

におい情報処理の産業応用に関する研究

— 自己組織化単分子膜を利用したQCMガスセンサー —

におい計測プロジェクトスタッフ 宮原鐘一* 田中 進** 竹居 翼***

Study about Industrial Application of Order Information Processing.

— QCM Gas Sensor Using Self-Assembled Monolayer —

Shouichi Miyahara, Susumu Tanaka and Tasuku Takei

QCM (Quartz Crystal Microbalance) operates based on the principle of controlling piezoelectric property of quartz crystal substrates from the surface, as a surface control type electric ceramic device. The oscillation frequency of QCM decreases in proportion to the weight of molecules adsorbed on QCM, so its utilization for various sensors have been intensively studied.

To control the molecular sensing performance of QCM by using functions of thin membranes, we have investigated surface modification method using Self Assembled Monolayer (SAM). In this report, thiol species were chosen among many candidates for SAM materials, and modification conditions of Au-electrodes surface on QCM using them were studied. Thiol molecules mostly form monolayer through a self-assembled process on gold, namely normal-SAM with hydrophobic surface.

In order to get hydrophilic one, a novel surface modification method based on SAM technique to form special membrane was devised and examined, namely hybrid-SAM. It was composed of thiol and linear-alkyl long-chained alcohol in which OH groups of alcohol were probably fixed outward in the membrane, as expected, because of the result that the surface hydrophilicity increased. Furthermore, the sensitivity for vaporized acetone of QCM modified with hybrid-SAM was found to be higher than that with normal-SAM.

The results implied that thiol-based normal- and hybrid-SAMs would contribute to the selective adsorption of gaseous molecules on QCM.

1. はじめに

におい計測という技術分野は、産業への応用が遅れていると言われている。しかし、近年では産業応用へ展開するための研究開発が活発化しており、食品をはじめ、様々な工業製品の生産や品質管理等に利用できるにおい計測システムが様々な研究機関で検討されている。静岡県においても企業ニーズ等に対応するための特別研究を遂行中であり、複数のガスセンサを組み合わせた「におい計測システム」の実現を目指している¹⁻⁴⁾。

水晶振動子微小天秤 (Quartz Crystal Microbalance; QCM) は、液体や気体中の特定成分を検知する電子素子 (センサ) に応用できる⁵⁻⁷⁾。素子構造の概略図を図1に示す。基板 (φ 8 mm) となる水

晶は一般に人工単結晶が用いられることが多く、セラミックス基板の圧電特性を極表面から制御するという観点から、表面制御型のセラミックスセンサといえる。QCMの発振周波数は電極 (φ 4 mm) の表面に吸着した分子の重さに応じて減少するため、電

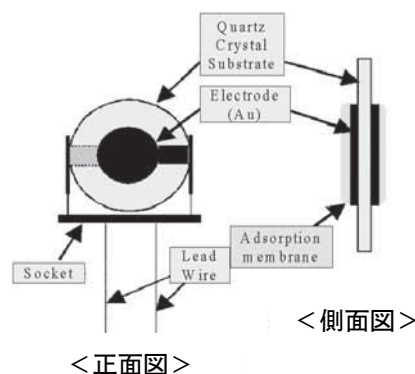


図1. QCMセンサの基本構造

*) 現 材料科 **) 現 ユニバーサルデザイン工芸科長 ***) 現 沼津工業技術支援センター

極上に付与した感応膜の表面特性がセンサ性能に大きな影響を及ぼす。

QCMの基本構造は比較的単純で扱い易いため、古くから膜厚計等に利用されてきた。感応膜の研究も進められており、電極表面に感応膜を付与することにより表面改質したQCMセンサが盛んに検討されている。近年、バイオセンサ等への応用例も数多く報告されている⁸⁻¹³⁾。工場排気のおいやガス成分の連続測定に適した機構であり、理論的には高精度測定に展開できる可能性も有している。ただし、半導体式ガスセンサが幅広く普及しているのに対し、QCMガスセンサの実用例に関する報告は非常に少ない状況にある。

QCMのセンサ性能においては、電極表面の吸着特性が最も重要な因子となるため、様々な感応膜が研究されている。本報告ではできるだけ薄い感応膜で表面修飾するという観点から自己組織化単分子膜 (Self Assembled Monolayer ; SAM) に注目し¹⁴⁻¹⁹⁾、単分子膜あるいは単分子膜に準ずる感応膜で金電極の表面を改質する方法について検討した。

ナノレベルに薄膜化した感応膜を用いて表面改質した場合、多孔質感応膜と比較して表面積は低下するため応答感度では不利になる。一方、感応膜中での分子拡散が抑制されるため、応答速度では有利になると考えられる。さらに、集積化・微細化においても有利になり、電子素子としての設計自由度が向上する。ノイズ低減や信号増幅等による性能改善も期待できるため、おい計測を複合的に解析する計測システムに発展できる可能性も高まると考えられる。

アルカンチオールは、特定金属上に自己組織的に単分子膜を形成する (図2参照)。金電極等を有するQCMにおいては、電極表面にチオール系のSAMを形成することは容易であり、アルカンチオールのSAMが感応膜になるように表面改質すると、アルキル基に起因して疎水性の表面が得られる。ヒドロキシルアルカンチオール等のように末端に親水基を有するチオール化合物を用いれば、親水性への表面改質も可能である。様々な末端官能基を有するチオール化合物が提案されているが、全般的に高価で

ある。

本報告では、チオール系のSAMを基本構造としながらも、より簡便な手順で表面官能基を導入する方法について検討した結果の一部について報告する。アルカンチオール分子とアルコール分子が混在した膜構造を想定し (図3参照)、金の表面改質に利用できるか否かを検討した。自己組織化膜が形成する際にアルコール水酸基が膜表面に偏析することを期待したものであり、単分子膜に準ずる親水性薄膜が得られると考えた。金電極の表面改質に応用するための成膜条件や膜物性を評価した結果、この膜構造

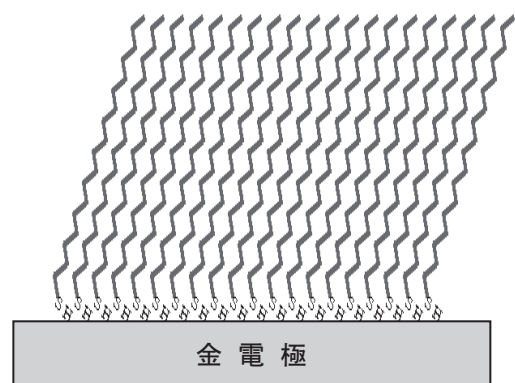


図2. オクタデカンチオールによる膜構造 (normal-SAM of 'C18SH')

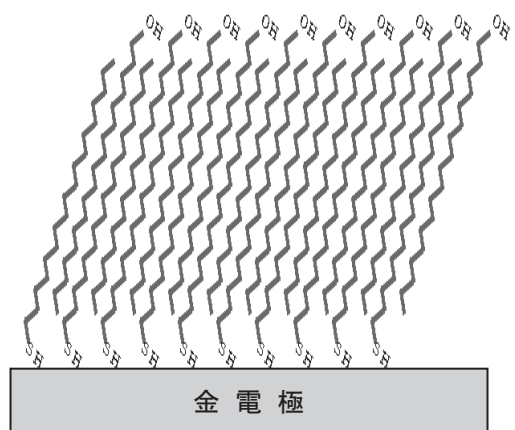


図3. オクタデカンチオールとオクタデカノールが混在した膜構造 (hybrid-SAM of 'C18SH+C18OH')

をQCM上に成膜できる可能性があり、ガスセンサの感応膜として有効であることが確認できた。

2. 実験方法

2.1 表面改質概念

図2に示すSAMの基本構造を、normal-SAMと呼ぶこととする。金電極上に形成するチオール系S

【報告】

AMにおいては、チオール基と金の密着性は非常に高いため、アルカンチオールが自己組織的にAu(111)のホローサイト(隣接する3つの金原子の空隙部分)に結合する。ファンデルワールス力の影響により、アルキル鎖同士が相互作用し、金平面の垂線に対して約30°傾いて成膜する。高い配向性を持つ膜厚が数nm程度の単分子膜を形成し、金表面を疎水性に改質できる。

単分子膜の表面特性は膜表面に位置する官能基の性質に起因するため、チオール基の反対側の末端に所定の官能基を導入したチオール化合物を用いれば、様々な表面特性を得ることができる。ただし、目的に応じたチオール化合物を得るためには、複雑な合成反応を繰り返す必要がある。チオール基の反応性を配慮しながら、同一のアルキル鎖上に特定の官能基を共存させることは容易ではない。例えば、水酸基を導入すれば親水性の表面を実現できるが、11-hydroxy-1-undecanethiolは約¥12,000/10mgと非常に高価であり²⁰⁾、反応性が高いという観点からも、一般には扱い難い試薬である。

本報告では、normal-SAM表面にできるだけ簡便な手順で所定の官能基を配置する方法を検討した。例えば水酸基を導入するためには、オクタデカンチオールとオクタデカノールの組み合わせで対応できるのではないかと考えた。異種分子のアルキル鎖間でも相互作用が働き、オクタデカンチオールのSAM構造にオクタデカノールが取り込まれることを期待した。図3に示す長鎖アルコールとnormal-SAMのアルキル鎖が絡み合う膜構造を想定し、hybrid-SAMと呼ぶこととする。この新しい概念の膜構造が実現できれば、膜表面に編析したアルコール分子の水酸基の効果で親水性の表面が得られる。

一方、SAM構造の安定性は高く、表面官能基を導入したnormal-SAMを形成した後、二次的な反

応を用いて官能基置換している例がある程であり、normal-SAMの状態からhybrid-SAMに展開することは困難である。そこで、自己組織化膜形成過程と二分子間のアルキル鎖相互作用過程を同時進行させることを考えた。アルカンチオールを用いてnormal-SAMを成膜する場合、通常はアルカンチオールのエタノール溶液を調製し、金を付与した基板を浸漬して成膜する。このSAM原料溶液に長鎖アルコールを添加することにより、hybrid-SAMが成膜することを期待した。すなわち、SAM原料溶液中でオクタデカンチオールとオクタデカノールを共存させれば、オクタデカンチオールのSAM構造にオクタデカノールのアルキル鎖が挿入される可能性があると考えた。

2.2 表面改質条件

金を付与したガラス基板上に各種膜を形成し、表面改質の効果を評価した。ガラス基板は、大きさは18×22mmで厚さ1.1mmのコーニング1737を用いた。スパッタリング法を用いて、約100nmの厚さでAu(111)を成膜した。成膜後に大気中500°Cで1時間のアニールを行い、金の密着性・結晶性・導電特性等を改善した。

表面改質の条件を、表1に示す。SAM原料溶液の組成および表面に導入されると思われる官能基が記載されている。‘Au’は金のみであり、表面改質していないことを示す。‘C18SH’はオクタデカンチオールを用いたSAM原料溶液による表面改質を示しており、表面にアルキル基を有するnormal-SAMの付与を想定している。‘NH₂-C2SH’はアミノエタンチオールを用いたSAM原料溶液による表面改質を示しており、表面にアミノ基を有するnormal-SAMの付与を想定しているが、アルキル鎖が短いことが懸念される。

‘C18SH+C18OH’はオクタデカンチオールとオク

表1. 感応膜の形成に用いた各種原料溶液の組成

記号	チオール種	アルコール種	混合比(mol) チオール：アルコール	溶媒	膜表面へ導入を 期待する官能基
Au	—	—	—	—	なし(未処理のAu)
C18SH	1-octadecanethiol	—	—	ethanol	-CH ₃ (normal-SAM)
NH ₂ -C2SH	2-aminoethanethiol	—	—	ethanol	-NH ₂ (normal-SAM)
C18SH+C18OH	1-octadecanethiol	1-octadecaneol	1:1	ethanol	-OH(hybrid-SAM)

【報告】

タデカンノールを1:1のモル比で混合したSAM原料溶液による表面改質を示しており、表面に水酸基を有するhybrid-SAMの形成を期待している。いずれのSAM原料溶液も低濃度(数mM)のエタノール溶液であり、各基板を室温中で浸漬した。所定時間後に取り出し、エタノールで洗浄しスピンドライで乾燥した後、表面改質した金表面の親水・疎水性(水接触角)等の変化を評価した。

2.3 QCMガスセンサ

金を付与した水晶基板について2.2節と同様の条件にて表面改質を行い、QCMガスセンサとしての応答特性を評価した。水晶基板は、直径8mmで厚さ80μmのATカット人工単結晶を用いた。両面の金電極は直径4mmであり、スパッタリング法を用いて膜厚約100nmで成膜した後、大気中500℃で1時間のアニールを行った。

3. 結果および考察

3.1 表面改質効果

水接触角の測定結果を図4に示す。金膜を付与したガラス基板の水接触角(θ [$^{\circ}$])は浸漬時間と共に飽和する傾向があり、その値は表面改質条件により異なっている。表面改質の効果により、電極表面の親水・撥水性が変化していることが確認できる。

水接触角は浸漬時間が数十時間以上で飽和し、その値はC18SH>C18SH+C18OH>NH₂-C2SH \geq C18OH>Auの順番になっている。C18SHにおいては、膜表面のアルキル基の効果により撥水性を示し

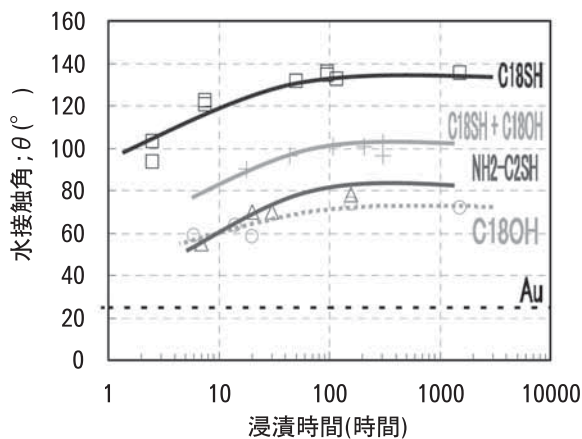


図4. 各種溶液への浸漬時間と得られた膜の水接触角の関係(金膜付ガラス基板使用)

ている($\theta \approx 130^{\circ}$)。これに比較して、C18SH+C18OHではC18SHよりも親水化しているため($\theta \approx 100^{\circ}$)、膜表面に水酸基が導入されている可能性が高いと予測される。NH₂-C2SHにおいては、膜表面のアミノ基の効果により親水性を示していると思われる($\theta \approx 80^{\circ}$)。

3.2 ガス応答特性

蒸留水のヘッドスペースガスと乾燥空気の混合比を変えることにより、相対湿度を調整した。また、メタノールやアセトンのヘッドスペースガスと乾燥空気の混合比を変えて、メタノールガスやアセトンガスの雰囲気濃度を調整した。様々な表面改質を施したQCMガスセンサについて、相対湿度に対する応答特性を図5~7、メタノールガス濃度に対する応答特性を図8、アセトンガス濃度に対する応答特性を図9~10に示す。低感度ながらも出力値としては安定しており、処理方法により応答特性が異なる

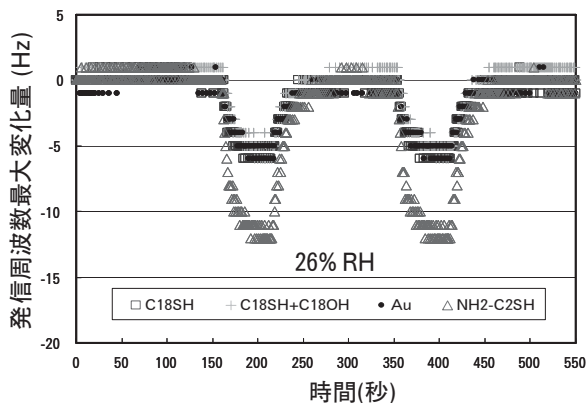


図5. 相対湿度26%RHの空気を導入した際のQCMガスセンサの応答挙動(生データ)

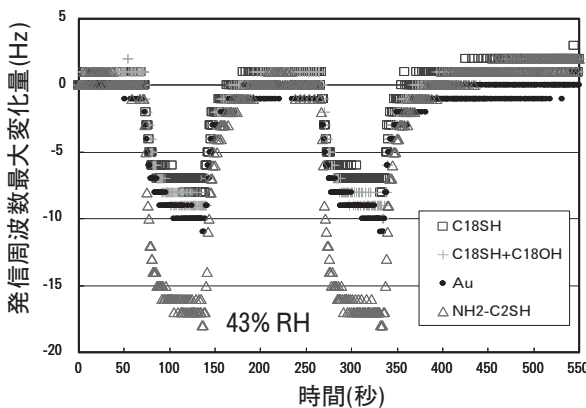


図6. 相対湿度43%RHの空気を導入した際のQCMガスセンサの応答挙動(生データ)

【報告】

ル鎖は短いためSAM構造が乱れている可能性はあるが、いずれのガス種に対しても本報告中で最も高感度な感応膜であることが確認された。ただし、ガス選択性は乏しいように見受けられる。また、Auのみでも応答感度を有していることは確認できたが、感応膜としての安定性や汚れ等により経時変化等が懸念される。

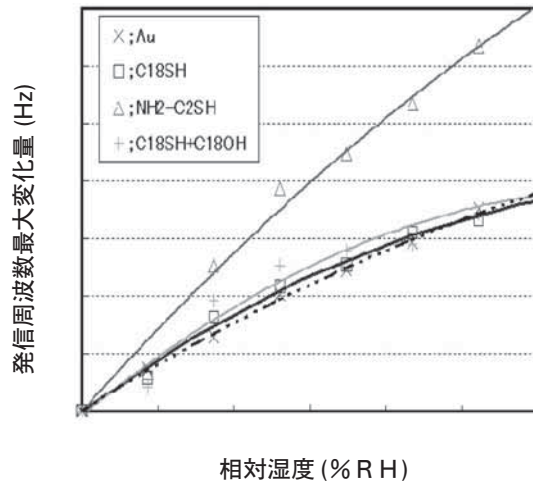


図7. 相対湿度に対するQCMガスセンサの発信周波数最大変化量（感度特性）

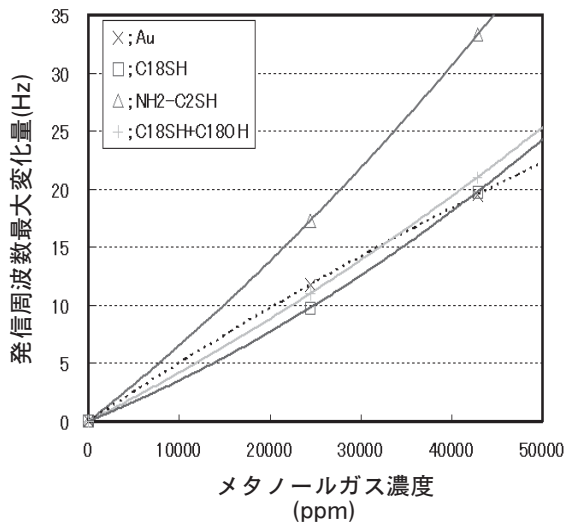


図8. メタノールガス濃度に対するQCMガスセンサの発信周波数最大変化量（感度特性）

ことから、表面改質による効果の差が確認できる。

感度特性としては、湿度やメタノールガスに対してNH₂-C₂SH > C₁₈SH ≒ C₁₈SH + C₁₈OH ≒ Auの順番になっているが、アセトンガスに対してはNH₂-C₂SH > Au > C₁₈SH + C₁₈OH > C₁₈SHの順番になっている。

C₁₈SH + C₁₈OHとC₁₈SHを比較して、アセトンガス濃度に対する感度はC₁₈SH + C₁₈OHの方が高くなっており、膜表面に水酸基が導入された効果が類推される。18SH + C₁₈OHにおいては、図3に示すhybrid-SAMに準ずる膜構造が実現できている可能性が高いと考えられる。NH₂-C₂SHではアルキ

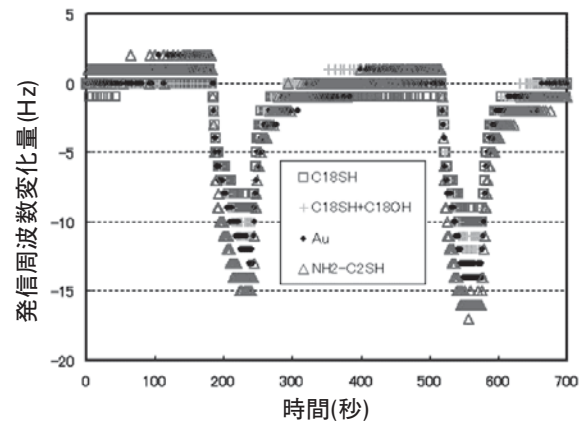


図9. アセトンガス濃度が31740ppmおよび37040ppmの乾燥空気を導入した際のQCMガスセンサの応答挙動（生データ）

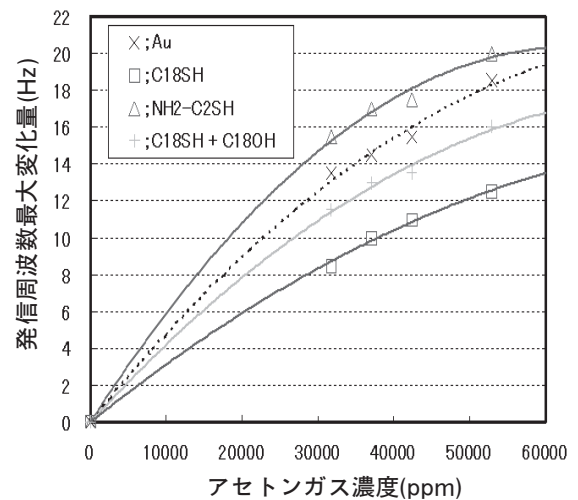


図10. アセトンガス濃度に対するQCMガスセンサの発信周波数最大変化量（感度特性）

4. まとめ

超薄膜による表面改質技術を利用しQCMガスセンサのガス応答特性を制御する目的で、SAM系感応膜の実用化の可能性について検討した。特に、直鎖アルコールをnormal-SAMに組み込むという新しい概念に基づいたhybrid-SAM感応膜を考案し、その効果について検討した。オクタデカンチオール

【報告】

とオクタデカノールの組み合わせることにより、オクタデカンチオールのSAM構造にオクタデカノールのアルキル鎖が挿入され、オクタデカノールの水酸基が膜表面に安定配列することを期待した。

実際に金表面を表面改質してみると、水接触角や有機溶剤系ガスの吸着特性等を制御できることが確認できた。要するに、hybrid-SAMという新しい概念の膜構造を用いて、金表面に水酸基を導入できる可能性があることが分かった。さらに、水酸基以外の官能基導入にも展開できる可能性も考えられる。膜構造や成膜機構等に関して十分に解明できている訳ではないが、hybrid-SAMの実現性について提案できるレベルに到達できたと考えている。

QCMガスセンサは応答感度やガス選択性等に課題を残しており、複数センサからの情報を同時解析する試みも開発途上にある。normal-SAMやhybrid-SAMを用いた表面改質法も未だ研究途上の技術と言えるが、ガス感応膜として利用できる可能性があることは確認できた。自己組織化的に形成する薄膜を感応膜に利用することができれば、センサの小型化や集積化において有効であり、複数のセンサを統合した計測システムを構築するのにも適している。さらに、測定ガスサンプリング時のガス濃縮や積分化、測定回路設計による信号増幅やノイズ低減等を検討することにより、“におい”計測システム実用化の可能性は益々拡大できると思われる。

謝辞

本研究は平成18年度静岡県プロジェクト研究「におい情報処理の産業応用に関する研究」の一環として実施したものであり、個々に期して関係各位に謝意を表します。

また、本研究の遂行に当たり、懇切丁寧なご指導を賜りました静岡大学工学部の田中康隆准教授、奥谷昌之准教授、久保野敦史准教授、鈴木久男教授並びに藤波達雄教授に、深く感謝の意を表します。

参考文献

1) 宮原鐘一, 静岡工業技術センター研究報告, No50, 5-10, 2005.

2) 田中進, 電気学会研究会資料,ケミカルセンサ研究会, 27-30, 2006.
 3) 田中進, 宮原鐘一, 油上保, 竹居翼, 静岡工業技術センター研究報告, No52, 1-4, 2007.
 4) 宮原鐘一, 田中進, 油上保, 竹居翼, 静岡工業技術センター研究報告, No52, 5-11, 2007.
 5) G. Sauerbrey, Z. Phys., No.155, 206-222, 1959.
 6) I. Reviakine, A. N. Morozov and F. F. Rossetti, J. Appl. Phys., Vol.95, No.12, 7712-7716, 2004.
 7) 黒岩真弓, 中澤光男, IEEJ Trans. SM, Vol.124, No.3, 93-97, 2004.
 8) 岡畑恵雄, ぶんせき. Vol.10, 606-609, 2003.
 9) 岡畑恵雄, 古澤宏幸, IEEJ Trans. SM, Vol.123, No.11, 459-464, 2003.
 10) S. Kurosawa, H. Aizawa and J. W. Park, Chem. Sens., Vol.19, No.3, 130-138, 2003.
 11) 野村俊明, 山村聡, 蟻川幸彦, IEEJ Trans. SM, Vol.125, No.1, 21-26, 2005.
 12) 高藤智史, 秋谷昌宏, IEEJ Trans. SM, Vol.125, No.3, 141-145, 2005.
 13) 菊地正志, 伊藤司, 白鳥世明, IEEJ Trans. SM, Vol.126, No.12, 631-636, 2006.
 14) J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc., Vol.102, 92-98, 1980.
 15) R. G. Nuzzo and D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc., Vol.105, 4481-4483, 1983.
 16) K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato, and K. Uosaki, Langmuir, Vol.8, 1385-1387, 1992.
 17) 桑畑進, Electrochemistry, Vol.67, No.1, 90-95, 1999.
 18) 近藤敏啓, 魚崎浩弘, DOJIN NEWS, No.91, 3-7, 1999.
 19) 榎田俊一監修, 21世紀版薄膜作製応用ハンドブック, 535-540, 2004.
 20) 榎同仁化学研究所, 総合カタログ, 第24版, 362, 2004.