立命館大学）

電極間隔2~5ミクロン、くし歯本数50~124本のマイクロくし型電極上にW₀₃薄膜を形成したW₀₃薄膜マイクロセンサの、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレンの芳香族系VOCガス（0.01~1 ppm）に対する感度を調べる。これら芳香族系VOCガス間の選択性を変えるため、貴金属（Au、Pt、Pd）の添加を行う。貴金属塩化物や、亜硝酸ジアンミン錯体を出発物質として、Pd添加W₀₃センサにおいて感度を改善する。またPtの添加で低温作動化に有効であるか、

400℃以下の動作温度、昇華の問題をクリアできるかを調べる。さらにNO₂やエタノールに対する感度が低いこと、芳香族系VOCガスに対する選択性を確認する。

さらに下記のセンサの実用性評価を行う。

1か月以上のヒステリシス応答を調べることにより、濃度による感度の交錯、長期安定性を評価する。長期安定性をさらに向上させるため、水熱法によりキューボイドW₀₃結晶を合成し、その安定性を評価する。ドリフトを2か月以上にわたり調べる。また、高湿度下エージングと湿度の影響の関係を調べ、湿度の影響を低減させる。

(c) T-VOCセンサ素子の開発（産総研、富山県工技センター）

T-VOC用ガスセンサの候補材料選定のため、4種類の金属酸化物材料（W₀₃、ZnO、SnO₂、In₂O₃）を対象に、31種類のVOCに対するセンサ特性を評価する。官能基と感度の関係を調べ、芳香族炭化水素系VOC、オキシ炭化水素系VOC、及び鎖式飽和炭化水素の感度への傾向を調べる。T-VOCセンサ材料候補としては、SnO₂を中心に、求められるT-VOCセンサの仕様に合わせて総合的に判断する。また、実住宅中のVOC計測結果を基に擬似的な「基準T-VOCガス」を作製し、混合VOCガスを用いた評価体制を整える。

「室内空気汚染問題に関する検討会」の中間報告書にある全40種類のVOCを7分類し、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素系、アルデヒド類や芳香族炭化水素の感度を調べる。また、TVOCセンサ素子用材料として、SnO₂素子が添加物担持による感度向上と、その添加物としてPt、Pdの添加が低感度VOCの感度を向上させることなどを確認する。また、VOCの種別ごとに添加物や量の最適値や、センサの最適基板温度をVOCごとに調べる。これらを考慮して作製したセンサの擬似基準VOCに対する応答性を調べる。また、センサの小型化を検討するために、Pd(0.5wt%) / SnO₂系の素子を作製する際に、ディスペンサ法、スクリーン印刷法及びインクジェット法で対VOC感度を比較する。

さらに、高感度化のために添加貴金属種を検討し、Pt、Pd、Auを添加したSnO₂系がT-VOCセンサとして最適であるかを明らかにする。湿度変化に対する個別VOCガス、基準T-VOCガス応答性と抵抗値変化について検討し、3元系のAu-Pd-Pt/SnO₂センサの湿度による応答性への影響を見る。また、湿度の影響を低減させることに高湿度下エージングが有効であるか、抵抗値ドリフト低減に、異種酸化物添加、パルス電圧処理が有効であるかなど、湿度等の環境に対する安定性、及び長期安定性向上に取り組む。

(d) デバイス化の研究開発（松下電工）

小型プロトタイプに搭載可能であり、裏面にヒータを有する基板を設計・作製し、この上にホルムアルデヒド用、T-VOC用センサを形成する。芳香族用については、MEMS基板上に形成した素子を用い、これらの素子を小型プロトタイプに搭載し、センサ評価装置を用いて、それぞれの指針値濃度の1 / 2濃度のガスに応答することを確認する。また、実住宅や実空間でのフィールドテス

トを実施し動作を確認する。

2) 研究開発項目②周辺技術調査

(1) 研究開発の必要性

VOC 検出器の住宅用換気システムへの応用を図るための周辺技術調査として、シミュレーション技術開発と大型チャンバーによる検証実験を行うことで室内のVOC発生源、発生物質とその放散挙動を解明する。また室内VOC濃度の実態調査から、T-VOC 検出器開発のために基準となるガスの成分と濃度を提案する。さらに、理論的検討と実大住宅による検証によりシステム評価手法の提案を行う。以上により、健康的な室内空気質環境の実現と換気量制御による省エネルギー化の推進に貢献する。

(2) 周辺技術の調査の具体的内容

(a) 室内化学物質発生源、発生物質、放散挙動調査/モニタリング併用型換気システム開発のための調査 (松下電工)

(a)-1 室内化学物質発生源、発生物質、放散挙動調査 (H17-19)

モデルルームにて、寝室、リビングダイニングを中心に家具や家電製品から発生する化学物質を捕集し、化学物質の定量成分分析を行うことにより、化学物質放散挙動を把握し、化学物質濃度分布のシミュレーション(数値解析)とその可視化を行い、検出器を設置する位置の設定を行う。

化学物質濃度を直接測定し、計算された化学物質濃度と比較することにより精度の検証を行う。

(a)-2 モニタリング併用型換気システム開発のための調査(H20)

開発する検出器により有効に化学物質の検知を行い、最適な換気量制御で化学物質対策と省エネルギーを両立させる換気システムモデルを提案し、実大住宅にて実証実験を行い効果の確認を行う。詳細は次のとおり。

①「モニタリング併用型換気システムモデルの提案

室内の化学物質をモニタリングできるデバイスを利用した換気システムモデルを提案し、化学物質発生源の近くから速やかに化学物質を排出するために汚染源特定の検出方式を提案する。

②実大住宅における換気システムモデルの検証

上記換気システムモデルの実証実験を行うために実大実証住宅を選定して設備の改造工事を行う。モニタリング装置としてマルチポイントガスモニタの改造を行いモデルガス(N₂O)ガスの濃度に応じて換気風量調節が可能なことを確認する。リビングダイニングにおいて化学物質の濃度をモニタリングしながら換気量の制御を行い一定濃度以下の室内化学物質濃度を維持できることを確認する。さらに室内の化学物質測定に関する吸着性能の影響を調査する。

(b) 空気環境のモニタリングを利用した性能評価法の調査 (建築研究所)

(b) -1 室内基準T-VOCガスの設定

揮発性有機化合物対策に用いる高感度検出器の開発活動に適切な開発条件と目標を提供するため、a)実際の住宅建物における揮発性有機化合物の発生状況及び気中濃度に関する動向資料を収集するとともに、b)それら成果と既往資料に基づき、基準T-VOCガスに関する現時点での提案を行う。

①汚染発生状況調査

関東地域に建つ木造戸建て住宅（9戸）を対象として、汚染質の移動にかかわる熱・空気関連の特性調査と、揮発性有機化合物の発生及びその伝播・排出状況に関する気中濃度測定を一体的に実施し、ホルムアルデヒド、代替物質、及びT-VOCの気中濃度の傾向を調査する。また、平成15年の基準法改正に伴い、換気措置が義務化されて以降、換気設備が各季節や地域において適切な換気量を提供しているかなどを調査する。さらに、近年新たな汚染源と疑われる断熱材、補助資材（塗料等）、設備機器等を現場の知見に基づいて選定し、放散性状やその動向を実験等により検討を実施する。

②「基準T-VOCガス」の暫定提案

上記の結果に既往資料をあわせて検討を行ない、ホルムアルデヒド以外の代表的な成分として、戸建て木造を対象に、典型的な揮発性有機化合物成分組成とそれぞれの濃度比を定めた「基準T-VOCガス」の暫定案として提示する。

(b) -2 空気環境のモニタリングを利用した性能評価法調査

揮発性有機化合物対策用高感度検出器を住宅用の全般換気システムへ適応する場合に必要な室内空気質及び換気性能の評価方法について調査・実験及び理論的検討を行う。

①多種汚染物質を対象とした室内空気質の評価方法調査

国内外の研究事例及び文献調査を対象として、国内外のデータベース検索と、研究者及び実務者へのヒアリングを行い、多種のガスを同時に対象として、室内空気質や換気性能を評価する方法について整理取りまとめる。

②換気性能評価指標の拡張と検証

建築研究所が提案している、一種類の汚染物質を対象とした換気のパフォーマンス評価指標を多種の汚染物質を同時に対象として評価できるよう、理論的な整理と、トレーサーガスを用いた評価手法の拡張を行う。また、同理論と手法に基づき、換気システム性能実験室の実際の住宅を模した多数室の実験空間において、2種のトレーサーガスを使用し、温度・圧力等を管理した実験を実施し、換気性能評価手法の精査・検証を行う。

換気性能と熱負荷の基礎的なデータ取得を目的として、シミュレーションを行う。この計算結果を利用して、集合住宅や戸建て住宅にシステムを導入した場合の評価を省エネルギーの数値でも見られるようにする。

(b) -3 空気環境とエネルギー消費削減の両立のための検証実験と数値計算予測

空気環境とエネルギー消費削減の両立を図る変動換気システムを実大実験住宅に設置し、性能評価法の適用について検討。さらに、多数室換気シミュレ

ーション等により、住宅に特有な多様性因子の影響に関して検討する。

(c) センサ性能評価法の検討 (東京大学)

(c) -1. 本プロジェクトにおいて対象とする T-VOC についての情報収集

(c) -2. 実測による室内化学物質を調査する。

居住状態の住宅7戸についてそれぞれ居間と寝室の室内濃度を精密法 (GC/MS 法及び HPLC 法) により測定し、同一住宅内の濃度差と指針値物質濃度、既知物質濃度と T-VOC 濃度の3種類の濃度を用いて室内環境を評価する。

(c) -3. 簡易センサによる実測調査。

- ① 光音響分光法 (Photo Acoustic Spectroscopy) と光イオン化検出器 (Photo Ionization Detector) による室内の T-VOC 濃度、及び PAS 法と HPLC 法によるホルムアルデヒド濃度を精密法と比較。
- ② 居住状態の住宅の室内濃度を PID 法によりモニタリングし、T-VOC 濃度の経時変化のパターンについて調査し、開発する検出器にカットオフポイントによる制御や、瞬間的な濃度変動などの扱いを考慮する必要性を判断する。
- ③ 住居内における高濃度かつ濃度変動の大きい居室の調査を行う。
- ④ 居住者の行動による T-VOC 濃度変化の調査を行う。
- ⑤ モニタリングゾーンと非モニタリングゾーン間の汚染物質濃度変動影響の調査を行う。
- ⑥ 実空間における開発センサの実証実験及び適応性評価を行う。

2. 2 研究開発の実施体制

本研究開発は、単独研究機関による技術開発は困難であり、例えば、VOCセンサー・デバイス基礎技術開発、アレイ化技術によるガス種別選択技術開発、自動ガス濃縮技術による高感度化技術開発、室内VOC挙動シミュレーションによる換気システム技術開発など個々の技術を産学官連携により、総合的な開発に結びつける実施体制を想定した。

特にVOCセンシングの基礎技術としては複数の方式が想定されるため、これらの内から公募選考により、最適な実施体制にて開発を実施する必要があった。

数年経過時点で研究開発進捗状況を確認し、研究開発項目を実現しうる研究体制の見直し等を必要に応じて実施するとした。

そこで、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO技術開発機構」という。）が、単独又は複数の、原則、本邦の企業、研究組合、公益法人等の研究機関（原則、国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業の特別な研究開発能力、研究施設等の活用又は国際標準獲得の観点からの国外企業との連携が必要な場合はこの限りではない。）から公募によって研究開発実施者を選定後、共同研究契約等を締結する研究体を構築し、委託して実施した。

共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限に活用することにより効率的な研究開発の推進を図る観点から、研究体にはNEDO技術開発機構が委託先決定後に指名する研究開発責任者（以下「プロジェクトリーダー」という）を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効率的な研究開発を実施した。

●参加メンバーとその妥当性について

本事業は平成17年度からスタートし、独立行政法人産業技術総合研究所、松下電工株式会社、独立行政法人建築研究所、国立大学法人東京大学が受託して実施している。研究の一層の推進を図るため、独立行政法人産業技術総合研究所からセンサ素子の研究開発の一部を学校法人立命館及び富山県工業技術センターに再委託した。

NEDO技術開発機構では、企画調整部（当時）の調整により、担当部署であるバイオテクノロジー・医療技術開発部（当時）がH18年12月28日実施した「研究開発プロジェクト点検表」により、参加メンバーの妥当性を確認した。

具体的には、委託先公募時（H17.7.20～8.23）に応募のあった提案をリバイスしたものを、下記のように再比較をしたものである。

比較対象企業等：4つの単独法人と3グループ、計18法人

対象技術：センサ技術、デバイス技術、VOC放散挙動等解明技術、
VOCセンサ性能評価、モニタリング性能評価

総合所見として、本プロジェクト参加メンバーの国際的地位は、トップグループにあるとされ、その根拠は以下のとおりである。

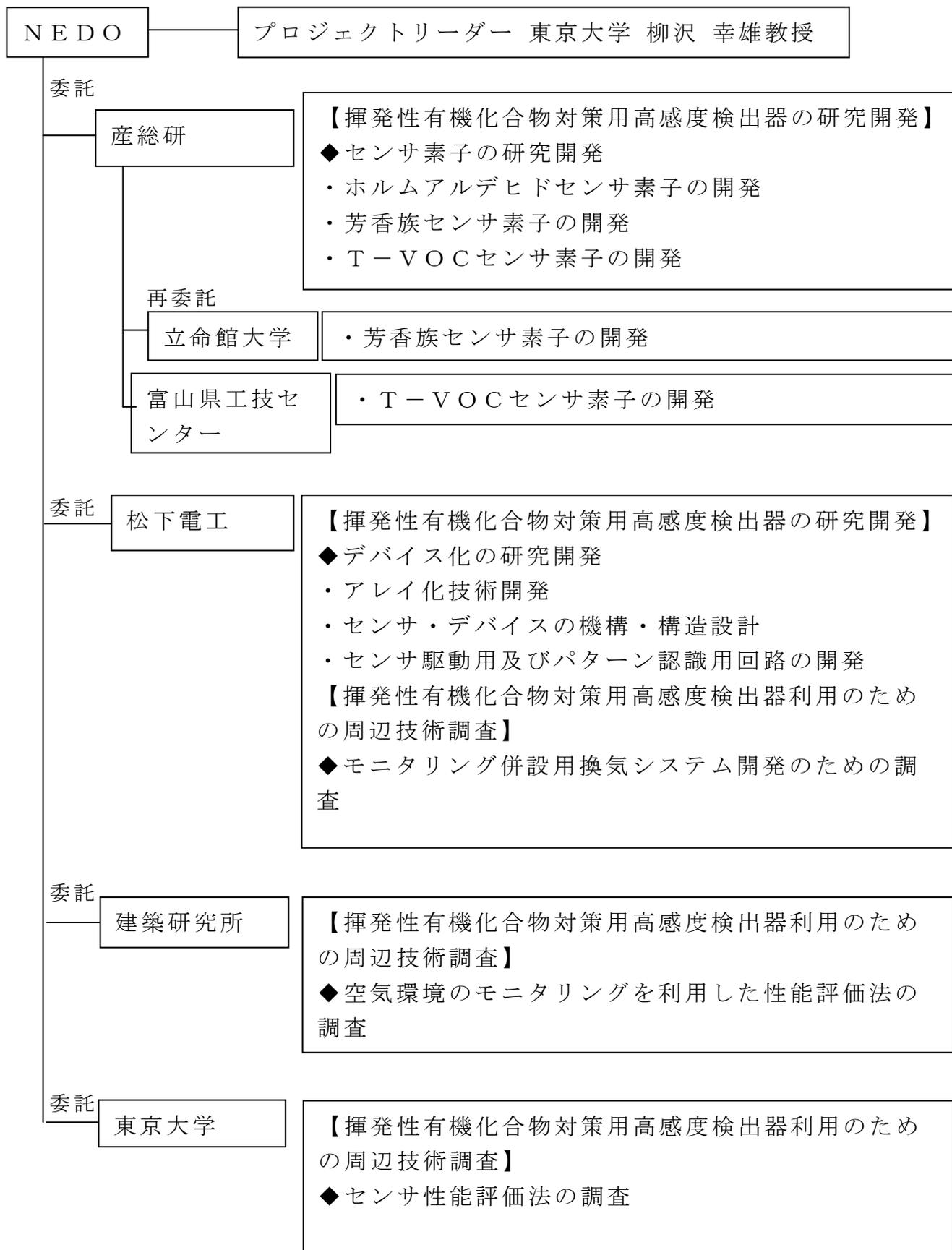
「各研究機関は、当該分野における研究開発実績、保有機器・設備、製品化技術等はトップレベルであり、経済産業省、国土交通省、産業界、学術機関が一体となった研究体制である。

- ・産総研は、有機無機ハイブリッド・センサ材料等の新規センサ材料の開発や新原理によるセンサ開発に高い評価を受けている。また立命館大学や富山工技センターは、高感度金属酸化物半導体ガスセンサでトップレベルの研究機関である。
- ・松下電工は、MEM技術の研究開発に早くから取り組み、加工からパッケージまで一貫した高度な開発技術を有している。また、住宅関連部材の総合メーカーであり、住宅部材等の加速予算を獲得した。加速予算を獲得した。VOC低減に取り組み、VOCの測定や対策について多くのノウハウを持った有数の企業である。
- ・建築研究所は、国土交通省の建築基準法の法規制に係わるメカニズム解明、測定技術検討、評価・予測技術を担当し、先駆的に室内空気環境対策に取り組み総合的な研究開発の研究実績を残している。
- ・東京大学は、室内に存在する汚染源の測定手法の確立、健康影響（シックハウス症候群、化学物質過敏症）評価、汚染源の特定、及びその対策の提案までを、公衆衛生学、化学工学、疫学、建築環境学などの幅広い観点で取り組んでいる。」

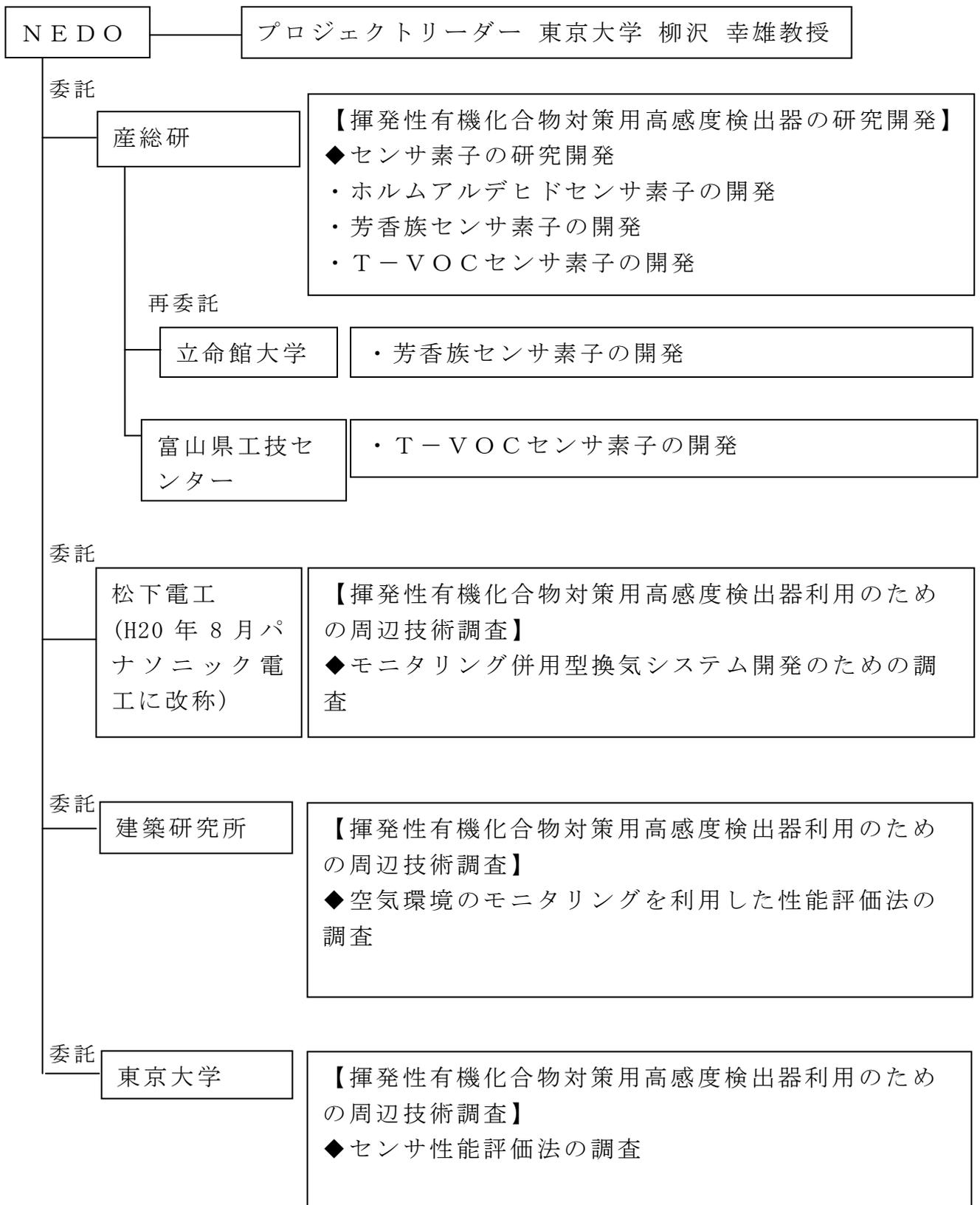
なお、東京大学大学院新領域創世科学研究科環境システム学専攻 柳沢 幸雄教授を「プロジェクトリーダー」とした。

以下に19年までと20年度の二つの体制図を掲げる。

実施体制 (H17~H19)



実施体制（H20）



2. 3 研究の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDO技術開発機構は、経済産業省及び研究開発責任者と密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標、並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施した。

具体的には、開発推進委員会等を活用して、外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、四半期に一回程度プロジェクトリーダー等を通じてプロジェクトの進捗について報告を受けること等を行った。

1) 開発推進委員会

委員リスト（平成18年度～平成19年度）

村上 周三*	委員長、慶應義塾大学 理工学部 システムデザイン工学科 教授
岩前 篤	近畿大学 理工学部 建築学科 准教授
加藤 信介	東京大学 生産技術研究所 教授
島ノ江 憲剛	九州大学 大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門 教授
羽田 肇	独立行政法人物質・材料研究機構材料信頼性領域センサ材料セ ンター センター長
宮山 勝	東京大学 先端科学技術研究センター 教授

*H20年度から独立行政法人建築研究所理事長。H16年度において、本事業の企画・立案に当たり、座長とし、大学教授、研究機関、民間企業団体、消費者等の有識者からなる健康住宅ロードマップ研究会を開催し、省エネルギーを効率的に推進させる住宅の要素技術・設計技術等、今後の技術開発の方向性、さらに必要とされる新たな技術開発項目の位置付け（ロードマップ）等に係る検討を行い、その結果、住宅政策の新たな課題として、「改正建築基準法による24時間機械換気の義務付けに伴う熱損失の増加への対応があり、今後は、省エネと健康な室内空気環境の確保の両立が可能な対策を検討していくこと」が求められ、その具体的な対策として、「VOCセンサとVOCセンサを用いたモニタリング併用型換気システム等の開発の必要性」を提言している。（I.1.1.1.(2)項、I-2頁参照）

（開発推進委員会開催履歴）

<2006年度>

2006/10/19 第1回場所：NEDO日比谷オフィス

参加法人：METI、NEDO、東京大学、産総研、建築研究所、松下電工、松下エコシステムズ

2007/03/01 第2回場所：NEDO日比谷オフィス

参加法人：METI、NEDO、東京大学、産総研、建築研究所、松下電工、立命館大学

<2007年度>

2007/11/15 第1回場所：経産省・本館 7F 東3、第6会議室

参加法人：METI、NEDO、東京大学、産総研、建築研究所、松下電工

2008/03/07 第2回場所：松下電工東京本社 24F デジジョンルーム

参加法人：METI、NEDO、東京大学、産総研、建築研究所、松下電工

委員リスト（平成20年度）

加藤 信介**	委員長、東京大学 生産技術研究所 教授
岩前 篤	近畿大学 理工学部 建築学科 准教授
島ノ江 憲剛	九州大学 大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門 教授
羽田 肇	独立行政法人物質・料研究機構材料信頼性領域センサ材料センター センター長
宮山 勝	東京大学 先端科学技術研究センター 教授

** 村上周三氏が、H20 年度から本プロジェクトの実施者のひとつである建築研究所の理事長に就任したことで、委員長を退任したため、委員の中から適任者を指名した。

（開催履歴）

<2008 年度>

2008/09/30 第1回場所：場所：松下電工東京本社 24F デジジョンルーム

参加法人：METI、NEDO、東京大学、産総研、建築研究所、松下電工

2009/02/03 第2回場所：場所：NEDO 川崎 1901 会議室

参加法人：METI、NEDO、東京大学、産総研、建築研究所、松下電工

2) センサ素子・デバイスチーム会議開催履歴

<2005 年度>

2006/01/30 第1回場所：産総研中部センター

参加法人：産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター

<2006 年度>

2006/05/29 第1回場所：産総研中部センター

参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター

2006/11/15 第2回場所：産総研中部センター

参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター

2007/01/26 第3回場所：産総研中部センター

参加法人：産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター

<2007 年度>

2007/04/20 第1回場所：富山県工技センター機械電子研究所

参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター

2007/06/20 第2回場所：産総研中部センター

参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター
2007/08/09 第3回 場所：松下電工大阪本社
参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター
2007/09/27 第4回 場所：産総研中部センター
参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター
2007/11/20 第5回 場所：産総研中部センター
参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター
2008/01/16 第6回 場所：産総研中部センター
参加法人：NEDO、産総研、松下電工、立命館大学、富山県工技センター
2008/03/03 (小型プロトタイプ打ち合わせ) 場所：松下電工大阪本社
参加法人：産総研、松下電工、富山県工技センター
<2008年度>
2008/05/16 (個別打ち合わせ) 場所：立命館大学びわこ・くさつキャンパス
参加法人：産総研、立命館大学
2008/05/26 (個別打ち合わせ) 場所：富山県工技センター中央研究所
参加法人：産総研、富山県工技センター
2008/09/04 第1回 場所：名古屋駅前イノベーションハブ
参加法人：NEDO、産総研、立命館大学、富山県工技センター
2008/12/03 第2回 場所：立命館大学びわこ・くさつキャンパス
参加法人：NEDO、産総研、立命館大学、富山県工技センター

3) 換気システム連絡会開催履歴

<2005年度>

2006/01/30 場所：東京大学
参加法人：東京大学、パナソニック電工

<2006年度>

2006/11/30 第1回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：建築研、松下エコシステムズ、パナソニック電工

2006/12/10 第2回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：NEDO、建築研、東京大学、松下エコシステムズ

2007/01/11 第3回 場所：松下エコシステムズ
参加法人：松下エコシステムズ、パナソニック電工

<2007年度>

2007/04/10 第1回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：NEDO、産総研、建築研、東京大学、パナソニック電工

2007/06/07 第2回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：NEDO、産総研、建築研、松下エコシステムズ、パナソニック電工

2007/06/28 第3回 場所：ベターリビング(つくば)
参加法人：建築研、ベターリビング、パナソニック電工

2007/07/09 第4回 場所：パナソニック電工東京本社

- 参加法人：建築研、松下エコシステムズ、パナソニック電工
2007/07/27 第5回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：NEDO、産総研、建築研、東京大学、松下エコシステムズ、パナソニック電工
- 2007/09/12 第6回 場所：東北工業大学
参加法人：建築研、東京大学、パナソニック電工
- 2007/11/15 第7回 場所：経済産業省
参加法人：NEDO、建築研、東京大学、パナソニック電工
- 2007/11/29 第8回 場所：東京大学
参加法人：NEDO、産総研、東京大学、松下エコシステムズ、パナソニック電工
- 2008/02/01 第9回 場所：建築研究所
参加法人：建築研、パナソニック電工
<2008年度>
- 2008/04/23 第1回 場所：ベターリビング（つくば）
参加法人：NEDO、建築研、ベターリビング、パナソニック電工
- 2008/06/04 第2回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：NEDO、建築研、東京大学、パナソニック電工
- 2008/06/25 第3回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：東京大学、松下エコシステムズ、パナソニック電工
- 2008/07/28 第4回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：建築研、パナソニック電工
- 2008/09/03 第5回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：東京大学、パナソニック電工
- 2008/11/26 第6回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：建築研、ベターリビング、パナソニック電工
- 2008/12/11 第7回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：建築研、東京大学、ベターリビング、パナソニック電工
- 2009/01/15 第8回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：NEDO、建築研、東京大学、パナソニック電工
- 2009/02/03 第9回 場所：NEDO 川崎
参加法人：NEDO、建築研、東京大学、パナソニック電工
- 2009/02/19 第10回 場所：パナソニック電工東京本社
参加法人：建築研、ベターリビング、パナソニック電工

3. 情勢変化への対応

- ・外部要因：なし
- ・内部要因：平成20年3月に実施期間を1年延長した経緯を説明する。
本プロジェクトは実施期間を平成17年度から平成19年度の3年間として開始されたが、平成19年度末に、高感度センサの開発において、下記のように、計画以上の成果が得られた。
- ・最低1つのセンサを開発する目標について
→開発した3種のセンサすべてが最終目標（当時の平成19年度末目標）をクリアできる見込みがたった。
- ・当初の実施計画では、希薄なVOCを濃縮せずに高感度な測定をすることは困難と考え、開発内容に次善策である濃縮手段の開発を含めていた。
→3センサとも希薄なVOCを濃縮せずに高感度な測定が可能になる見込みがたった。

また、周辺技術の調査においても、センサ性能へのフィードバック情報等、「モニタリング併用型換気システム」を実現するためデータも順調に得られていた。

そのため、プロトタイプの性能を実環境下等で検証すれば実用化の見込みがあるとして実施期間1年の延長を希望し、プロジェクト推進委員会で承認された。

かつ、平成19年12月の経済産業省資源エネルギー庁の「省エネルギーの推進」施策に係わる事後評価書に於いて「民生家庭部門の省エネルギー対策を推進するため、室内空気循環を確保して換気負荷の最可能とするセンサ技術及びモニタリング併用型換気システム等の開発を（平成20年度まで）行う。」と認められた。

あわせて、実施体制への見直しを行い、具体的な実施計画内容を精査し、調査項目に注力した体制とした。（II.2項の実施体制図参照）

上記の経緯で平成20年3月に実施期間を1年延長し、最終目標に「プロトタイプの性能を実環境下等で検証する」とともに、「特性（安定性・信頼性）の向上を図る。」を加えた。

- | | |
|-------------------|--------|
| ・ 予算： H20年度 | 95百万円、 |
| ・ 実績： センサ・デバイスの開発 | 30百万円 |
| 周辺技術の調査 | 60百万円、 |

4. 評価に関する事項

NEDO技術開発機構は、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果について、外部有識者による研究開発の事後評価を平成21年度に実施する。

Ⅲ. 研究開発の成果について

1. 事業全体の成果

小型プロトタイプに搭載可能であり、裏面にヒータを有する基板を新たに設計・作製し、この上にホルムアルデヒド用、T-VOC 用センサを形成した。芳香族用については、平成18年度までに開発済みのMEMS 基板上に形成された素子を用いた。これらの素子を小型プロトタイプに搭載し、センサ評価装置を用いて、それぞれの指針値濃度の1/2濃度のガスに応答することを確認した。また、実住宅や実空間でのフィールドテストを実施し動作を確認した。

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。ホルムアルデヒド素子は、疎水性の高い層間有機物を用いることで、湿度雰囲気での応答を確認した。芳香族用素子は、高湿度雰囲気下において動作温度よりも高温でエージングを行うことで、湿度が与える応答値変化を抑制することを見いだした。T-VOC 用素子では、3種貴金属を添加することで湿度による湿度の変化が劇的に小さくなることを見だし、さらに高湿度雰囲気下エージングで改善することに成功した。2か月間の指針値濃度又は暫定目標値濃度に対する感度変化は、3種の素子何れも目標である25%以内を達成した。環境温度は、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さくセンサ素子に影響を与えない程度であることを確認した。無機ガス暴露による影響については、酸化性ガスであるオゾンや可燃性ガスである一酸化炭素に対して影響を受ける場合が見られ、素子の検出原理上、完全に影響を受けないようにすることは困難と考えられる。そこで、技術調査を行ったところ、オゾンについては、オゾンを除去し、VOC種には影響を与えないオゾンスクラバーを用いることで、オゾンを選択的に除去することが可能であり、検出器の素子の上流の流路に設置することで、素子の暴露を回避することが可能であることが分かった。また、一酸化炭素は、無機可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見だし、同様に用いることで一酸化炭素の暴露を避けることが可能であることを確認した。高濃度ガス暴露については、高濃度T-VOCガス又は測定対象ガスに暴露させた前後の応答値が目標の範囲内に収まっていることを確認した。

全体最終目標達成度

最終目標	事業の成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）とする。温度・湿度等の変動、無機ガス暴露、高濃度ガス暴露に対する信頼性を確保する。</p>	<p>材料の改良、改質による基本技術により、種々の安定性・信頼性の向上を達成した。特に課題であった湿度の影響の回避を達成した。これらにより、各種安定性信頼性の数値目標を達成した。これにより、フィールドでの使用可能なセンサ素子を得た。</p>	<p>達成</p>
<p>プロトタイプの実用性を多様な実環境下等で検証するとともに、特性（安定性・信頼性）の向上を図る。</p>	<p>小型プロトタイプに搭載可能であり、裏面にヒータを有する基板を新たに設計・作製し、この上にホルムアルデヒド用、T-VOC用センサを形成した。3種の素子を小型プロトタイプに搭載し、センサ評価装置を用いて、それぞれの指針値濃度の1/2濃度のガスに応答することを確認した。実住宅や実空間でのフィールドテストを実施し動作を確認した。</p>	<p>達成</p>

2. 研究開発項目毎の成果

2. 1 センサ素子・デバイス化の研究開発

2. 1. 1 センサ素子の研究開発 (1) ホルムアルデヒドセンサ素子の開発

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。ホルムアルデヒド素子については、湿度雰囲気での応答を確認した。環境温度は、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さくセンサ素子に影響を与えない程度であることを確認した(Ⅲ-2-1-4項を参照のこと)。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に圧力は大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は、1000 ppm の暴露によっても素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響は与えない。オゾン暴露は、ホルムアルデヒド素子は目標を達成した。なお、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみの除去により素子が暴露されることを回避する方法があり、一層、実用上問題ない。一酸化炭素は、素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響は与えないが、可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した。

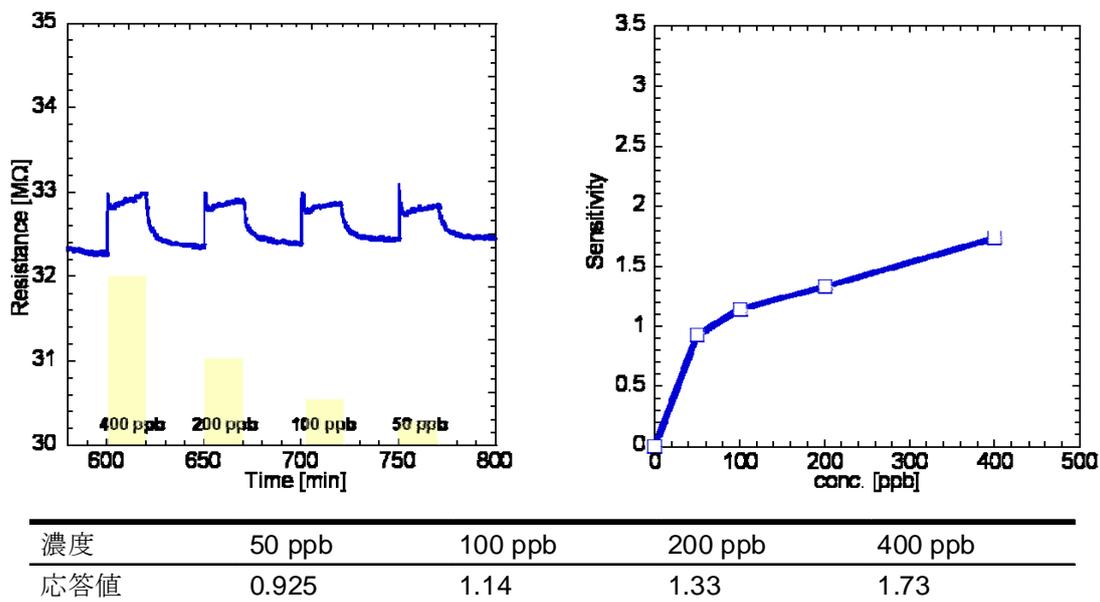
・ヒステリシス測定 (感度安定性)

有機/MoO₃ ハイブリッド素子を用いたプロトタイプ化に向けて、ヒステリシス測定によって、ホルムアルデヒド 80 ppb (指針値濃度) と 40 ppb (同 1/2 濃度) のガス濃度に対する感度が交錯しないかどうか、ガス濃度の連続変化に対しヒステリシスを示さないかどうか、以上の項目を検討した。

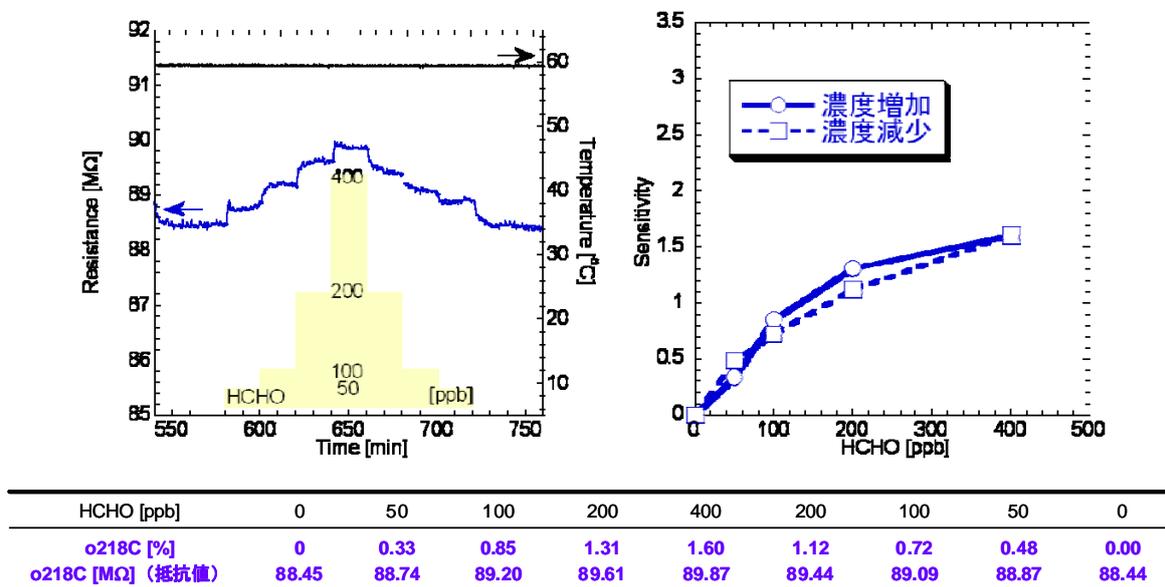
<実験方法>

- ・ 素子は(PANI)_xMoO₃。
- ・ HCHO 又は CH₃CHO 濃度は 0→40→50→80→100→200→400→200→80(100)→ 40(50)→ 0 [ppb]とし、各濃度 20 分でこのプログラムに従って実施、これを定期的に繰り返した。
- ・ なお、使用した素子はヒステリシス測定を行う前に、別途測定を実施した。この測定は、0→400→0→200→0→100→0→50→ 0 [ppb]とし、0 ppb の区間は 30 分、その他の区間は 20 分とした。(移行、初期測定と表記する)

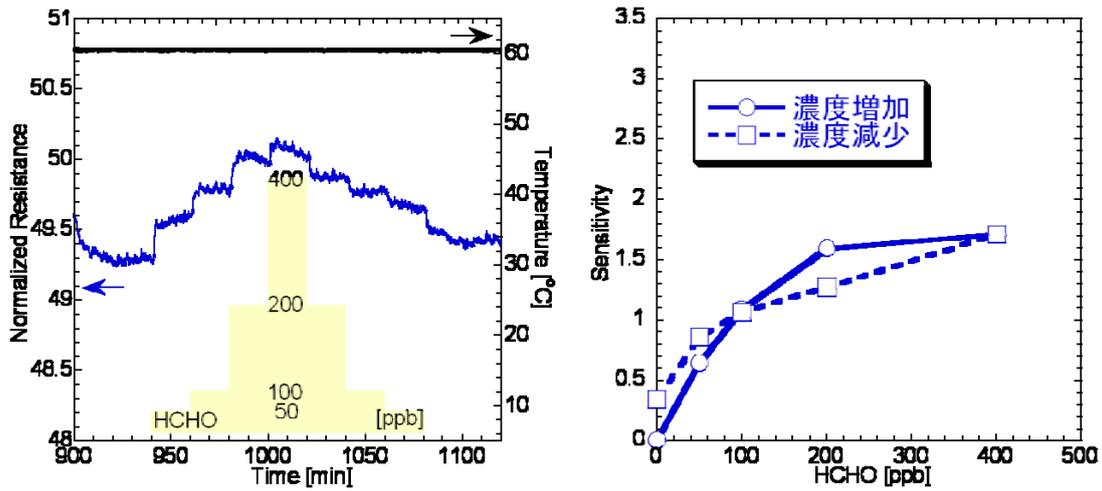
<結果>



図Ⅲ-2-1-1-1. 初期測定

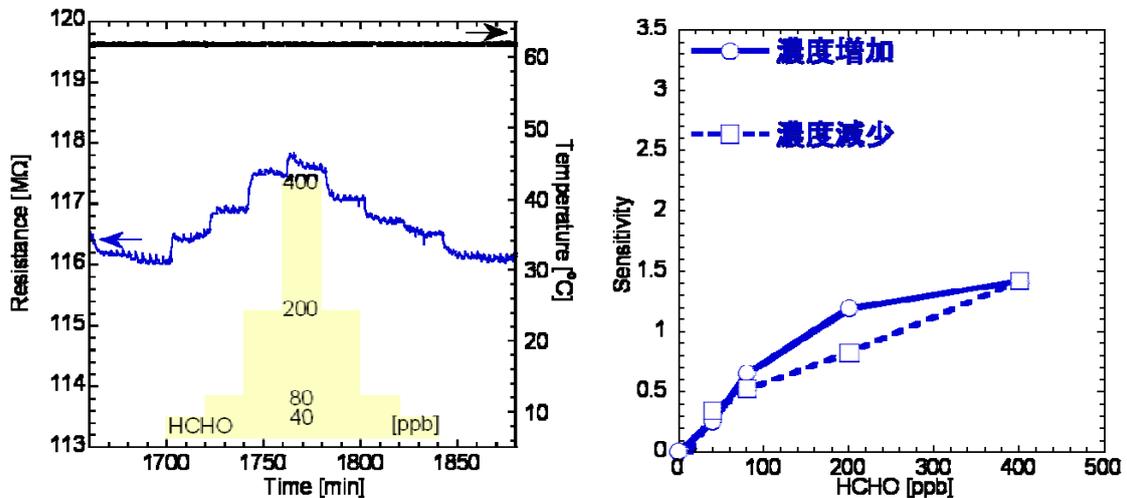


図Ⅲ-2-1-1-2. ターゲットガス：HCHO、60 °Cにおける測定（ヒステリシス測定1日目、初期測定から23日目）



HCHO [ppb]	0	50	100	200	400	200	100	50	0
α218C [%] (感度)	0	0.64	1.09	1.59	1.71	1.27	1.06	0.86	0.34
α218C [MΩ] (抵抗値)	49.25	49.57	49.78	50.03	50.09	49.88	49.77	49.67	49.42

図Ⅲ-2-1-1-3. ターゲットガス：CH₃CHO、60 °Cにおける測定（ヒステリシス測定開始から7日目、初期測定から29日目）



HCHO [ppb]	0	40	80	200	400	200	80	40	0
α218C [%]	0	0.25	0.65	1.19	1.42	0.82	0.52	0.34	0.00
α218C [MΩ]	116.15	116.40	116.91	117.53	117.80	117.10	116.75	116.54	116.15

図Ⅲ-2-1-1-4. ターゲットガス：HCHO、60 °Cにおける測定（ヒステリシス測定開始から39日目、初期測定から61日目）

- 表Ⅲ-2-1-1-1 に結果をまとめる。
- 何れの測定も、濃度増加時の 40 ppb に対する応答値は、濃度減少時の 80 ppb のときより小さい。また、濃度減少時の 40 ppb に対する応答値も、濃度増加時の 80 ppb のときより小さい。

- よって、ガス濃度に対する感度の交錯なし、ガス濃度の連続変化に対しヒステリシスを示さないことを確認した。

表Ⅲ-2-1-1-1. 測定結果のまとめ

試料測定開始日数	応答値[%] *		判定	ガス種	測定温度 [°C]
	上段: 濃度増、下段: 濃度減	40(50) ppb / 80(100) ppb			
1	0.33	0.85	○	HCHO	60
	0.48	0.72			
7	0.64	1.09	○	CH ₃ CHO	60
	0.86	1.06			
39	0.25	0.65	○	HCHO	60
	0.34	0.52			

* 濃度増加時の40 ppbに対して、濃度減少時の80 ppb } の応答値が高いこと
濃度減少時の40 ppbと対して、濃度増加時の80 ppb } を確認

- * ヒステリシス測定39日目の結果は、初期測定から61日目に相当する。
- * 初期測定時の応答値と61日目（ヒステリシス測定39日目）の応答値を比較することで、2か月間の感度変化が25%以内であることが確認できた。

・環境湿度

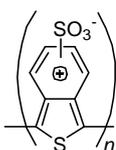
MoO₃ 層間である有機層に、疎水性の高い有機物を取り込ませることで、空気中の湿度の影響を小さくする。(PANI)_xMoO₃ は、アニリン塩酸塩水溶液に重合開始剤を加えることで重合させ、重合度が高く析出した PANI をろ過で除いた PANI 水溶液をインターカレーション溶液として用いて合成を行なっているため、PANI 溶液には重合度の低い PANI しか存在しない。一般的に重合度が高いほど疎水性が増すため、有機溶媒に溶解させた市販のポリマー溶液、又は水への溶解性を高めた市販のポリマー溶液をインターカレーション溶液として用いて重合度の高いポリマーをインターカレートし、センサ評価を行なった。

<実験方法>

使用したポリマー溶液

- ポリイソチアナフテン誘導体 (PITN)

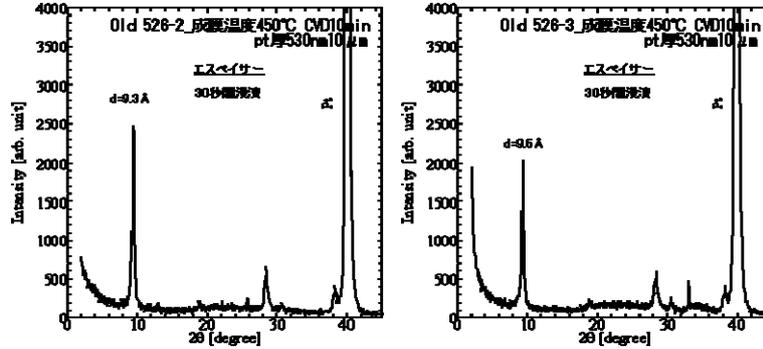
ドーパント：p-トルエンスルホン酸 溶媒：水



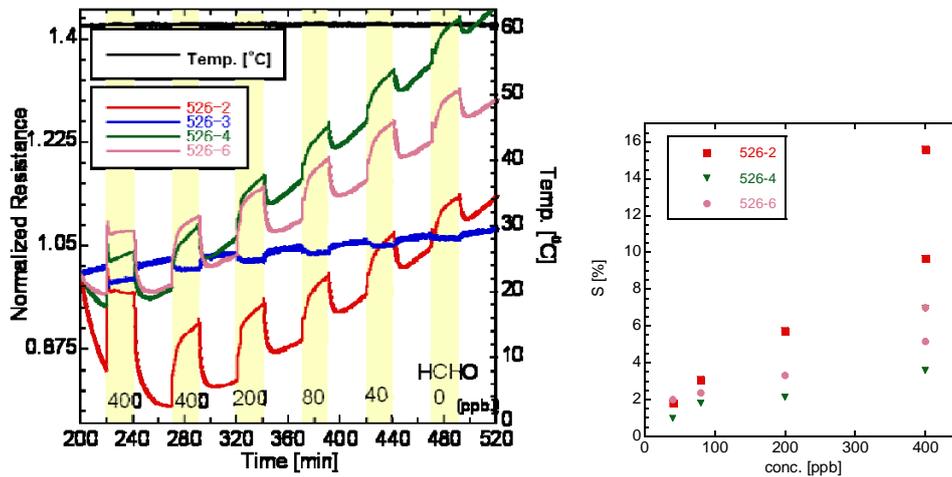
インターカレーション方法

[Na(H₂O)₂]_xMoO₃ 薄膜をポリマー溶液に一定時間浸漬してインターカレーションを行った後、蒸留水で洗浄し、ブローリングを行なった。

<結果>



図Ⅲ-2-1-1-5 XRD 測定結果

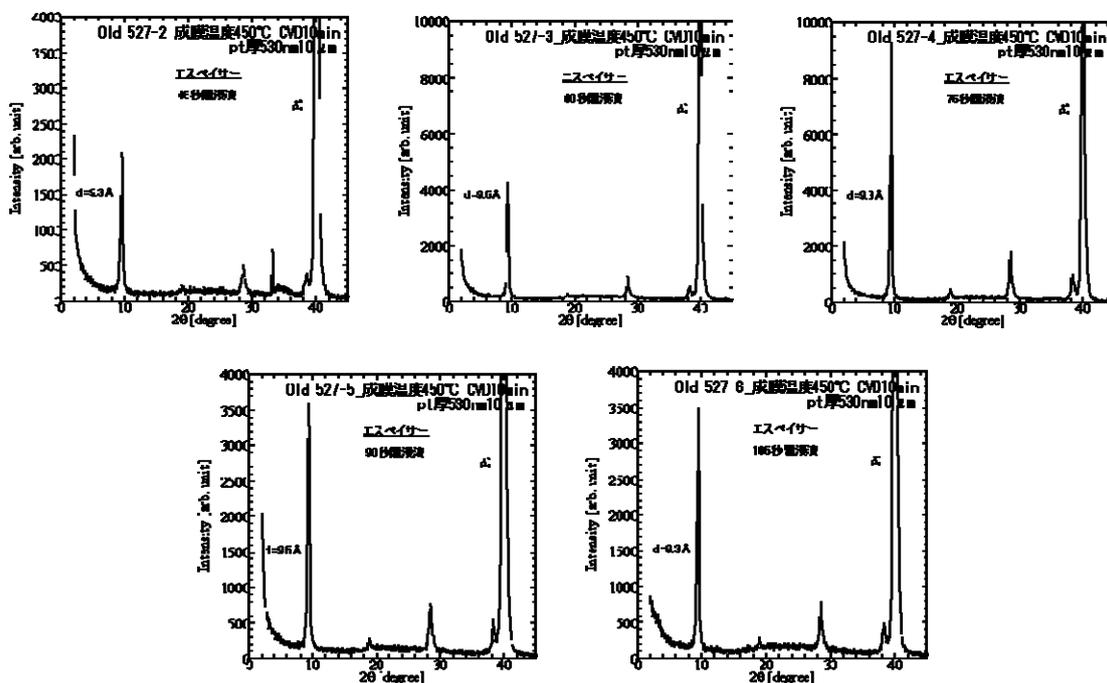


図Ⅲ-2-1-1-6 センサ特性評価 (HCHO)

- ポリピロールセンサと同様に高い感度を得られた。
- ベースラインのドリフトがあるものの、矩形で戻りの速い綺麗な応答を得られた。
- XRD 結果から、層間に PITN がインターカレートされているか確認が必要。

浸漬時間の検討

XRD 測定より PITN のピークが確認できなかつたため、浸漬時間を延ばしてセンサを製作した。



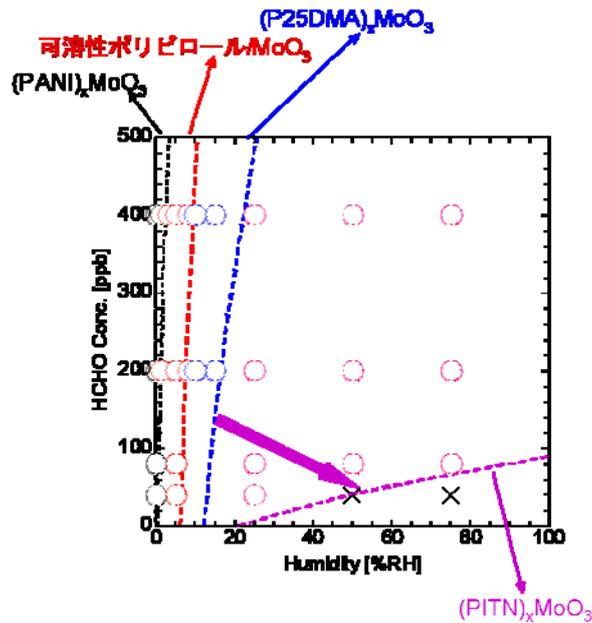
図III-2-1-1-7 XRD 測定結果

- ・ 浸漬時間を変更しても PITN インターカレーションによるピークシフトは確認できなかった。
- ・ ベース抵抗値が非常に低く、右上がりのドリフトが大きい。
- ・ 感度が低くショートする確率が高い。
- ・ (PITN)_xMoO₃ は、ポリピロールセンサと同様に高い感度が得られた。XRD 測定結果を見ると [Na(H₂O)₂]_xMoO₃ ピークから殆ど変化しなかつたものの、センサ評価結果を見ると、[Na(H₂O)₂]_xMoO₃ に比べ PITN はかなり高感度だったため、層間にポリマーはインターカレートされていると考えられる。ピーク位置が変化しなかつた理由として、PITN と [Na(H₂O)₂]_xMoO₃ のピーク位置が一致していた、インターカレート量が少なく XRD 測定結果に反映されていない、などが考えられる。

含湿度雰囲気下センサ特性測定

装置： センサ特性評価装置
キャリア： 合成 Air、湿度 0, 25, 50, 75%
VOC ガス： HCHO
流量： 200 mL/min
プログラム： 60 ° C で保持、一定濃度の HCHO 20 分、空気のみ 30 分を繰り返す

- ・ 0%RH では、感度が上位 2 個のものは 400ppb の HCHO に対して 10～15%の変化量を示した。
- ・ この 2 個は、25%RH では 40 ppb まで応答を示した。50, 75%RH では 80 ppb まで応答を示した。
- ・ 以下に、測定可能範囲を示す。



図Ⅲ-2-1-1-8. 有機/MoO₃ハイブリッドによる HCHO センサの測定可能範囲

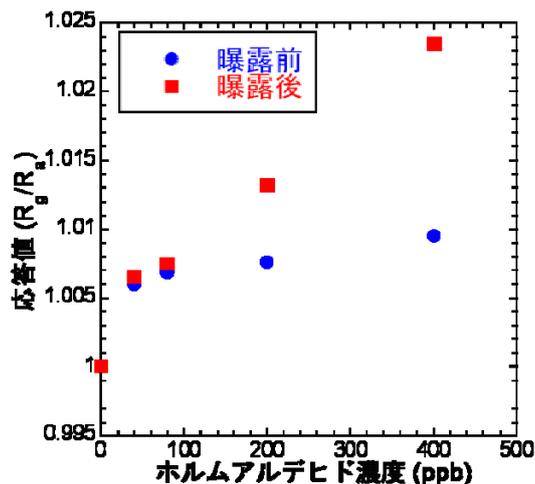
・ 高濃度ガス暴露

～実験 1 (高濃度 TVOC ガスによる暴露)～

<実験方法>

- ・ 暴露ガス：「疑似 T-VOC ガス」
- ・ ガス濃度：1000 mg/m³
- ・ ベースガス：室内空気
- ・ 温度：室温
- ・ ガスマス分析より 1 週間放置後のチャンバー内濃度はおよそ 2 割程度減少。
- ・ 一週間毎にガスを入れ替え 1 か月間暴露
- ・ 暴露前後の HCHO に対する応答測定

<結果>



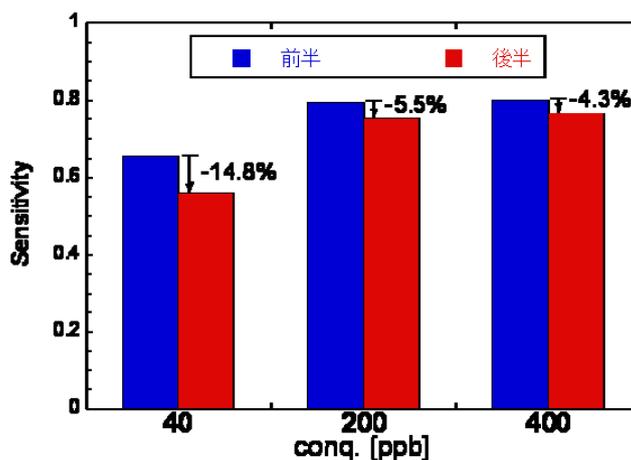
図III-2-1-1-9. 疑似 T-VOC 暴露前後の応答値

- ・ 応答値を見ると、暴露後の方がむしろ高感度であり、よって T-VOC ガス暴露による感度の劣化は生じなかった。よって、感度劣化は 2.5% 以内に収まっていることになる。

～実験 2（高濃度 HCHO ガスによる暴露）～

<実験方法>

- ・ 素子は (PANI)_xMoO₃。
- ・ HCHO 濃度は 0→40→200→400→5000→40→200→400 [ppb] とし、各濃度 20 分でこのプログラムに従って実施した。
- ・ ホルムアルデヒド 5000 ppb が高濃度暴露に相当する。5000 ppb 暴露前後の 40, 200, 400 ppb に対する応答値を比較した。



図III-2-1-1-10. 高濃度暴露前後の HCHO センサの応答値

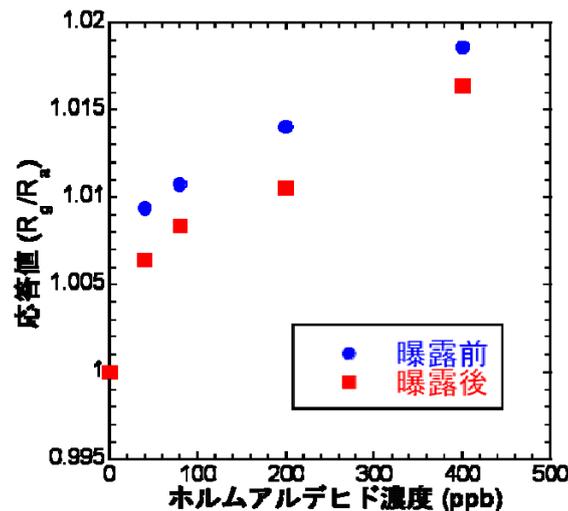
- ・ 応答変化率は約 1 割減少に留まり、応答値変化率 2.5% 以内に収まっていることを確認した。

・無機ガスによる対非毒性

<実験方法>

- ・ 動作温度にて O_3 (0.2~1.2 ppm) に暴露
- ・ 暴露前後の検知対象ガスに対する応答を測定。HCHO ガスを間欠式 (0 ppb → 400 ppb → 0 ppb...) で濃度を変動させて測定した。

<結果>



図Ⅲ-2-1-1-11. O_3 被毒前後の HCHO に対する応答値の比較

- ・ O_3 では、暴露直後でも HCHO に対して応答した。
- ・ 暴露前後の感度を比較すると、暴露後の応答減少率は 25% 以内に収まることを確認した。

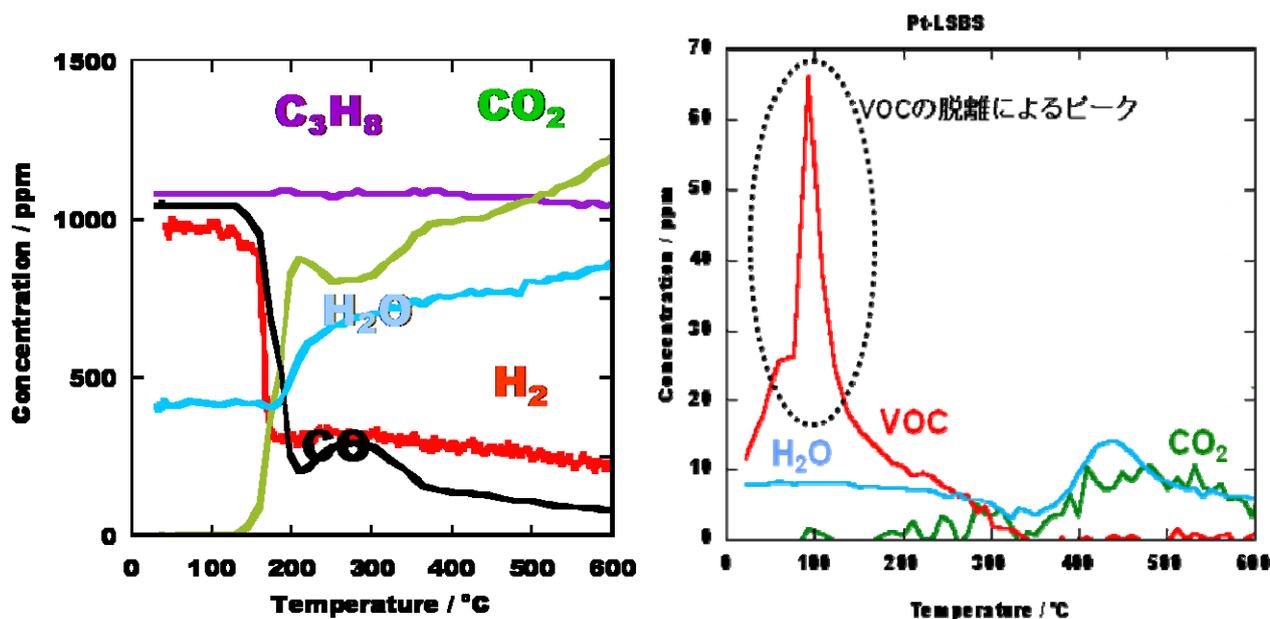
・触媒による可燃性無機ガスの除去

<実験方法>

LSBS : $(La,Sr,Ba)ScO_{3-\delta}$ (ペロブスカイト型構造) を触媒として使用する。

- ・ 無機ガスの分解について
 - 一定の速度で触媒加熱温度を上昇させる
 - 所定濃度の CO 、 H_2 、プロパンガスをフロー
 - 下流のガス分析を実施
- ・ T-VOC ガスの分解について
 - あらかじめ T-VOC ガスを吸着させる
 - 一定の速度で触媒加熱温度を上昇
 - 下流のガス分析を実施

<結果>



図Ⅲ-2-1-1-12. LSBS 触媒温度に対する LSBS 触媒 に通じた下流のガス成分分析 (左) 各無機ガスとプロパンを通じた場合、(右) 予め基準 T-VOC ガスを吸着して実施した場合

本結果より以下のことが分かった。

- ・一酸化炭素及び水素は 200°C以下で分解する。
- ・“基準 T-VOC ガス”は 250°C以上で分解し始める。
- ・よって、触媒温度を 200-250°Cにすることで無機ガスのみを分解可能。

これにより、一酸化炭素等の可燃性無機ガスは、素子の upstream に設置することで、測定対象の VOC ガスの成分に影響を及ぼすことなく除去が可能であり、仮にこれら無機ガスが素子に影響を及ぼすとしても、問題がないことが確認できた。

アルデヒドセンサ素子の開発目標達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）とする。温度・湿度等の変動、無機ガス暴露、高濃度ガス暴露に対する信頼性を確保する。</p>	<p>平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。ホルムアルデヒド素子については、湿度雰囲気での応答を確認した。環境温度は、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さくセンサ素子に影響を与えない程度であることを確認した（Ⅲ-2-1-4項を参照のこと）。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に圧力は大きな影響を与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は、1000 ppm の暴露によっても素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響を与えない。オゾン暴露は、ホルムアルデヒド素子は目標を達成した。なお、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみの除去によりで素子が暴露されることを回避する方法があり、一層、実用上問題ない。一酸化炭素は、素子抵抗値の変化は見られないことより、原理的に影響を与えないが、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した。</p>	<p>達成</p>

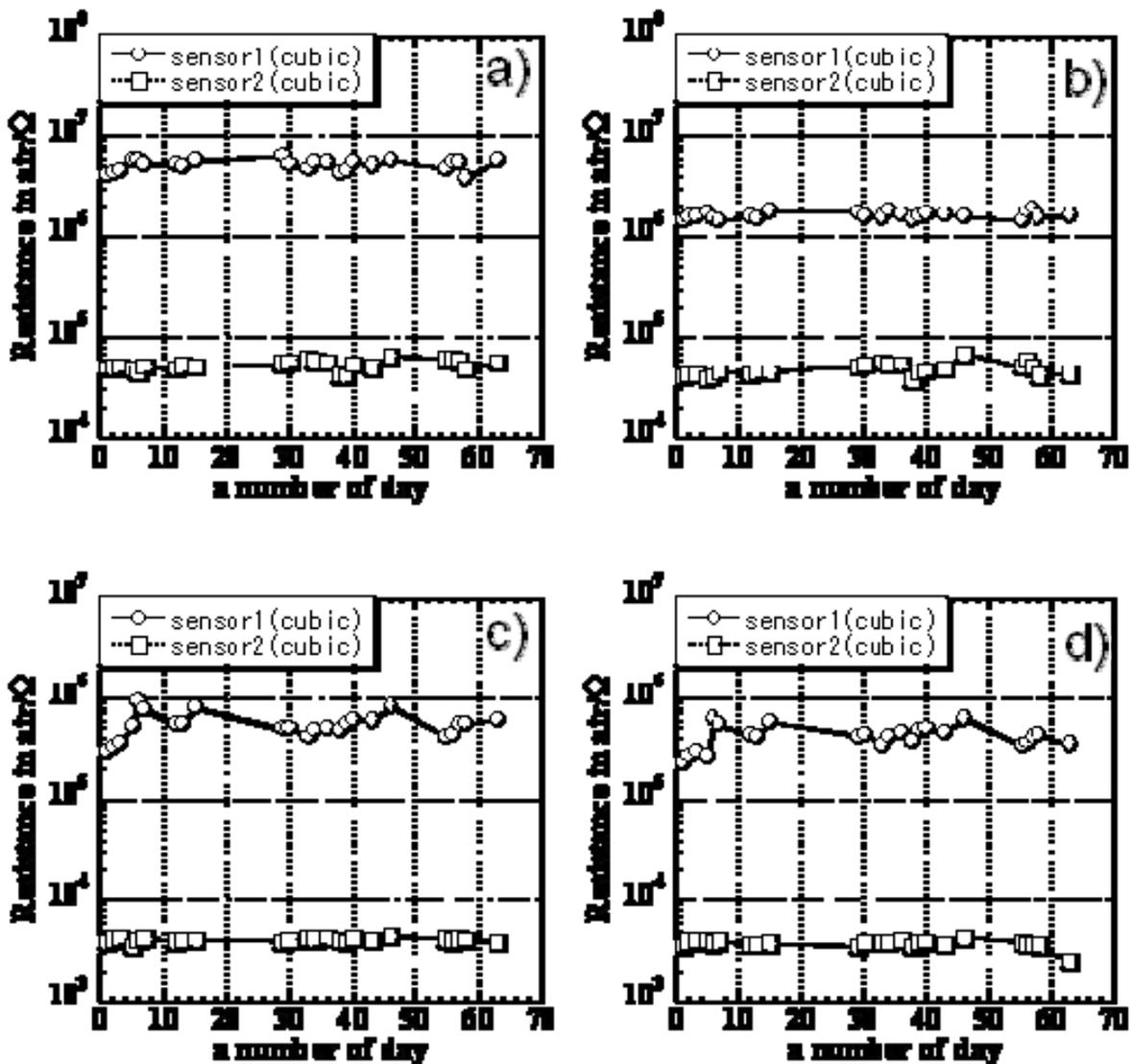
2. 1. 2 センサ素子の研究開発 (2) 芳香族センサ素子の開発

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。芳香族用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した(Ⅲ-2-1-4項を参照のこと)。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は暴露によっても原理的に素子抵抗値の変化は見られず影響は与えない。オゾンについては、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して小さく、原理的に影響は与えない。また、オゾンスクラバーで素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上問題ない。一酸化炭素は、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して無視できるほど小さく、原理的に影響は与えない。また、可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した(Ⅲ-2-1-1項を参照のこと)。

・ドリフト対策(感度安定性)

芳香族用の酸化タングステン系素子は抵抗変化型であるため、長期動作において抵抗値のドリフトがある場合、検知濃度の誤差となる。従って、素子の長期動作におけるドリフト特性を評価すると共に、もしドリフトが生じる場合は、これを低減するための方策が必要となる。

そこで、新しい形状の酸化タングステン粒子を合成し、そのドリフト特性を評価した。従来使用していた酸化タングステン粒子はディスク状の形状をしていたが(以後ディスク粒子)、新たに合成した粒子はサイコロ状の粒子である(以後キューボイド粒子)。図Ⅲ-2-1-2-1にキューボイド WO_3 センサの400℃及び450℃における空气中及び0.2 ppmキシレン中の抵抗値の2か月安定性を示す。2個のセンサを作製したが、センサ2の方は安定性が高く、空气中でも0.2 ppmキシレン中でも2か月たっても抵抗値はほとんど変化しなかった。特に400℃での安定性は高く、2か月間ほぼ一定値を示した。また、ディスク状 WO_3 センサより空气中での安定性に優れていた。以上のようにキューボイド WO_3 粒子はディスク状粒子に比べてセンサ応答は約半分ではあるもの、ドリフトが少なく優れた安定性を有することがわかった。



図III-2-1-2-1 キューボイド W₀₃ センサの 2 か月長期安定性

a) 400°C 空気中 b) 450°C 空気中

c) 400°C 0.2 ppm キシレン中 d) 450°C 0.2 ppm キシレン中

・湿度対策

VOC センサに対する妨害因子の一つとして湿度が挙げられる。そこでまず芳香族用センサ素子の応答に対する湿度の影響を調査した。貴金属を添加していない酸化タンゲステン素子をもいいて、相対湿度を 25, 50, 75% (20° C 換算) と変化させた時のトルエンに対する応答値の影響を調べた。トルエン濃度は、空気→0.035ppm→空気→0.07ppm→空気→0.035ppm→空気の順で変化させた。湿度を増加するにつれて、応答値の減少が見られた。トルエン濃度 0.07 ppm は指針値濃度、0.035 ppm はその 1/2 である。これらに対するの感度が交錯する範囲で感度が変動した。従って湿度変動により、指針値濃度より低いか高いかが判断できなくなる恐れがある。これらの解決策として、高湿度雰囲気下でエージングを行うことで、粒子表面の水酸基の付与と粒子のネックの変化を加速し、湿度の影響を受けにくい素子が得られる可能性が考えられるため、これを実施した。具体的には貴金属

を添加していない WO_3 素子を環状炉に設置し、室温のバブラーに通じた合成 Air (RH90%以上) 20 mL/min を常に流し、400-450° C で約 2 週間加熱した。センサ特性評価は以下のとおり実施した。

<試料>

- ・センサ素子： WO_3
- ・基板：浮島を有する MEMS 基板(175-2B)
- ・ステムに VOC フリー接着剤で MEMS 基板を固定、ワイヤボンダで配線

<エージング及びセンサ特性評価条件>

1. エージング (1 回目)

- ・環状炉に素子を設置、環状炉は室温のバブラーに通じた合成 Air (RH90%以上) 250 mL/min を常に流した。環状炉は結露を防ぐために常に 40 °C とした。
- ・基板上の 2 つの素子のうち、1 つは 3.10 V (400°C)、もう 1 つは 3.45 V (450°C) とした。
- ・2 週間加熱した。

2. センサ特性評価 (1 回目)

装置：センサ特性評価装置、外部加熱式、チラーで温度制御可能なバブラーを装備

キャリア：バブラーに通じた合成 Air (湿度はバブラーの温度を制御し、25, 50, 75%(20° C 換算)となるようにした)

VOC ガス：トルエン (0.07, 0.035 ppm)

プログラム：

- ① 30 分で 450°C まで昇温、キャリアのみ 200 mL/min
- ② 10 分 450°C で保持、キャリアのみ 200 mL/min
- ③ 60 分で 400°C に落とす、キャリアのみ 200 mL/min
- ④ 400°C で保持、0.07 ppm, 7 min ・ 0 ppm, 10 min ・ 0.035 ppm, 7 min ・ 0 ppm, 10 min ・ 0.07 ppm, 7 min ・ 0 ppm, 10 min、全流量 200 mL/min

3. エージング (2 回目)

- ・基板上の 2 つの素子のうち、エージング 1 回目で 3.10 V (400°C) にした素子は 3.45 V (450°C)、エージング 1 回目で 3.45 V (450°C) にした素子は 3.82 V (500°C になるものと予想) とした。
- ・それ以外の条件はエージング 1 回目と同じ

4. センサ特性評価 (2 回目)

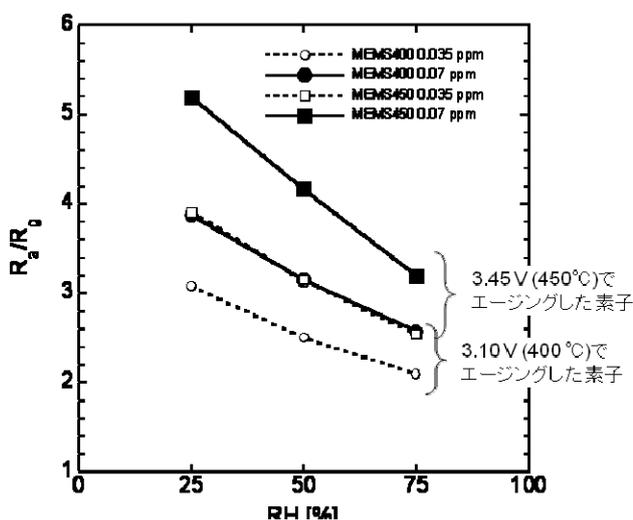
- ・センサ特性評価 1 回目と同条件

<結果>

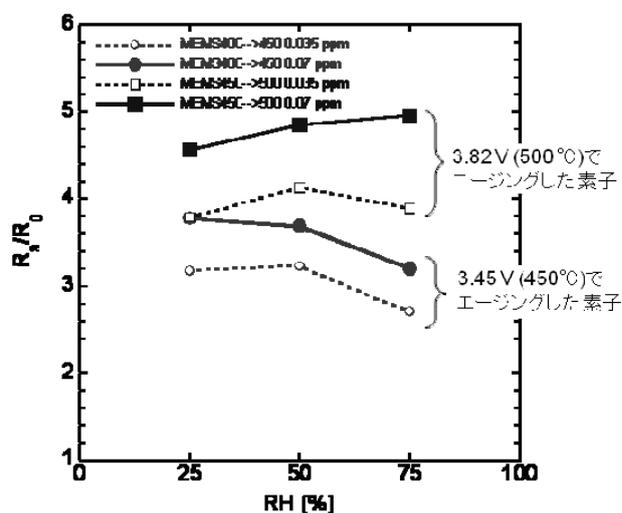
図Ⅲ-2-1-2-2 にエージング 1 回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性を示す。図のとおり、ヒータを 3.10 V (400°C) でエージングを行った素子だけでなく、3.45 V (450°C) でエージングを行った素子も、湿度が増加するにしがたいトルエンに対する応答値が減少した。その結果トルエン指針値濃度(0.07 ppm)とその 1/2 (0.035 ppm)に対する応答値が交錯した。このことから、湿度雰囲気下でヒータを 3.45 V (450°C) でエージングを行った場合でも、エージングは充分でなかったことが考えられる。Pt ヒータによる到達温度はキャリアガスをフローした場合、ガスによる冷

却効果のため所定の温度に到達していなかったことが、エージング効果が顕著に現れなかった原因であると考えられる。

そこで次にそれぞれの素子とも、エージング温度を 50℃上がるように電圧値を調整してエージングを2週間行った。エージング後の素子抵抗値はそれぞれの素子とも、エージング1回目のときより、ヒータ温度を 50℃ 上げた2回目の方が高くなった。図III-2-1-2-3 にエージング2回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性を示す。3.82 V (500℃)でエージングを行った素子は、湿度 25~75%の範囲ではトルエン指針値濃度 (0.07 ppm) とその 1/2 (0.035 ppm) に対する応答値が交錯しなくなった。3.45 V (450℃)でエージングを行った素子は、湿度 25~50%の範囲では交錯しなくなったが、湿度 75%まで含めると交錯した。以上のことから、動作温度よりも十分に高い温度での湿度雰囲気下エージングが湿度の影響を低減させることに有効であることが確認できた。



図III-2-1-2-2 エージング1回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性



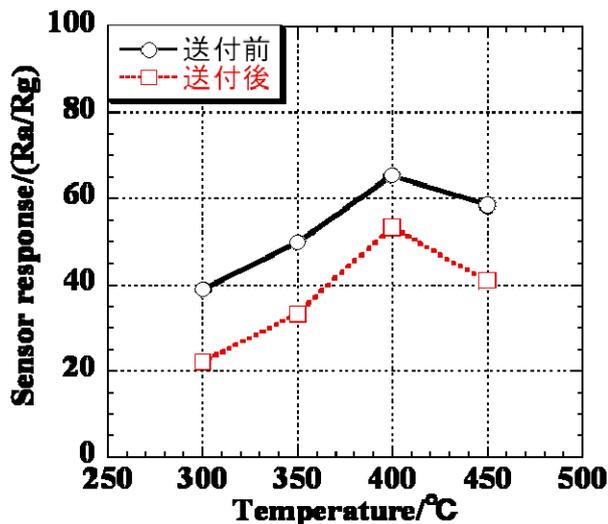
図III-2-1-2-3 エージング2回目後に測定したトルエン 0.035ppm 及び 0.07ppm に対する応答値の湿度依存性

・ 高濃度ガス暴露

<実験方法>

- ・ 暴露ガス：「基準 T-VOC ガス」
- ・ ガス濃度：1000 mg/m³
- ・ ベースガス：室内空気
- ・ 温度：室温
- ・ ガスマス分析より1週間放置後のチャンバー内濃度はおよそ2割程度減少。
- ・ 一週間毎にガスを入れ替え1か月間暴露
- ・ 暴露前後のトルエン 1ppm に対する応答測定

<結果>



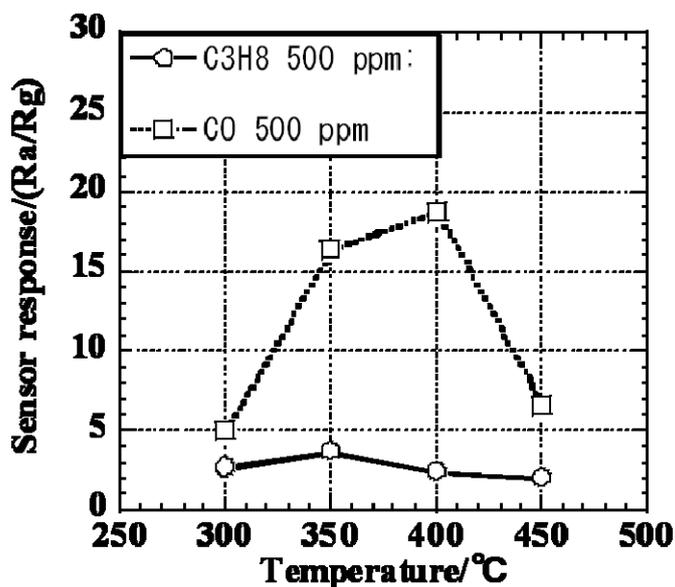
図III-2-1-2-4 疑似 T-VOC 暴露前後の応答値

応答値の低下が見られたが、動作温度の 400°C では応答値の低下は 20% 以下であり、目標を達成していることが確認された。

・無機ガスの影響

*一酸化炭素

以下の図は、一酸化炭素 500 ppm に対する応答を示したものである。



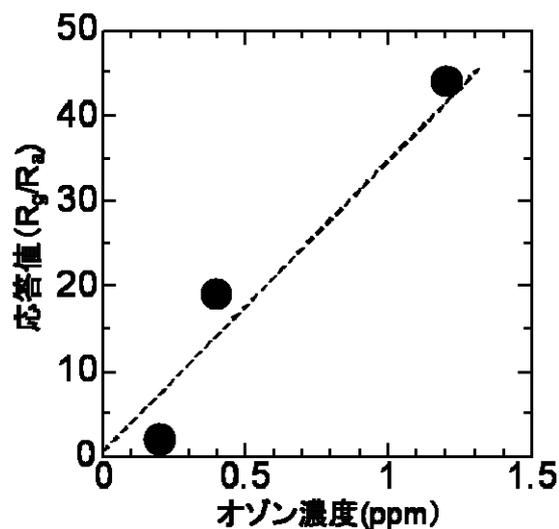
図III-2-1-2-5 CO 500 ppm におけるセンサ応答と温度の関係

- 動作温度 400°C では、トルエン 1 ppm に対して応答値が 60 以上程度に対し、一酸化炭素は 500 ppm という高濃度においても応答値は 18 程度である。

- ・ すなわち、一酸化炭素は、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して無視できるほど小さいことから、原理的に影響は与えないものと考えられる。
- ・ また、無機可燃性ガスは分解し VOC ガスは通過させる触媒を見いだしており、これを素子に対して流路の上流に用いることで暴露をを避けることが可能である（Ⅲ-2-1-1項を参照のこと）。

*オゾン

以下の図は、動作温度 400℃におけるオゾンに対する応答を示したものである。



図Ⅲ-2-1-2-6 オゾンにおけるセンサ応答

- ・ オゾンの作業安全基準は 0.1 ppm であり、この濃度では応答値は 4 程度である。
- ・ なお、オゾンスクラバーを用いてオゾンのみを除く手法があり、これを素子に対して流路の上流に用いることで素子がオゾンに暴露されることを回避できるため、実用上問題ない。

芳香族センサ素子の開発目標達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）とする。温度・湿度等の変動、無機ガス暴露、高濃度ガス暴露に対する信頼性を確保する。</p>	<p>平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。芳香族用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した（Ⅲ-2-1-4項を参照のこと）。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。対比毒性について、二酸化炭素暴露は暴露によっても原理的に素子抵抗値の変化は見られず影響は与えない。オゾンについては、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して小さく、原理的に影響は与えない。また、オゾンスクラバーで素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上問題ない。一酸化炭素は、それに対する応答自体が芳香族に対する応答に対して無視できるほど小さく、原理的に影響は与えない。また、可燃性ガスを分解しVOCガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した（Ⅲ-2-1-1項を参照のこと）。</p>	<p>達成</p>

2. 1. 3 センサ素子の研究開発 (3) T-VOC センサ素子の開発

平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。T-VOC 用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した(Ⅲ-2-1-4項を参照のこと)。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。オゾンに対する対被毒性については、T-VOC 用は一時的に感度上昇が見られる傾向にあるが、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみの除去により素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上は問題ない。また、一酸化炭素や水素については、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した(Ⅲ-2-1-1項を参照のこと)。

・長期安定性(感度安定性)

<素子>

3 元系(Pt, Pd, Au/SnO₂)

*400℃, 2 週間含湿度エージングを行った後に実施

<実験方法>

装置: センサ特性評価装置、外部加熱式、チラーで温度制御可能なバブラーを装備

キャリア: バブラーに通じて湿度を含ませた合成 Air (湿度はチラー温度で制御)

VOC ガス: 基準 T-VOC ガス

プログラム: ① 30 分で 400℃まで昇温、キャリアのみ 10 mL/min

② 10 分 400℃で保持、キャリアのみ 10 mL/min

③ 80 分で 300℃に落とす、キャリアのみ 10 mL/min

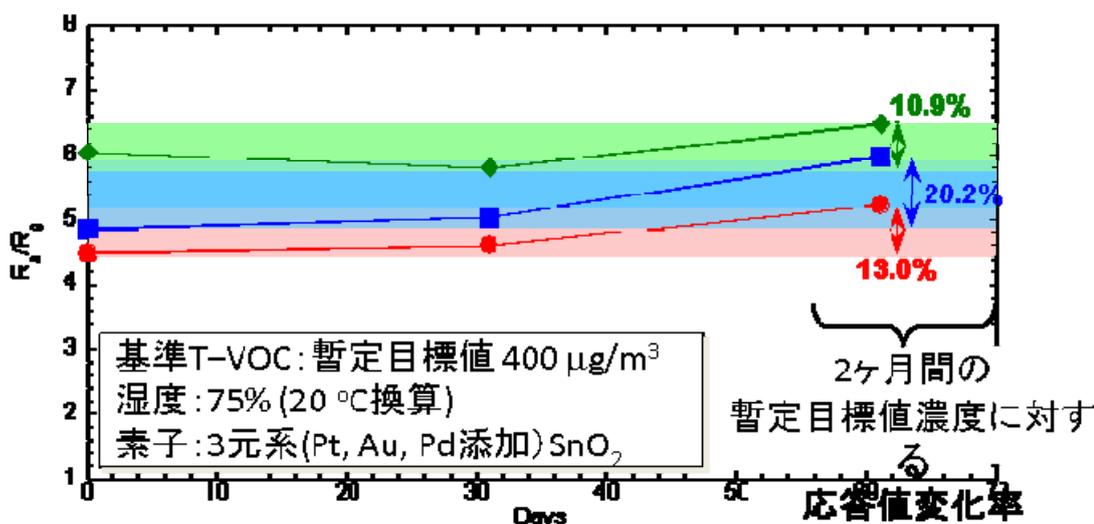
④ 300℃で保持、 T-VOC 濃度 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min

⑤ 300℃で保持、 T-VOC 濃度 0 → 200 → 400 → 600 → 800 → 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min、2 回繰り返す。2 回目を正式な結果とする。

測定日: 湿度 75% (20° C 換算)

<結果>

図Ⅲ-2-1-3-1 に 2 か月間の相対湿度 75%における基準 T-VOC ガス 400μg/m³に対する応答値の変化を示す。3 試料共に、応答値の変化は 25%以下であり十分な長期安定性を確認することができた。



図Ⅲ-2-1-3-1 2 か月間の相対湿度 75%における基準 T-VOC ガス 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対する応答値の変化

・湿度対策

T-VOC センサの評価をする場合、実際の室内の状況に似た VOC の状態でどのような応答性を示すかが重要である。ここでは 17 種類の代表的な VOC を混合した基準 T-VOC ガスを用い、前述の個別 VOC と同様に、耐湿評価を行った。

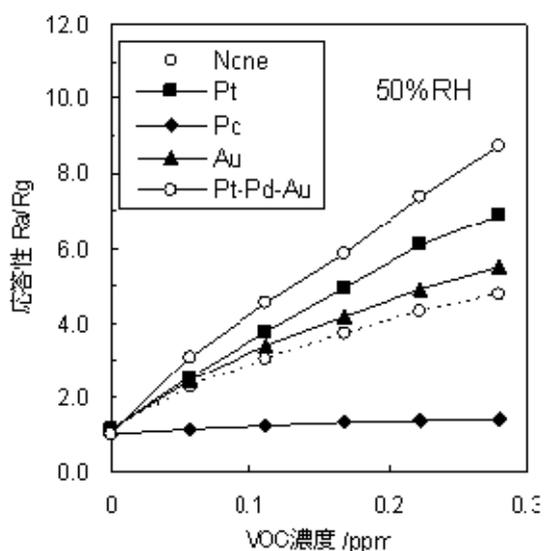
図Ⅲ-2-1-3-2～図Ⅲ-2-1-3-5 は貴金属を添加した (1～3 元系) SnO_2 センサの応答性の基準 T-VOC ガス濃度依存性である。図Ⅲ-2-1-3-2 は、湿度 50%RH における無添加及び貴金属 1 種類を添加 (1 元系) したセンサと 3 種類同時添加 (3 元系) したセンサの結果を示し、図Ⅲ-2-1-3-3 には、同様に湿度 50%RH における無添加及び貴金属 2 種類を添加 (2 元系) したセンサの結果を示す。また、図Ⅲ-2-1-3-4 には、湿度 75%RH における無添加及び 1 元系センサと 3 元系センサの結果を示し、図Ⅲ-2-1-3-5 には、湿度 75%RH における無添加及び 2 元系センサと 3 元系センサの結果を示す。いずれのセンサにおいても 0.056ppm でもセンサ応答を示し、濃度の上昇とともに応答値は大きくなった。これらの図のように、Pt-Pd-Au の 3 元同時添加したセンサが傾きがもっとも大きく、良い応答性を示した。これにより、先に示したトルエン、ヘプタン、トリクロロエチレン、アセトアルデヒド、酢酸エチル、エタノール、リモネンといったガスの以外の VOC ガスを含む基準 T-VOC ガスにおいても、貴金属添加が応答性の向上に有効であることがわかる。ガス濃度 0.112ppm のときは 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に相当する。厚生労働省の定める室内環境指針の暫定値は 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、これらのセンサを用いて、指針値の濃度を検出することが可能であることを示している。

図Ⅲ-2-1-3-6 は、1 元系センサと 3 元系センサの湿度による空気中の抵抗値変化を示す。相対湿度が 25%のときの抵抗値を基準として規格化した図である。Pd 添加 SnO_2 厚膜以外の試料は湿度の上昇に伴って抵抗値が低下した。通常、 SnO_2 厚膜のセンサは、空気中では表面に負電荷吸着した酸素のために伝導電子の数が減少し、高抵抗であるが、湿度環境下

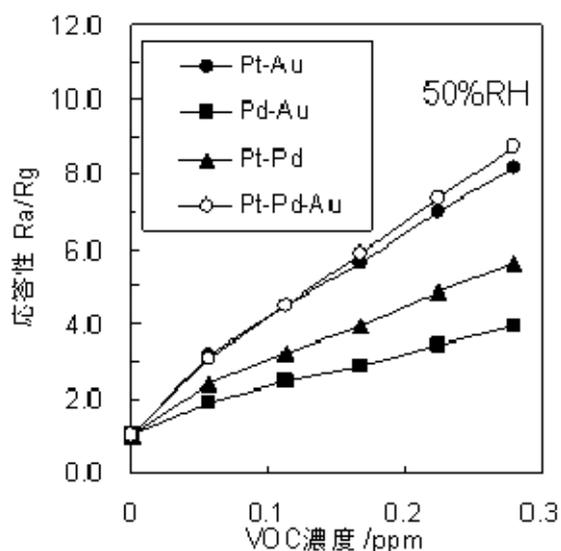
では水酸基が吸着することで負電荷吸着する酸素が減少し、空気中であっても抵抗値が減少する。空気中での抵抗値の低下により、ガス存在下での抵抗変化量が小さくなってしまいうため、高湿度環境では応答性が低下する。しかしながら、Pd 添加した SnO₂ では、高湿度環境において抵抗値が上昇した。トルエン、エタノールに対する応答性の湿度依存性では、どちらも Pd が添加されたものは低湿度よりも高湿度の方が応答性が良いことが観察されている。これらの結果から、Pd が耐湿性の向上に寄与していることが予想される。

図Ⅲ-2-1-3-7 は、1 元系センサと 3 元系センサの基準 T-VOC ガスに対する応答性の湿度依存性を示したものである。無添加、Au、Pt は湿度に対して応答性が大きく低下している一方で Pd のみ湿度に対して応答性がほぼ変わらない。しかしながら、応答性は他の試料と比べて劣っている。Pt-Pd-Au では感度が向上しているだけでなく、湿度に対する応答性も比較的安定している。同様に 2 元系センサと 3 元系センサの基準 T-VOC ガスに対する応答性の湿度依存性を見ると、Pd 添加した素子は湿度の影響が少なくなっていることが観察される。

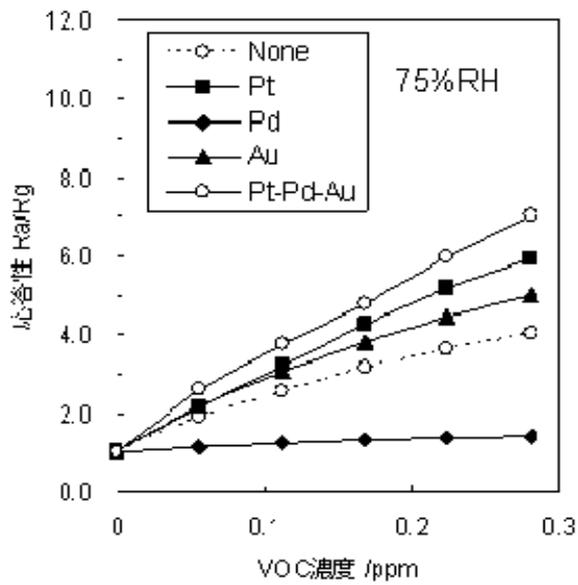
以上の結果から、基準 T-VOC ガスの感度向上と湿度に対する安定性向上について Pt-Pd-Au 添加がよい。また、湿度に対する安定性については Pd がキーとなっていることが予想される。



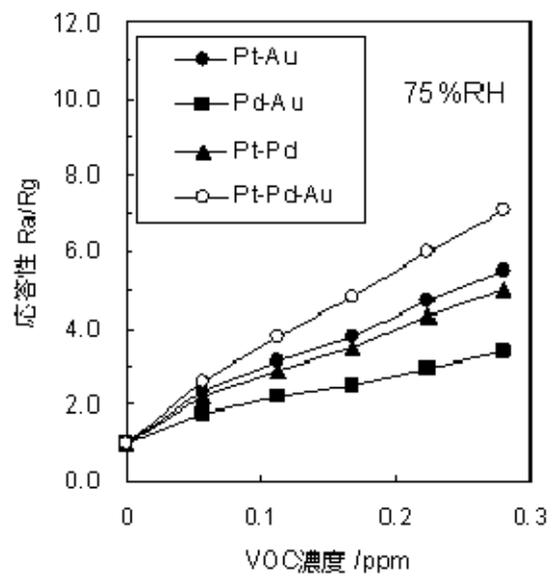
図Ⅲ-2-1-3-2 1 元系センサの T-VOC 応答性 (50%RH)



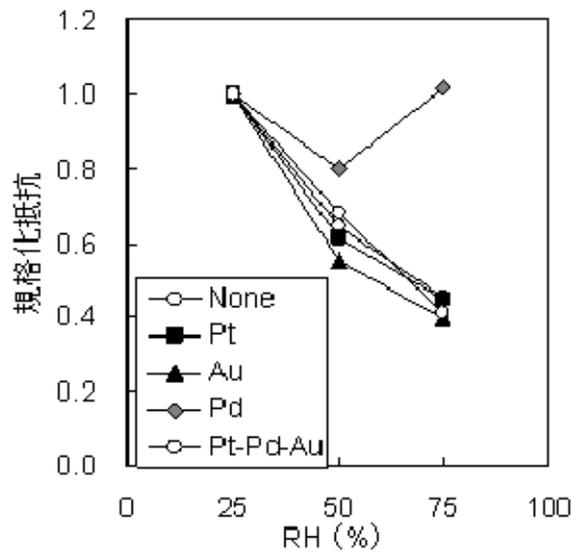
図Ⅲ-2-1-3-3 2 元系センサの T-VOC 応答性 (50%RH)



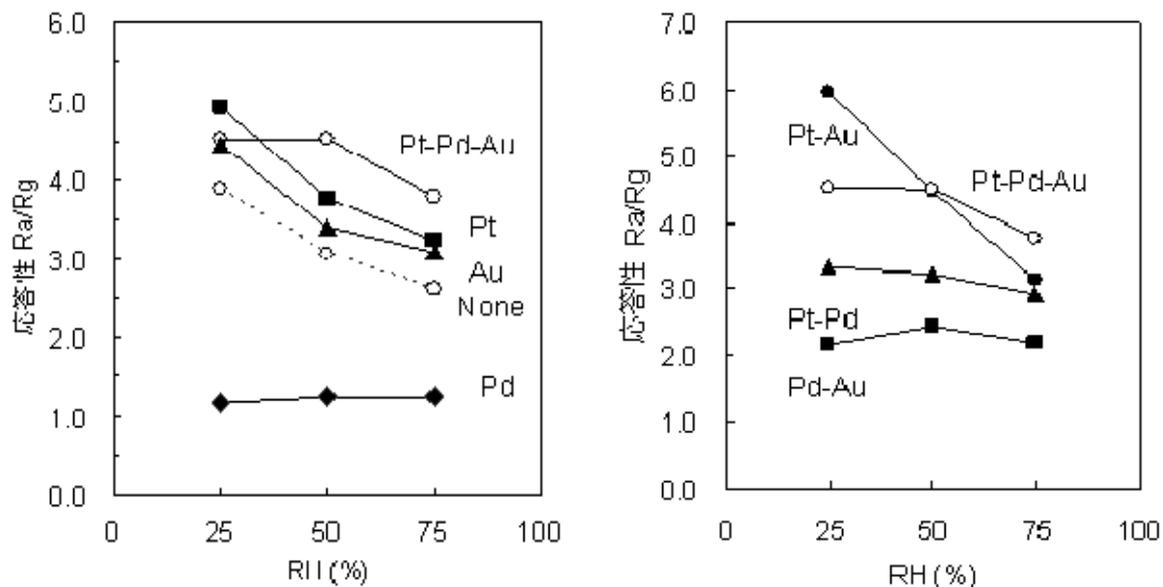
図III-2-1-3-4 1 元系センサの基準 T-VOC ガス応答性 (75%RH)



図III-2-1-3-5 2 元系センサの基準 T-VOC ガス応答性 (75%RH)



図III-2-1-3-6 1 元系センサの湿度による空気中の抵抗値変化 (動作温度 250°C)



図Ⅲ-2-1-3-7 1 元系センサ（左図）と 2 元系センサ（右図）の基準 T-VOC ガスに対する応答性の湿度依存性（動作温度 300℃）

上記したように添加する貴金属種によって、湿度の影響を抑制できることが分かった。特に Pd を添加することが有効であるが、応答感度を高めた 3 元系では 75%RH において応答値が低下する傾向がある。そこで、これらの解決策として、高湿度雰囲気下でのエージングを試みた。粒子表面の水酸基の付与と粒子のネックの変化を加速し、湿度の影響を受けにくい素子が得られる可能性が考えられる。

<試料>

- (1) T-53-9 Pt 系 (Pt/SnO₂) エージングを実施
- (2) T-49-3 Pt 系 (Pt/SnO₂) エージングを実施
- (3) 3-4 3 元系 (Pt, Pd, Au/SnO₂) エージングを実施
- (4) 3-5 3 元系 (Pt, Pd, Au/SnO₂) エージングを実施
- (5) 3-7 3 元系 (Pt, Pd, Au/SnO₂) エージングせず

<実験方法>

・エージング

環状炉に素子を設置し、室温のバブラーに通じた合成 Air (RH90%以上) 250 mL/min を常に流し、400℃で約 2 週間加熱した。

・センサ特性評価

装置：センサ特性評価装置、外部加熱式、チラーで温度制御可能なバブラーを装備

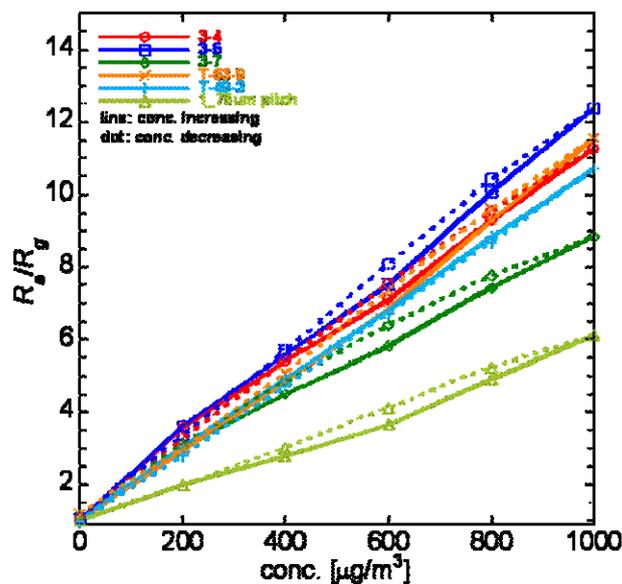
キャリア：バブラーに通じた合成 Air (湿度はバブラーの温度を制御し、25, 50, 75(20℃換算)となるようにした)

VOC ガス：基準 T-VOC ガス

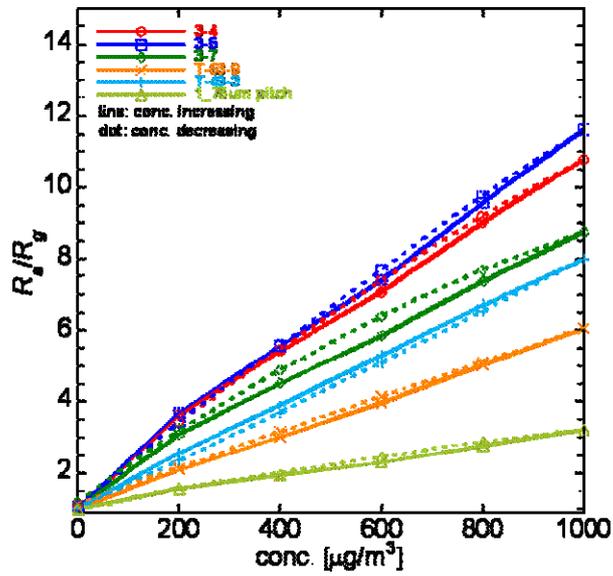
- プログラム： ① 30 分で 400℃まで昇温、キャリアのみ 10 mL/min
 ② 10 分 400℃で保持、キャリアのみ 10 mL/min

- ③ 80 分で 300 °C に落とす、キャリアのみ 10 mL/min
- ④ 300 °C で保持、T-VOC 濃度 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min
- ⑤ 300 °C で保持、T-VOC 濃度 0 → 200 → 400 → 600 → 800 → 1000 → 800 → 600 → 400 → 200 → 0 [μg/m³]、各濃度 20 分ずつ、全流量 200 mL/min、2 回繰り返す。2 回目を正式な結果とする。

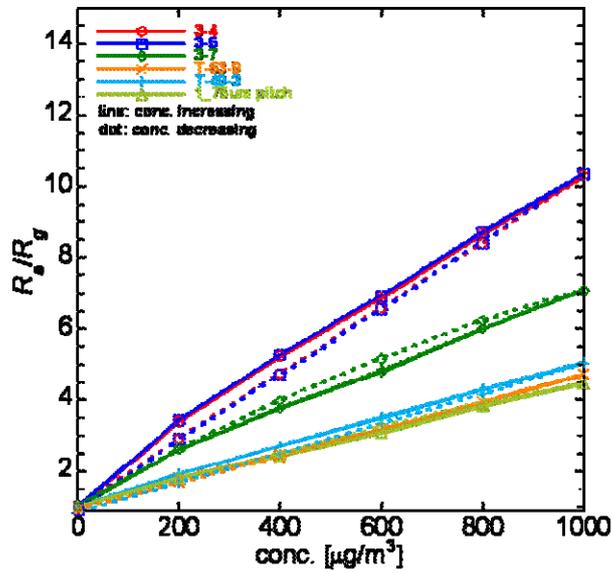
図Ⅲ-2-1-3-8、図Ⅲ-2-1-3-9、図Ⅲ-2-1-3-10 にそれぞれ湿度 25, 50, 75%の時の基準 T-VOC 濃度と応答値との関係を示す。濃度増加時の応答値を実線で、濃度減少時の応答値を波線で示す。また、これらのデータから得られる、暫定目標値濃度(400 μg/m³)にに対する応答値の湿度依存性を図Ⅲ-2-1-3-11 に示す。Pt 系 (T-53-9, T-49-3) は、含湿度エージングを行っても湿度の変化に対する応答値の変動が見られた。一方 3 元系(3-4, 3-5, 3-7)では、高湿度下エージングを行わない場合でも湿度の変化に対する応答値の変動が小さいが、高湿度下エージングを行うことで、より湿度に対する感度の変動を抑えることができた(3-4, 3-5)。3 元系での高湿度下エージングの効果をより明確にするために、高湿度下エージングを行った試料と行ってない試料の各湿度における各基準 T-VOC ガス濃度に対する応答値を図Ⅲ-2-1-3-12 に比較して示す。エージングを行ったことで、0～1000 μg/m³ の範囲は応答値の交錯が殆ど見られなくなった。3 元系の試料は元々湿度の変化に対して応答値の変動が小さいものと考えられる。さらに高湿度雰囲気でのエージングで安定性が向上したため、小型プロトタイプ機の素子として有望な試料である。



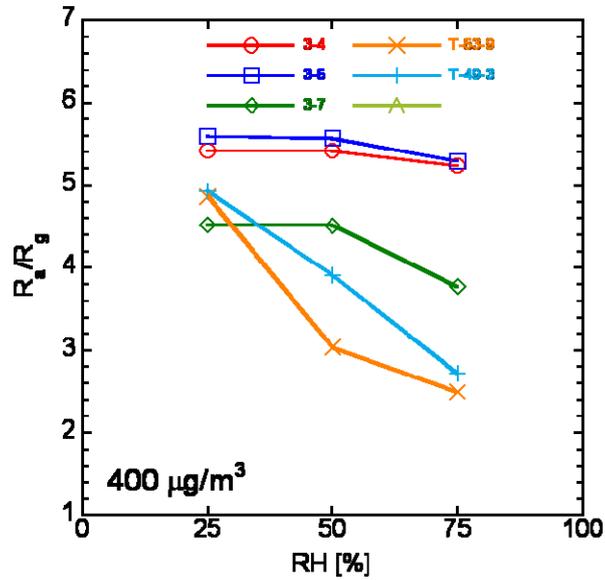
図Ⅲ-2-1-3-8 湿度 25%のときの基準 T-VOC ガスに対する応答値



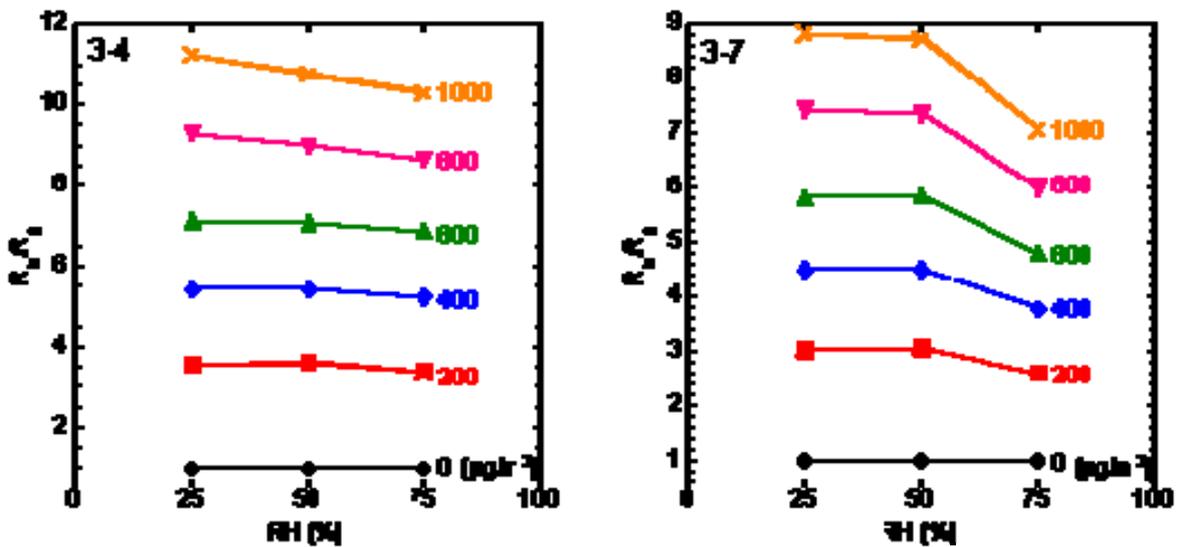
図Ⅲ-2-1-3-9 湿度 50%のときの基準 T-VOC ガスに対する応答値



図Ⅲ-2-1-3-10 湿度 75%のときの基準 T-VOC ガスに対する応答値



図Ⅲ-2-1-3-11 暫定目標値濃度(400 µg/m³)にに対する応答値の湿度依存性



図Ⅲ-2-1-3-12 各基準 T-VOC 濃度に対する応答値の湿度依存性。
(上) 高湿度下エージング有り、(下) 高湿度下エージング無し

・無機ガスの影響

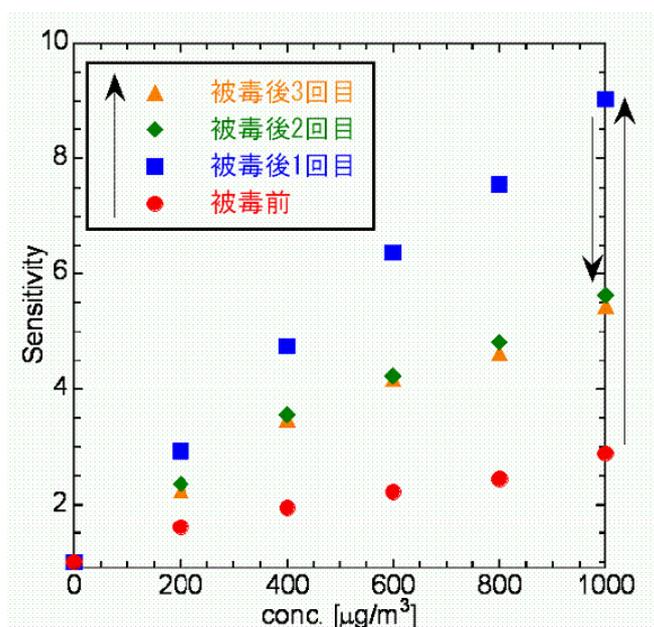
<実験条件>

- ・動作温度にて O_3 (0.2~1.2 ppm) に暴露
- ・暴露前後の検知対象ガスに対する応答を測定。疑似 T-VOC ガスを階段式 ($0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 200 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 400 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 600 \mu\text{g}/\text{m}^3 \dots$) で濃度を変動させて測定した。

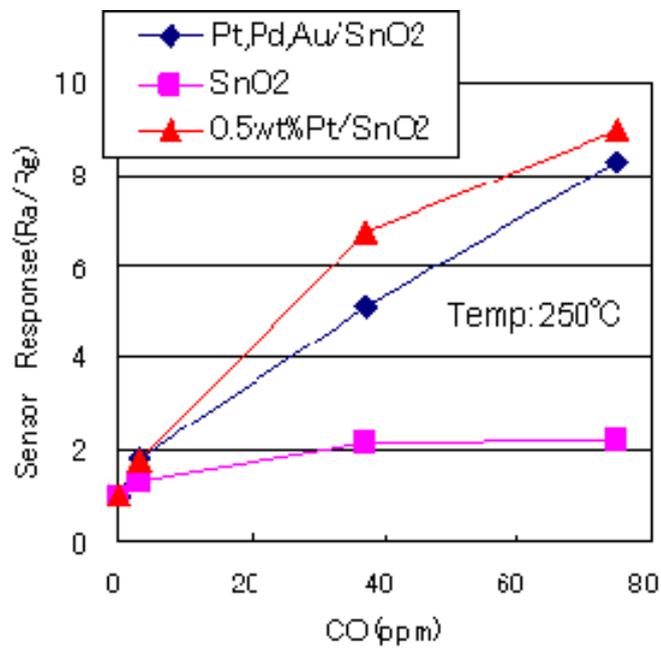
<結果>

図Ⅲ-2-1-3-13 に O_3 被毒前後の疑似 T-VOC に対する Pt/SnO₂ 系素子の応答値を示す。 O_3 に暴露させることで感度は増加した。 O_3 は酸化性のガスであることから、SnO₂ 素子の表面改質やクリーニング効果があったものと考えられる。 O_3 に暴露後、同じ測定を3度おこなったところ、回数を重ねる毎に感度は減少した。ただし、被毒前の感度までは低下していない。よって、酸化性のガスに曝すことによる感度上昇が一時的なものでなければ、敢えて曝すことで素子自体の感度増加の手法となりうるということが考えられる。なお、オゾンに対する影響は存在するが、素子に対して流路の上流に O_3 を除くオゾンスクラバーを用いてオゾンのみを除く手法があり、素子がオゾンに暴露されることを回避できるため、実用上問題ない。

図Ⅲ-2-1-3-14 は妨害ガスである一酸化炭素 CO に対する TVOC センサの応答性である。図のように、CO ガスに対してもある程度応答することがわかる。しかし CO に対しては、無機可燃性ガスは分解し VOC ガスは通過させる触媒を見いだしており、これを素子に対して流路の上流に用いることで暴露を避けることが可能である（Ⅲ-2-1-1 項を参照のこと）。



図Ⅲ-2-1-3-13 O_3 被毒前後の疑似 T-VOC に対する Pt/SnO₂ 系素子の応答値



図Ⅲ-2-1-3-14 TVOC センサの CO ガス応答性

T-VOC センサ素子の開発目標達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>安定性・信頼性：ドリフト・ヒステリシスを抑制する基本技術を確立し、指針値濃度に対する感度変化を25%以内（2か月以上）とする。温度・湿度等の変動、無機ガス暴露、高濃度ガス暴露に対する信頼性を確保する。</p>	<p>平成20年度に新たに加わった環境変動に対する安定性の項目では、最もセンサ応答に対して影響があり、実用上も重要であると考えられる湿度に対する安定性を最優先課題として取り組んだ。T-VOC 用素子では、湿度変動に対して目標を達成した。環境温度については、デバイスの研究において基板温度の変動が環境温度の変動に対して小さく、素子の応答値の大きさに影響を与えない程度であることを確認した（Ⅲ-2-1-4項を参照のこと）。環境圧力変動に対しては詳細な評価に至っていないが、原理的に大きな影響は与えない。感度安定性、高濃度ガス暴露については目標を達成した。オゾンに対する対被毒性については、T-VOC 用は一時的に感度上昇が見られる傾向にあるが、オゾンについてはオゾンスクラバーによるオゾンのみ除去により素子が暴露されることを回避する方法があり、実用上は問題ない。また、一酸化炭素や水素については、可燃性ガスを分解し VOC ガスを通過させる触媒を見いだしており、これを用いることで暴露を避けることが可能であることを確認した（Ⅲ-2-1-1項を参照のこと）。</p>	<p>達成</p>

2. 1. 4 (1) デバイス化の研究開発 (1)

平成20年度目標である小型プロトタイプの作製とフィールドテストについては、3種類の素子すべて目標を達成した。

・小型プロトタイプの仕様

小型プロトタイプは、平成19年度までに芳香族用素子専用の試作器を開発しており(詳細はⅢ-2-1-46 頁以降を参照のこと)、これに基づいて、新たに3種類の素子に対応した小型プロトタイプを作製した。各種センサのフィールド試験のために、小型プロトタイプを各種2台、合計6台作製した(図Ⅲ-2-1-4-1)。



図Ⅲ-2-1-4-1. 小型プロトタイプ各種

◎初期の基本性能は以下のとおり。

- ・活性炭フィルタによるゼロガスの作製
- ・フラッシング機構(最大2 min)
- ・マニュアルでヒータ電圧調整(0.6~3.5 V)
- ・マイクロエアポンプによる自動吸引(約 500 ml/min)、目盛り付きのアナログ調節で可変可
- ・測定可能抵抗レンジ幅: 0.1~10 M Ω (最大 50 M Ω に変更可)
- ・本体表示は抵抗値を変換したレベル値(0~2000)
- ・検知器本体に蓄積(最大 8188 点のデータ記録、測定間隔は最大 60 s、5.69 日分に相当)したデータを測定後に PC に取り込み、PC にて抵抗値に変換可
- ・検知器本体での記録とは独立して、測定中に PC でリアルタイムに抵抗値の表示が可能(記録点数は PC のメモリ容量まで、測定間隔は任意に設定)
- ・3 段階の換気扇制御信号を出力する接点端子が本機と連動

◎初期の小型プロトタイプを使用した結果に基づいて、以下の点を改良した。

- 回路内の一部の抵抗器の変更（以下、“負荷抵抗”と表記）により、測定可能抵抗の上限（以下、“機器 F.S.”と表記）を任意に変更可能とした。“機器 F.S.”の変更可能範囲は、約 40 kΩ～約 50 MΩ。
- 測定可能レンジ幅は常に“機器 F.S.”の 1/10～“機器 F.S.”。（素子の応答値 $S=R_a/R_g$ [R_a =ターゲットガス濃度 0 ときの抵抗値、 R_g =ターゲットガス存在時の抵抗値]とする場合、 R_a を“機器 F.S.”とほぼ同じ値に設定することで S は最大約 10 まで測定可能)
- “機器 F.S.”の設定により、素子抵抗値を読みとる際の電流値も可変となる。詳細は表Ⅲ-2-1-4-1 のとおり。

表Ⅲ-2-1-4-1. 改良型小型プロトタイプの負荷抵抗、機器 F.S.、電流の関係

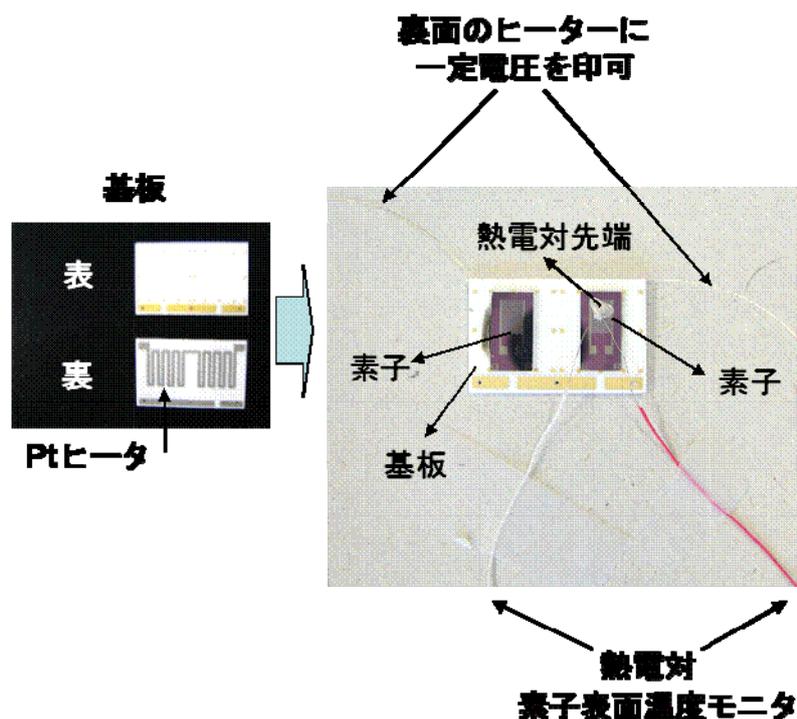
No.	負荷抵抗 Ω	機器F.S. kΩ	電流 μA	最低抵抗値
	RL	RS		kΩ
1	100000	50563	0.10	4856
2	91000	46013	0.11	4419
3	82000	41162	0.12	3982
4	75000	37923	0.13	3408
5	68000	34383	0.15	3090
6	62000	31349	0.16	2817
7	56000	28316	0.18	2544
8	51000	24158	0.20	2317
9	47000	22263	0.21	2136
10	43000	20368	0.23	1954
11	39000	18474	0.26	1772
12	36000	17053	0.28	1636
13	33000	15632	0.30	1499
14	30000	14211	0.33	1363
15	27000	12789	0.37	1227
16	24000	11368	0.42	1090
17	22000	10421	0.45	1000
18	20000	9474	0.50	909
19	18000	8526	0.56	818
20	16000	7579	0.63	727
21	15000	7105	0.67	682
22	13000	6158	0.77	591
23	12000	5684	0.83	545
24	11000	5211	0.91	500
25	10000	4737	1.00	454
26	9100	4311	1.10	413
27	8200	3884	1.22	373
28	7500	3553	1.33	341
29	6800	3221	1.47	309
30	6200	2937	1.61	282
31	5600	2653	1.79	254
32	5100	2416	1.96	232
33	4700	2226	2.13	214
34	4300	2037	2.33	195
35	3900	1847	2.56	177
36	3600	1705	2.78	164
37	3300	1563	3.03	150
38	3000	1421	3.33	136
39	2700	1279	3.70	123
40	2400	1137	4.17	109
41	2200	1042	4.55	100
42	2000	947	5.00	91
43	1800	853	5.56	82
44	1600	758	6.25	73
45	1500	711	6.67	68
46	1300	616	7.69	59
47	1200	568	8.33	55
48	1000	474	10.00	45
49	910	431	10.99	41
50	820	388	12.20	37

No.	負荷抵抗 Ω	機器F.S. kΩ	電流 μA	最低抵抗値
	RL	RS		kΩ
51	750	355	13.33	34
52	680	322	14.71	31
53	620	294	16.13	28
54	560	265	17.86	25
55	510	242	19.61	23
56	470	223	21.28	21
57	430	204	23.26	20
58	390	185	25.64	18
59	360	171	27.78	16
60	330	156	30.30	15
61	300	142	33.33	14
62	270	128	37.04	12
63	240	114	41.67	11
64	220	104	45.45	10
65	200	95	50.00	9
66	180	85	55.56	8
67	160	76	62.50	7
68	150	71	66.67	7
69	130	62	76.92	6
70	120	57	83.33	5
71	110	52	90.91	5
72	100	47	100.00	5
73	91	43	109.89	4
74	82	39	121.95	4

・ ホルムアルデヒド系小型プロトタイプ用素子の作製と評価

＜環境温度変化に対する基板ヒータの温度変化＞

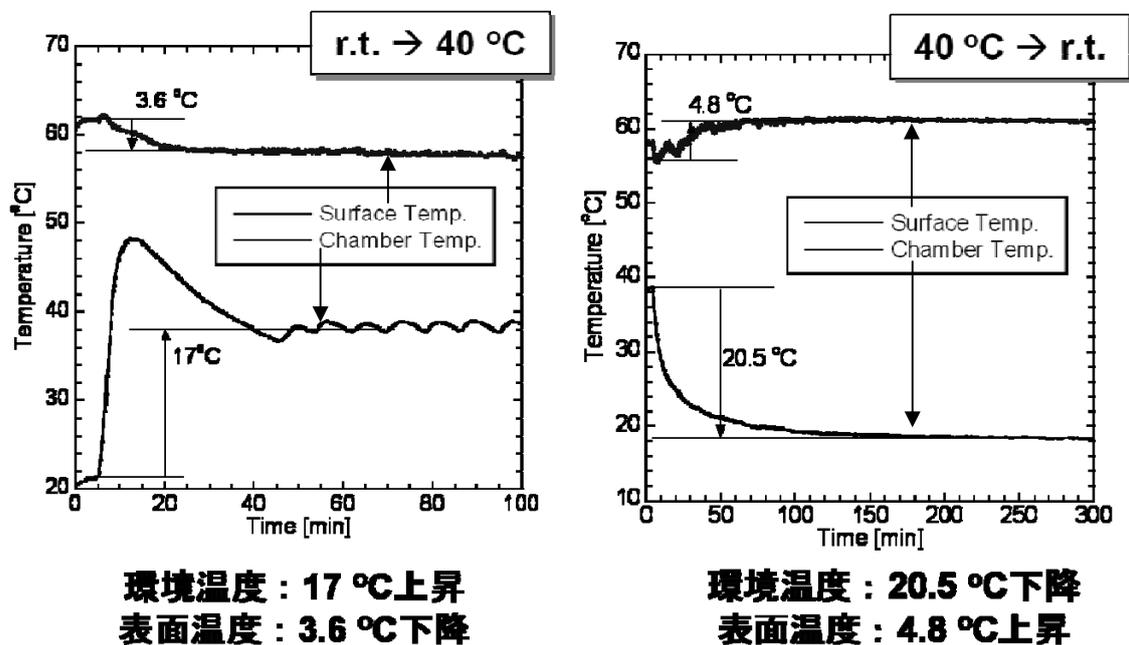
室温の変動に対して素子表面の温度が大きく変動するとセンサ応答に影響を及ぼすが、Pt ヒータであれば温度上昇により抵抗も上昇することで、自動的に消費電力も抑えられる傾向にある為、室温変動による影響は小さいものと予想される。裏面に Pt ヒータを有する基板の表面に熱電対を貼り付け、雰囲気温度を変化させたときの基板表面温度をモニタして確認した。



図Ⅲ-2-1-4-2. モニタ用基板

- ・ 電源 OFF の乾燥機の中に、試料と乾燥機内の温度モニタ用の K 熱電対を設置、2 対の熱電対はデータロガーに接続、裏面の Pt ヒータは電源に接続した。
- ・ 素子表面温度が 60°C となるように Pt ヒータに電流を流し (1.72V)、乾燥機を設定温度 40°C にして電源 ON にした。
- ・ その後、再度表面温度が 60°C となるように Pt ヒータに電流を流す電源を調整し (1.75V)、乾燥機の電源を OFF にした。
- ・ 図Ⅲ-2-1-4-3. に結果を示す。図のとおり室温 $\rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ の場合、雰囲気温度 17°C 上昇に対して表面温度 3.6°C 減少、 $40^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 室温の場合、雰囲気温度 20.5°C 減少に対して表面温度 4.8°C 上昇という結果である。
- ・ 雰囲気温度の変化で Pt 抵抗値が変化するため、供給電力量が自動的に調整され、素子表面温度は一定のレベルで制御されたものと考えられる。

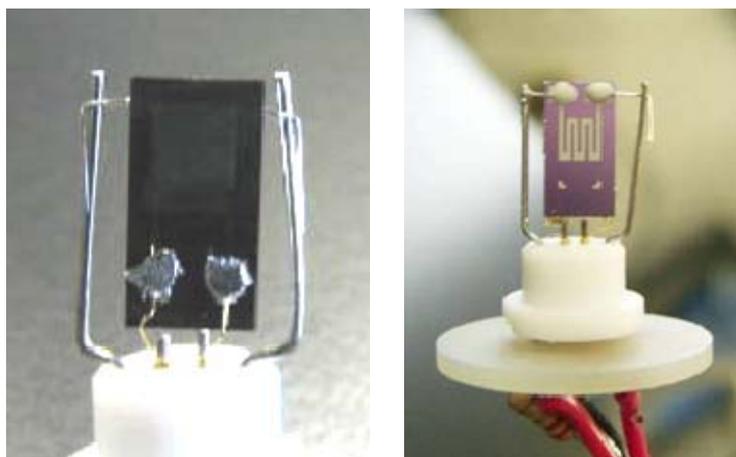
- ・ この程度の変化量であれば素子の応答値の大きさに影響を与えないため、特に対策を講じる必要は無いことが分かった。



図Ⅲ-2-1-4-3 表面温度の変動の結果

<素子の搭載>

- ・ 小型プロトタイプ専用のステムに基板を搭載した (図Ⅲ-2-1-4-4)。



図Ⅲ-2-1-4-4 ステムに搭載したアルデヒド用の素子 (ステムの台の直径は約 7.0 mm)。

- あらかじめ評価装置で通常の測定を行い、応答値を確認した素子を用いた。
- 基板のヒータ側 (裏面) は、白金線を溶接した後にアロンセラミックで補強し、ステム

には溶接で固定した。

○ 櫛型電極側（表面）は金線をインジウムで固定し、ステムには金線を巻きつけた。

○ キャップは装着せず。

※ 配線接続の補強に銀ペーストを用いた場合、これから発生する VOC がハイブリッド膜に吸着し、応答が阻害されるため使用不可。

※ 表面の配線接続の補強にアロンセラミックを用いた場合、VOC を吸着することで応答が阻害されるため使用不可。

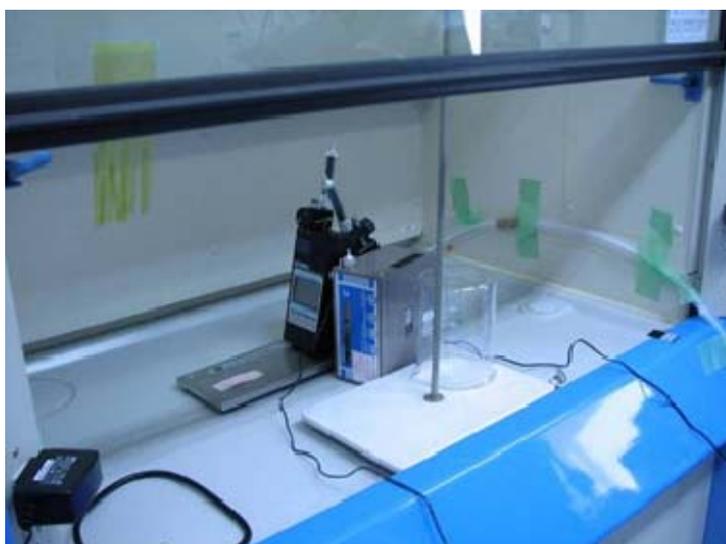
※ 以上の理由で、裏面の補強のみアロンセラミックを使用し、表面の補強はインジウムを使用した。

<フィールドテスト>

～実験 1～

液体アセトアルデヒドを揮発させ、そのときの応答値を読みとった。

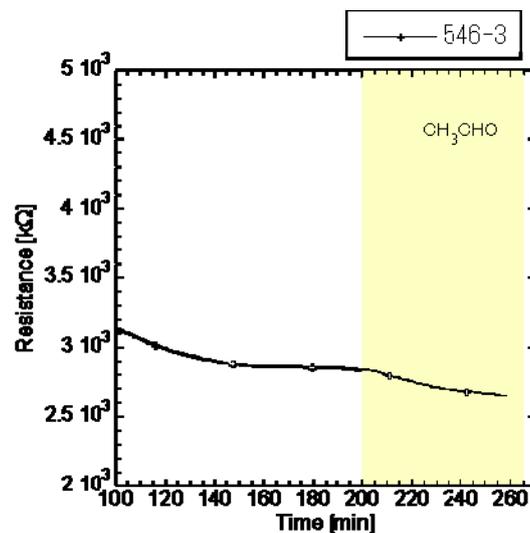
- ・ ドラフトの中に小型プロトタイプを設置（図Ⅲ-2-1-4-5）。素子は $(\text{PITN})_x\text{MoO}_3$ を使用。
- ・ ドラフトの換気は常に ON。
- ・ 対象ガスとしてアセトアルデヒドの液体を滴下し、揮発させた。
- ・ 濃度値の確認のため、新コスモス電機株式会社ホルムテクター XP-308B（定電位電解式）、株式会社ジェイエムエス社ホルムアルデメータ htV（電機化学式燃料電池法）を同条件の元で動作させて濃度値を確認した。



図Ⅲ-2-1-4-5. ドラフト内で、小型プロトタイプとホルムテクターを設置した写真。手前のビーカーの底に液体アセトアルデヒドを滴下し揮発させた。

- ・ アセトアルデヒド滴下後に抵抗値が徐々に減少する応答が見られた（図Ⅲ-2-4-6）。

- ・ (PITN)_xMoO₃ は、アルデヒド系のガスに対して、湿度を含む雰囲気下では抵抗値が減少する応答を示すことをセンサ特性評価装置内での計測で確認しており、フィールドテストでも同じ傾向である事を確認した。
- ・ ホルムアルデメータとホルムテクターでは、ホルムテクターの方が濃い濃度値 (0.01 ppm) を表示した。
- ・ これらの値は HCHO に対する濃度値である。アセトアルデヒドに変換すると、ホルムアルデメータでは検出せず、ホルムテクターでは約 80 ppb となる。
- ・ これにより、この実験では 80 ppb 以下のアセトアルデヒドに対する応答確認試験に相当することになる。(PITN)_xMoO₃ は数十 ppb のアセトアルデヒドを大気中で検出可能であることを確認した。



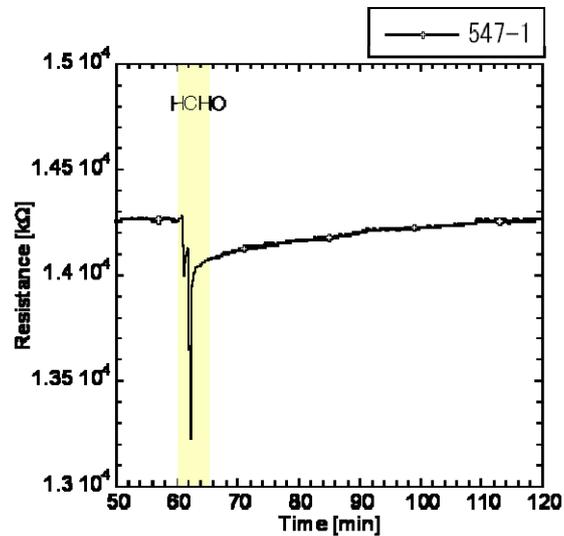
図Ⅲ-2-1-4-6. ドラフト内でアセトアルデヒドを揮発させたときの小型プロトタイプに搭載した (PITN)_xMoO₃ の応答の様子。200min の時に CH₃CHO を滴下した。

～実験 2～

ホルムアルデヒドガスを流し、そのときの応答値を読みとった。

- ・ ドラフトの中に小型プロトタイプを設置。素子は (PITN)_xMoO₃ を使用。
 - ・ ドラフトの換気は常に ON。
 - ・ ホルムアルデヒドガスボンベから配管をドラフト内へ用意し、ガスを流した。
 - ・ 濃度値の確認のため、新コスモス電機株式会社ホルムテクター XP-308B (定電位電解式)、株式会社ジェイエムエス社ホルムアルデメータ htV (電機化学式燃料電池法) を同条件の元で動作させて濃度値を確認した。
- ・ ホルムアルデヒド発生により抵抗値が減少する応答が見られた (図Ⅲ-2-4-7)。
 - ・ ホルムアルデメータとホルムテクターでは、ホルムアルデメータの方が濃い濃度値 (0.02 ppm) を示した。

- これにより、この実験では 20 ppb 以下のホルムアルデヒドに対する応答確認試験に相当することになる。(PITN)_xMoO₃ は指針値濃度の 1/2 以下の濃度のホルムアルデヒドを大気中で検出可能であることを確認した。

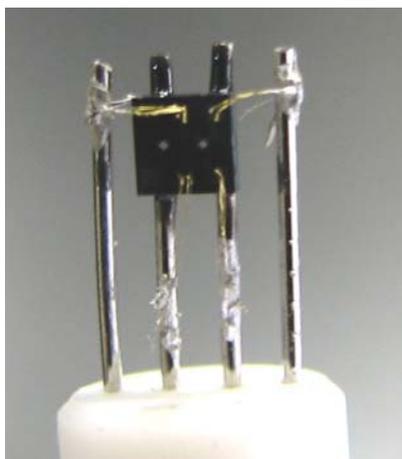


図Ⅲ-2-1-4-7. ドラフト内にホルムアルデヒドを流したときの小型プロトタイプに搭載した(PITN)_xMoO₃の応答の様子。60-65minの時にホルムアルデヒドガスを流した。

・ 芳香族系小型プロトタイプ用素子の作製と評価

<素子の搭載>

- ・ 小型プロトタイプに芳香族用の MEMS 基板に作製した素子を取り付けシステムに搭載した。(完成は図Ⅲ-2-1-4-8 に示す)
 - 浮島が 175 μm、電極間隔 2 μm、ヒータの総延長距離が短い方のパターン (175-2B) を使用
 - 素子は 150 °C以下で硬化かつ低アウトガスの接着剤を使いシステムに固定した。
 - 基板からの配線はワイヤボンダを使い、ステムへは銀ペーストで接着
 - 2 週間の高湿度エージング (450 °C) 済
 - キャップを装着
 - 100 kΩの抵抗を櫛型電極側に直列接続

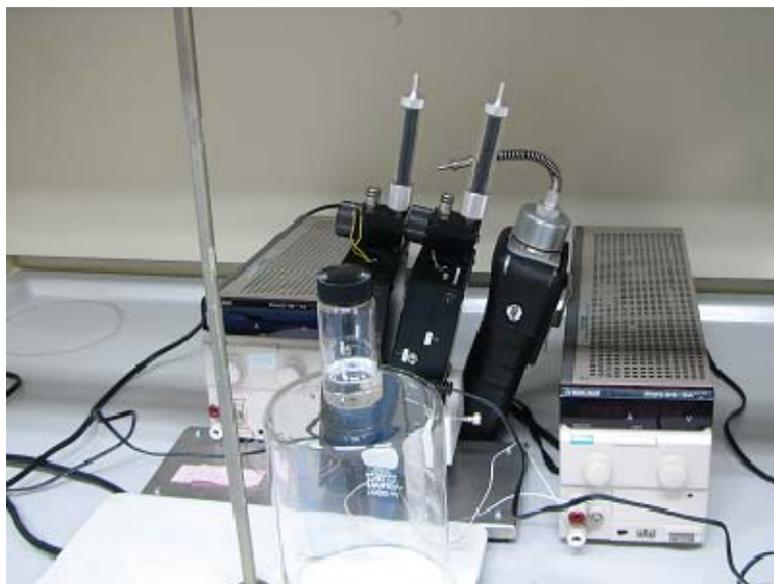


図Ⅲ-2-1-4-8. 搭載した芳香族用の MEMS 基板（ステムの台の直径は約 7.0 mm）。

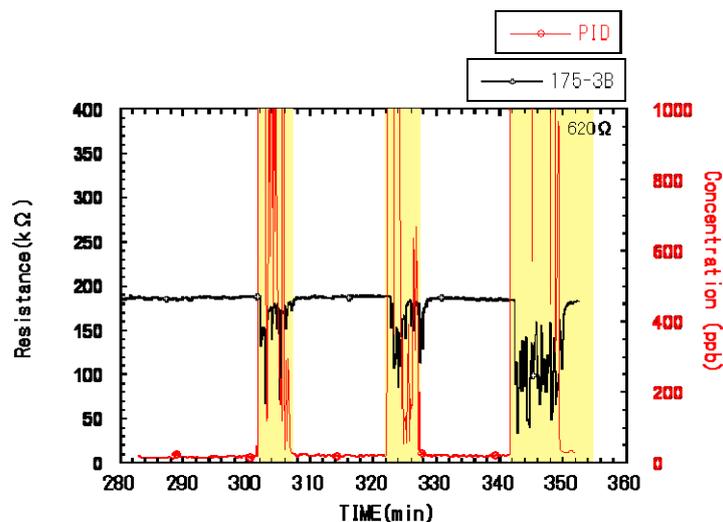
<フィールドテスト>

～実験 1～

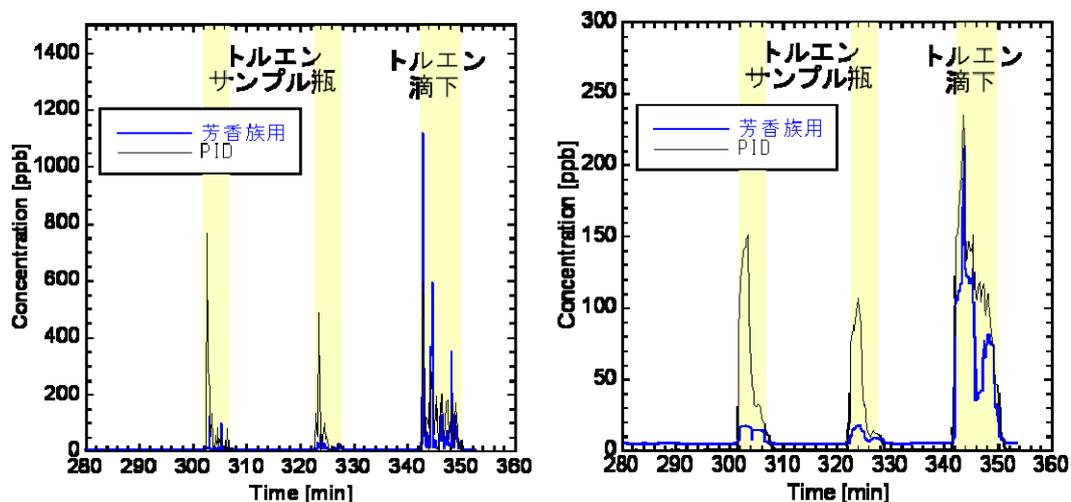
- ・ ドラフトの中に小型プロトタイプを設置（図Ⅲ-2-4-9）。
- ・ ヒータは外部電源で 400 °Cになる様に電圧を印可した。センサ抵抗値は小型プロトタイプで読み取った。
- ・ ドラフトの換気は常に ON
- ・ 対象ガスとしてトルエンの溶媒を容器に入れてドラフト内に設置、又は、滴下し、トルエンを揮発させた。
- ・ 濃度値の確認のため、Rae Systems 社 pppRAE PID 検出器を同条件の元で動作させて濃度値を確認した。
- ・ 得られた結果を濃度値に変換した。あらかじめセンサ特性評価装置で濃度既知のトルエンに対する応答値から検量線を作成しており、これを用いて濃度値に変換した。また、PID も同様の方法で濃度値の校正を行った。



図Ⅲ-2-1-4-9. ドラフト内で、小型プロトタイプと PID を設置した写真。手前のビーカーの底にトルエンが入った容器を設置、又はトルエンを滴下し、揮発させた。



図Ⅲ-2-1-4-10. ドラフト内でトルエンを揮発させたときの小型プロトタイプに搭載した Disk 状 WO_3 と PID の応答の様子。



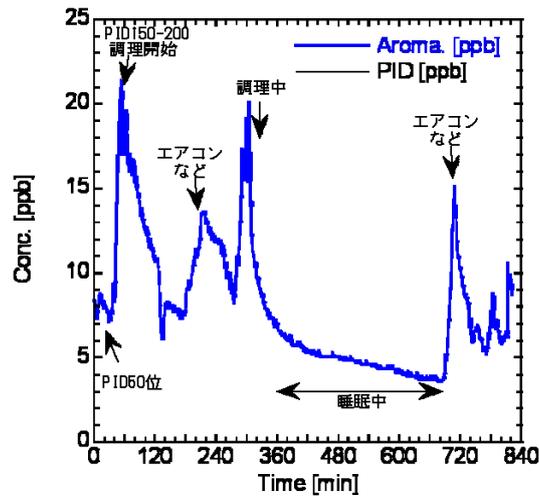
図Ⅲ-2-1-4-11. (左) 小型プロトタイプの抵抗値を濃度値に変換、PID の濃度値を校正したグラフ。(右) 左図を平均化したグラフ。

- ・ 比較の為に、平均下したグラフを作成した。
- ・ 平均化したグラフより、PID 装置はトルエンガス導入時にスパイクが発生する傾向にあり、サンプル瓶放散のような低濃度のときは、小型プロトタイプ機との濃度値の誤差が大きく出る。
- ・ トルエン滴下のように高濃度 (100~200 ppb) では概ね濃度値が一致した。

～実験3～ 実住宅レベル

- 居住者が居る実住宅にて室内空気の連続モニタを行った。
- 芳香族用素子は卍型 MEMS 基板に作成した disk 状の素子。
- データは1分間隔で採取。比較の為、PID も併用して計測した。
- トルエンにてあらかじめ測定し作成した検量線を用いて、抵抗値を濃度値[ppb]に変換した。
- A 邸、B 邸にて連続運転による測定を実施した。

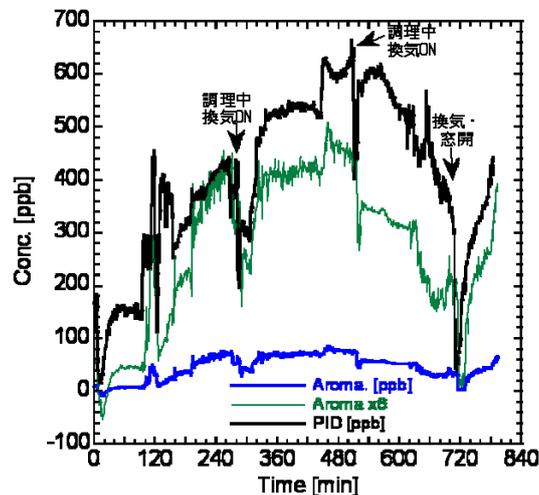
●A 邸での結果



図Ⅲ-2-1-4-12. A 邸での連続測定結果

- PID では、初期は 50 ppb 程度、調理時は 150～200 ppb を示していた。
- 各イベントに対して濃度値が追随している様子が見られた。ただし、変化幅は 5～20 ppb であるため、殆ど応答していないと見ることができる。

●B 邸での結果



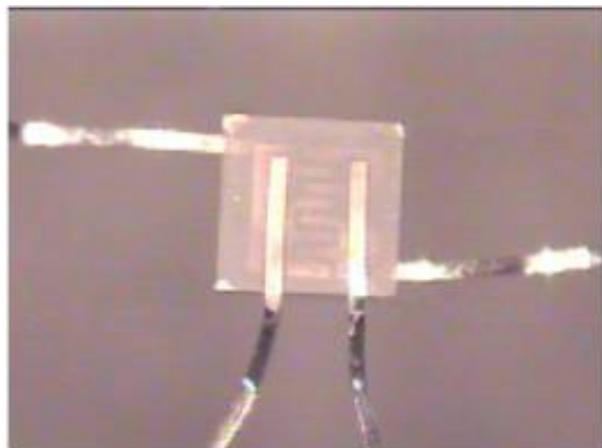
図Ⅲ-2-1-4-13. B 邸での連続測定結果

- ・ PID の変化幅は 0～600 ppb であるのに対し、芳香族用の変化幅は 0～80 ppb である。
- ・ この測定でも、各イベントに対して濃度値が追従しているが応答は小さく、これらのイベントでは芳香族系 VOC 以外の VOC が主成分であったことが分かる。

・ T-VOC系小型プロトタイプ用素子の作製と評価

<素子の搭載>

- ・ 3 元系 (Pt, Pd, Au) SnO₂ を使用
- ・ 小型プロトタイプ用基板（電極間隔 75 μm）に作製した T-VOC 用素子を小型プロトタイプに取り付けた（図Ⅲ-2-4-14）。



図Ⅲ-2-1-4-14. T-VOC 用の素子（基板の 1 辺は約 1 mm）。

<フィールドテスト>

<測定方法>

- ・ データは 1 分間隔で採取。基準 T-VOC ガスにてあらかじめ測定し作成した検量線を用いて、抵抗値を濃度値[μg/m³]に変換。PID の結果と比較するため、基準 T-VOC ガスが 36642 [μg/m³]=10.29 [ppb]であることを用いて、[ppb]へ変換した。
- ・ 測定場所、使用した小型プロトタイプ機、そのときの検量線の詳細は以下の表のとおりである。

表Ⅲ-2-1-4-2. 測定場所、使用した小型プロトタイプ機、検量線について

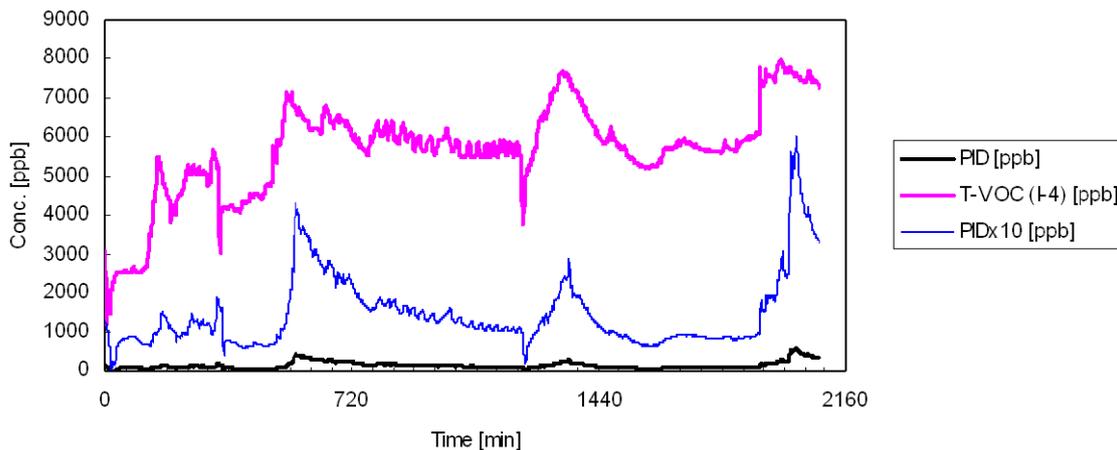
測定 開始日	住宅	検量線
2008/12/14 9:54～	A 邸	コンプレッサーからの外気をキャリアガスとして測定。 ^{*3}
2008/12/30 12:27～	B 邸	基準 T-VOC ガス 600 μg/m ³ を 0 μg/m ³ とみなして測定。 ^{*3}
2009/01/04 11:19～	C 邸	
2009/01/10 11:59～	D 邸	基準 T-VOC ガス 600 μg/m ³ を 0 μg/m ³ とみなして測定した

応答値を利用。この方法ではベース抵抗値(R_0)に相当する値が必要になり、各測定直前に計測する。^{*3}

*3 検量線は、200, 400, 600 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (=56, 112, 169 [ppb])のときの値を用い、対数の近似曲線をとることで作成。

●A 邸での結果

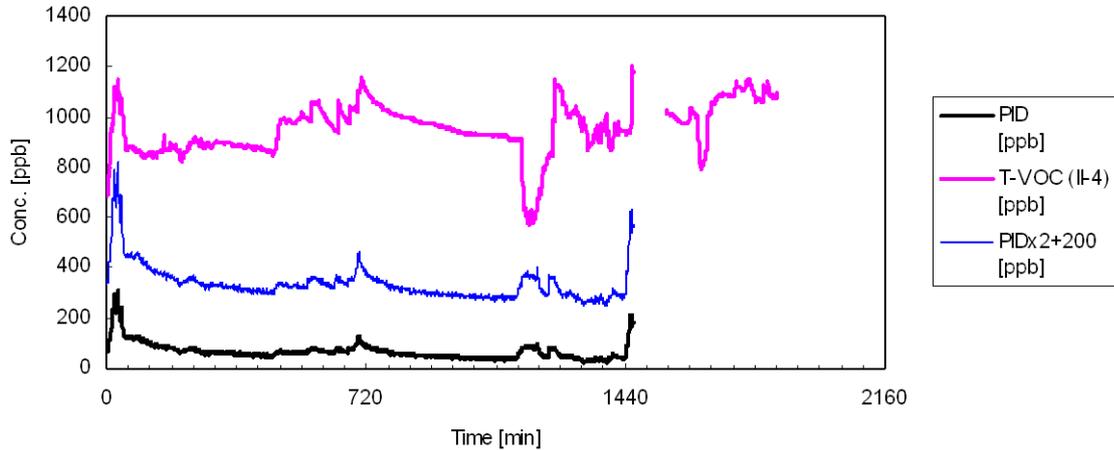
- この測定で用いた小型プロトタイプは、コンプレッサーからの外気をキャリアガスとして検量線を作成したものである。検量線の測定時に、コンプレッサーから基準 T-VOC ガス換算で $750 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (=210 ppb) の VOC が追加されたまま行ったものである。
- 単純な検算では 210 ppb を引けばよいが、それでも PID が示す濃度より極端に高い値を示した (図Ⅲ-2-1-4-15)。
- 抵抗値が下がると濃度値が上がる。長時間の使用により、抵抗値がドリフトし、減少したことが原因である。また、小型プロトタイプ機のリフレッシュ時間が 2 分間と短いことも原因として挙げられる。



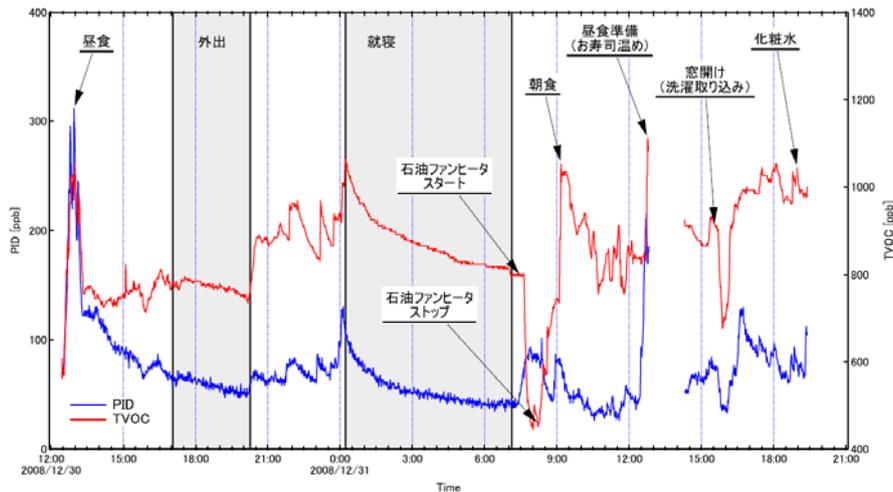
図Ⅲ-2-1-4-15. A 邸での測定結果 (小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PID は 10 倍のグラフも示す。)

●B 邸での結果

- 抵抗値がドリフトしたことにより、全体的に濃度値が PID より高くなった。(フラッシングが充分でないという可能性もある。)
 - イベントに対するピーク変化量は PID の 2 倍程度を示した。測定方式や濃度値への変換法が異なるため、この程度であれば概ね一致しているものと考えられる。
 - 石油ファンヒータを動作させると (図Ⅲ-2-1-4-17) 濃度値が減少 (=抵抗値が増加) する様子が見られた。PID では逆に濃度値上昇を示した。
- ※ 石油ファンヒータ使用で生じることは、 NO_x , H_2O , CO_2 , CO 、灯油由来の VOC の発生、 O_2 の減少である。PID では検出しない無機ガスが作用したことが考えられる。



図Ⅲ-2-1-4-16. B 邸での測定結果（小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PID は 2 倍のグラフも示す。PID の 1500 分後の記録は図Ⅲ-2-1-4-17 を参照のこと）

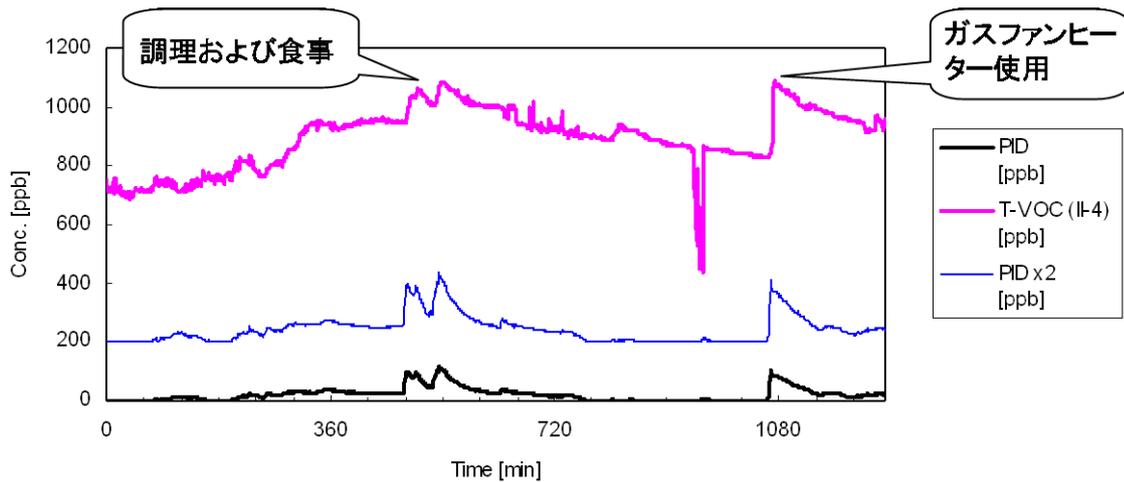


図Ⅲ-2-1-4-17 B 邸での測定結果（イベントを記入）

●C 邸での結果

- ・ 抵抗値がドリフトしたことにより、全体的に濃度値が PID より高くなった（図Ⅲ-2-1-4-18）。（フラッシングが充分でないという可能性もある。）
- ・ イベントに対するピーク変化量は PID の 2 倍程度を示した。測定方式や濃度値への変換法が異なるため、この程度であれば概ね一致しているものと考えられる。
- ・ 調理、ガスファンヒータの動作で濃度値が上昇（＝抵抗値が減少）する様子が見られた。

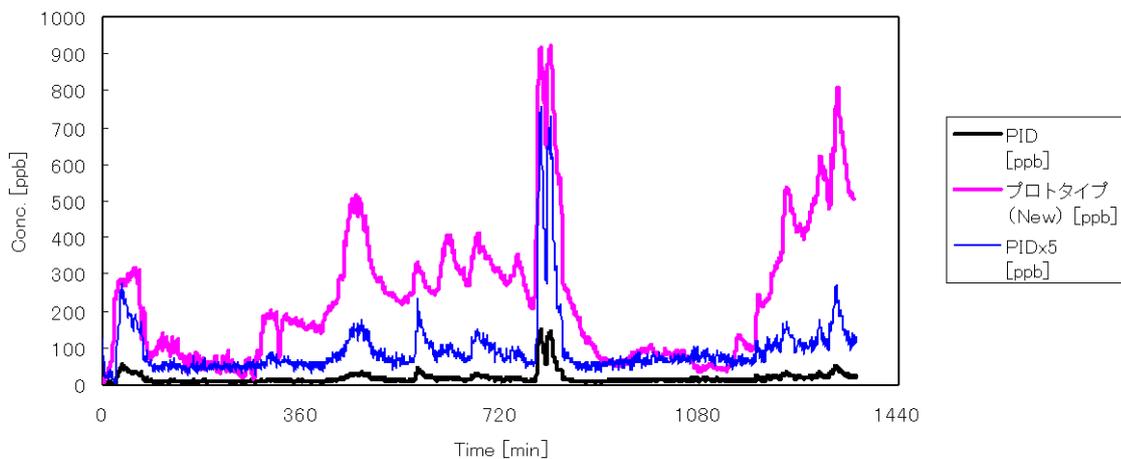
※ 少なくとも調理の時は換気扇を作動しており、無機ガスの濃度が大きく上昇しなかった事が予想される。



図Ⅲ-2-1-4-18. C邸での測定結果（小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PIDは2倍のグラフも示す。）

●D邸での結果

- 本試験では、ベース抵抗値(R_a)に相当する値を測定直前に計測して用いるが、これによりPIDが0を示す区間(60~240 min, 900~1140 min)では概ねゼロに近い値を示した(図Ⅲ-2-1-4-19)。
- イベントに対するピーク変化量はPIDの5倍程度を示した。
 - ピーク変化量が5倍になったのは、この小型プロトタイプ機の検量線が、発送直前測定したものではなく他の同等の素子の応答値から作成したためである。
- イベントが連続するとき(360~900 min, 1140 min~)の濃度値の戻り(濃度値減少=抵抗値増加)が充分でなく蓄積される傾向が見られた。PIDが検知できない成分が一定量放散されていた可能性がある。



図Ⅲ-2-1-4-19. D邸での測定結果（小型プロトタイプ機、PID 共に濃度値[ppb]で示す。PIDは5倍のグラフも示す。）

◎各イベントに対する濃度値の変化は、変化量こそ異なるものの、PID と小型プロトタイプ共に同じタイミングで生じた。また、PID と小型プロトタイプの変化量比は異なるものの、イベントごとに異なるのではなく、一連の測定を通してほぼ同一である。

デバイス化の研究開発目標達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
ホルムアルデヒド用及びT-VOC用の小型プロトタイプを作製する。	ホルムアルデヒド用及びT-VOC用の小型プロトタイプを作製し、素子の搭載を行い、動作を確認した。	達成
ホルムアルデヒド用、芳香族用、及び、T-VOC用の小型プロトタイプでフィールドでの検知検証を実施する。	ホルムアルデヒド用、芳香族用、及び、T-VOC用の小型プロトタイプをフィールドでの試験を行い、検知検証を実施した。	達成