

におい情報処理の産業応用に関する研究

— スピンコート法によるQCMにおいセンサの作製とその評価について —

におい計測プロジェクトスタッフ 竹居 翼* 田中 進** 油上 保*** 宮原 鐘一****

Study about Industrial Application of Odor Information Processing

- The evaluation and making method for the QCM sensors used by spin coat machine -

Tasuku Takei , Susumu Tanaka , Tamotsu Yugami and Shouichi Miyahara

Shizuoka prefecture adopted the study of the odor measurement technique for industrial application with ‘the prefecture project study’ from 2006 to 2008. We decided to study mainly on the QCM (Quartz Crystal Microbalance) sensor. The QCM sensor has the characteristic that the output obtained according to the kind of the induction film changes. So, it was thought that the sensor corresponding to the gas element of the measurement object was able to be made. Then, we selected the column material of the gas chromatography as an odor-sensitive or responding film. And also, we selected the method of using a spin coat machine introduced easily from some methods of making an inducement film.

This report explains the improvement of making QCM sensor method that using spin coat machine and the evaluation process of QCM odor sensor.

1. はじめに

県プロジェクト研究として、平成18年度から20年度にかけて高速かつ高精度なにおいセンサの作製手法について研究を行ってきた。^{1), 2)}

QCMにおいセンサは、水晶振動子上の質量変化を周波数変化として計測する。従って、電極表面に形成された感応膜のガス親和性により、センサ感度が変化するという特性を持っている。そのため、感応膜材料を適切に選定することによって、計測対象のガス成分に応じた、においセンサの作製が見込める。

また、センサの作製方法は、スピンコートを用いる作製法（スピンコート法）、超音波霧化装置による作製法（霧化法）、膜材料溶液中への直漬けによる作製法（ディップ法）など様々な手法がある。

ここでは、ガスクロマトグラフィ用のカラム充填剤を感応膜の材料として利用することとし、スピン

コート法で作製したセンサの特性について検討を行った。

2. 方法

2.1 センサ製作

まず、においセンサ用感応膜の材料として、ガスクロマトグラフィ（GC）用のカラム充填剤として用いられている液相剤を利用することとした。これは、ガス物質に対する吸脱着特性があること、Mc Reynolds定数³⁾などの公表されているガス親和性データが特定ガス用のセンサ感応膜を選定する際の参考となること、試薬として市販されており入手が容易等の点が理由である。20種類以上の液相剤を用いてセンサの作製を行ってきたが、本報告では主にDS10についての試作・評価について述べる。

また、作製法ではスピンコート法、霧化法、ディップ法の特徴について検討を行った。

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

【報告】

スピコート法は、高速回転する水晶板へ膜材料溶液を滴下することにより、薄く均一なセンサ感応膜を作製する手法である。コスト的には安価であり、導入が比較的容易という利点がある。ただし感応膜物質の付着量の制御が難しく、事細かに条件を定めなければ安定したセンサができない可能性が高いという欠点がある。さらに、高速回転させる関係で水晶板にリードは付けていないため、そのままではQCMセンサとして動作させて製膜前後での感応膜相当の質量変化を知ることが難しいという問題もある。

霧化法は、膜材料溶液に超音波振動を加えることで霧化し、水晶板に吹き付けるという手法である。こちらはスピコート法とは異なり、水晶板にリードを付けた状態で、QCMセンサとして動作させながら製膜することが可能である。感応膜材料の付着状態をセンサ作製中にリアルタイムで観測可能であるため、製膜時の制御が比較的容易であるという特徴がある。しかし、霧化させた膜材料の多くを捨てることになるために無駄が多くなりやすく、センサ製作に必要とする時間が長くなりやすいという欠点がある。

ディップ法は、膜材料溶液中に水晶板を漬けて引き上げることにより作製する手法である。他の2つの手法に比べて簡易にセンサを作製することができ、条件次第では最も無駄が少なくなるという利点がある。しかし、スピコート法よりも製膜時の制御が難しく、安定して製膜するためには条件出しを事細かに行うことが必要不可欠になるという問題がある。

今回は、導入が比較的容易であり、時間的、コスト的にも利点のあるスピコート法について検討を行い、スピコート法での問題点である、リードが付いていない水晶板をQCMセンサとして動作させること、及び感応膜としての付着量の制御について、それぞれ専用の治具を製作することによって改善を試みた。

2.2 センサ評価

感応膜表面の表面形状の観察と、センサ応答の測定より、センサ特性の評価・検討を行った。表面の観察は、KEYENCE製デジタルマイクロスコープVHX-100を用いて行った。センサ応答の測

定には、本プロジェクトで開発した「におい成分調製装置」と「におい計測システム」を使用した。測定は、一定濃度のサンプルガスを一定時間計測することで行った。今回は、サンプルガスとして濃度100ppmに調製した1-Butanolガスを用いた。計測時間は、サンプルガスを1分、乾燥空気によるセンサクリーニングを2分と決め、これを1サイクルとして複数サイクルの繰り返し計測を行った。また、日を置いて同様の実験を同一センサで行うことで、センサ特性の経時変化も調べた。

3. 結果と考察

3.1 センサ製作

スピコート法の問題点を改善するための治具を2種類製作した。水晶板専用保持具(図1)と液滴下位置固定用治具(図2)である。

水晶板保持具は、金属片を接点電極として水晶板を挟み込むことで保持し、水晶板のリードの代わりとするものである。水晶板を保持する際に錘とバネを用いて常に一定の力を加えることにより、接触抵抗などの変動を抑えている。また保持機構は片手で容易に操作可能とし、測定する水晶板を交換する際

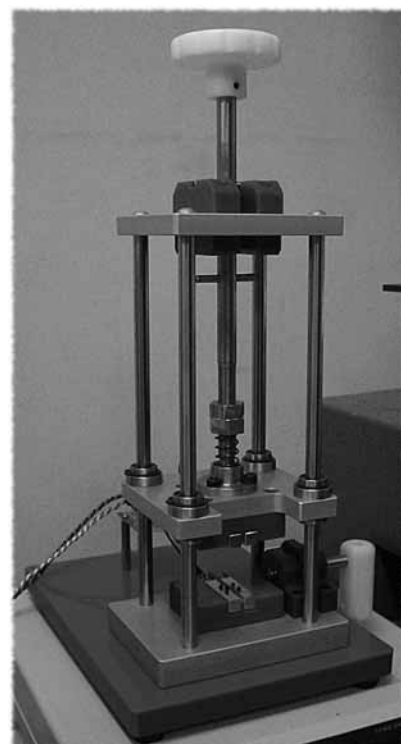


図1 水晶板専用保持具



図2 液滴下位置固定用治具

の作業効率の向上も狙っている。この治具により、製膜前後での周波数変動量の計測が容易になり、作業性の向上を達成できた。

液滴下位置固定用治具は、電動式マイクロピペットとX/Y/Z軸テーブル、 $\phi 8.0\text{mm}$ 水晶板専用スピコート試料台で構成される。これにより液滴下位置の水晶板中心へ調整および固定を可能とし、製作時の手ぶれ等の要因を除外することができるようになった。また、ピペット先端の高さを調整できるようになったため、液滴が到着するまでの時間による影響を調べることも可能となった。

製作した液滴位置固定治具の評価として、未使用時と使用時による製膜時のばらつきを比較した。感応膜材料は常温で固体となるDS-10を用い、溶液濃度を変えて製膜前後の周波数変動量のばらつきを調べた。(図3, 4) この結果、製膜前後の周波数変動量のばらつきが、治具の使用により小さくなること

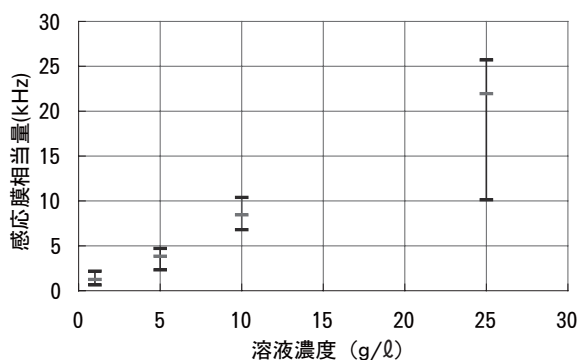


図3 治具未使用時の感応膜相当量の変動

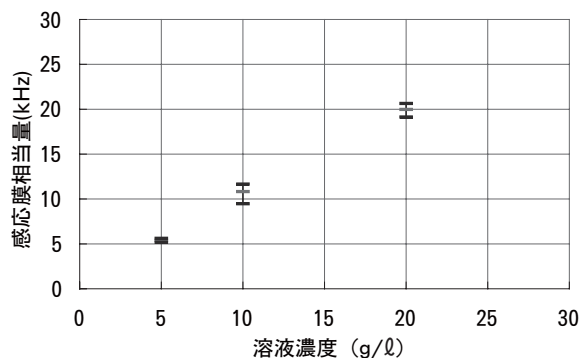


図4 治具使用時の感応膜相当量の変動

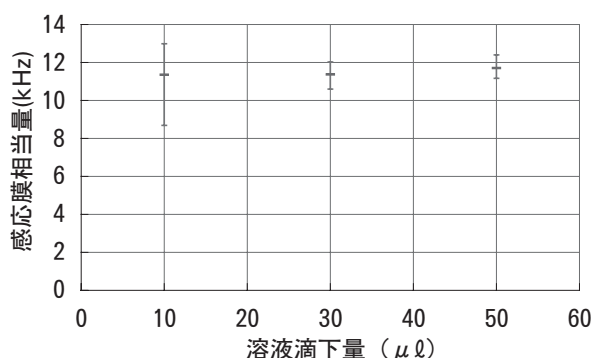


図5 滴下溶液量と感応膜相当量の関係

が確認でき、治具による改善の効果が現れていることが分かった。また、溶液濃度と感応膜相当量には比例的な相関があることがわかった。

また、製膜時に使用する溶液量(滴下量)と感応膜相当質量の関係を調べた。(図5) 滴下量 $10\mu\text{l}$ の時は水晶板全体を覆うには溶液量が不足していたため、感応膜相当量として変動幅が大きくなったと考えられ、 $30\mu\text{l}$ や $50\mu\text{l}$ の時は溶液量が必要十分あったため、変動幅が近い結果になったと考えられる。従って、製膜時の滴下溶液量の影響は必要十分な量があるとすれば、感応膜の製膜に与える影響は少ないものといえる。

これらの関係より、感応膜製膜時に影響の大きな溶液濃度を高くすれば膜の厚みも増加するであろうと考えられ、必要とする溶液量は $30\mu\text{l}$ 前後あればよいであろうと考えられる。

3.2 センサ評価

① 感応膜表面観察

デジタルマイクロスコープにより撮影した写真を図6～8に示す。

図6は感応膜の無い状態（ブランク品）である。感応膜を作製する前の状態であるため、平坦であり特異な形状は見られない。黒い斑点状のものは水晶板上に形成された金電極の欠陥である。

図7はスピコート法での感応膜の形状である。図より、放射状の溝が多数存在していることがわか

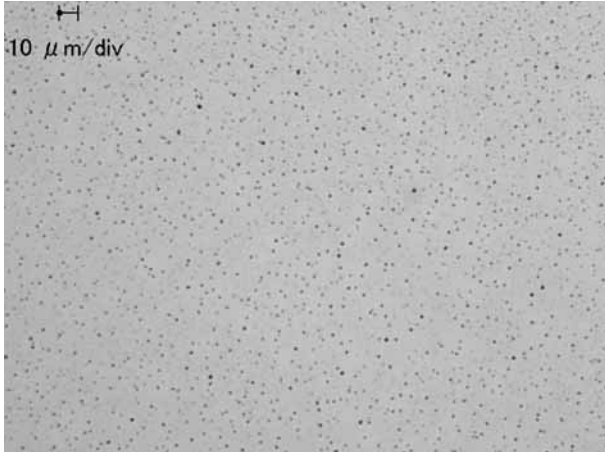


図6 感応膜表面形状（ブランク）

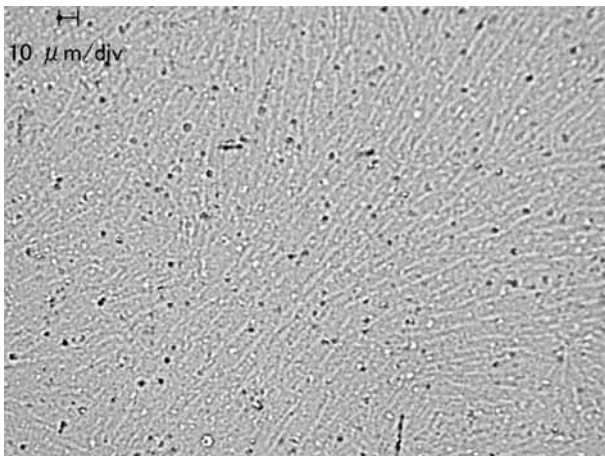


図7 感応膜表面形状（スピコート）

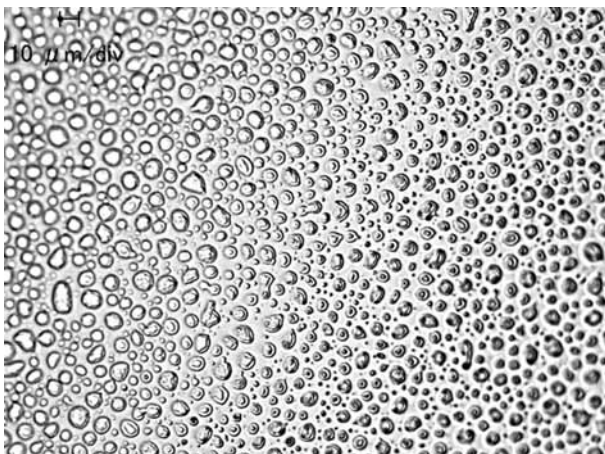


図8 感応膜表面形状（霧化法）

【報告】

る。この溝は作製中に回転を加えているために生じたと考えられる。結果的に感応膜としての総表面積を大きくする効果が得られている。

図8は霧化法での感応膜の形状である。図7と比較すると、スピコート法とは明らかに異なった表面形状であることがわかる。こちらは溝ではなく、微細な粒子が満遍なく付着しているように見える。この形状の違いから、スピコート法による感応膜よりも、更に総表面積を大きくすることができると考えられる。

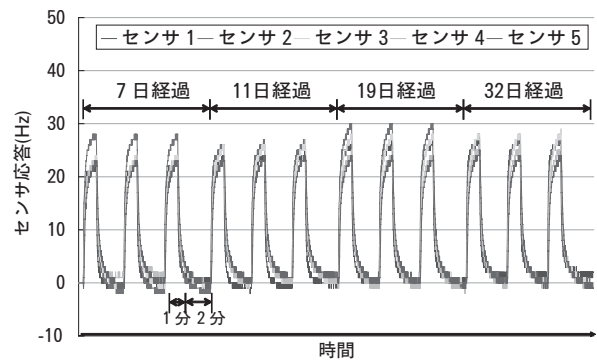


図9 センサ応答特性

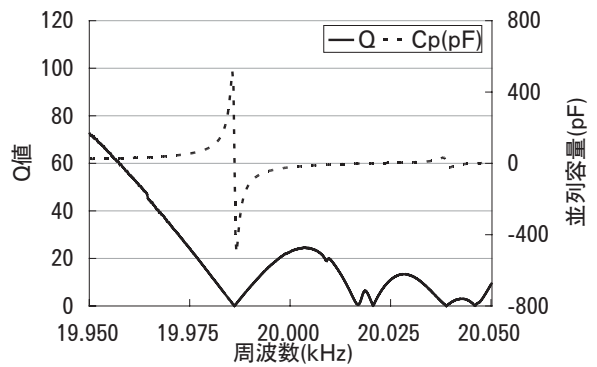


図10 不安定なセンサのQ値

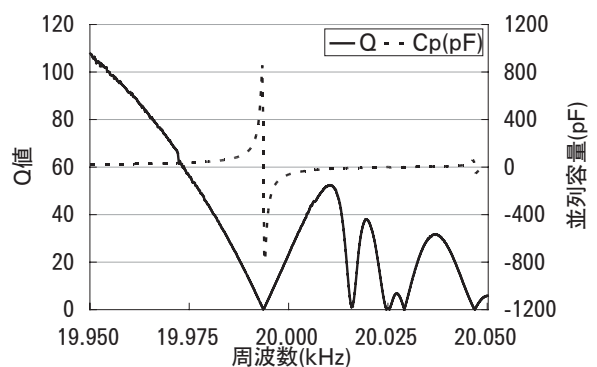


図11 安定したセンサのQ値

② センサ応答

作製直後は、感応膜材料を溶かした溶媒が完全に気化していないためか、発振周波数のドリフトが大きかったため、センサとして作製後1週間から1ヶ月程度の時間経過によるセンサ応答の変化を示す。

(図9)

図より、センサ応答上ではセンサ毎の変動幅は数Hz程度であることがわかる。そこで、センサの安定性を電氣的に評価するため、共振の鋭さを示すQ値を測定した。(図10,11)

安定したセンサと不安定なセンサのQ値を比較すると、共振点前後のQ値の高さが違うことがわかる。センサ応答上で変動幅が大きく、時間経過によらず不安定な応答を示したセンサは、共振点前後のQ値が低く、発振が不安定になりやすいことが確認できた。また、時間経過とともに安定した応答を示すセンサは、共振点前後のQ値が高く、安定した発振ができるものが多かった。従って、センサを作製する前に素材である水晶板をQ値で選別することで、より安定したセンサを作製することができると考えられる。

4. まとめ

スピコート法で作製してQCMにおいてセンサの特性の検討を行った。その結果、液滴下位置固定治具等を用いることによって、スピコート法でのセンサ作製時における再現性および安定性の向上を達成することができた。

謝辞

本研究の遂行に当たり、懇切丁寧なご指導を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科の中本高道准教授、感応膜観察に当たってご協力してくださった工業技術研究所の杉山治機械電子科長、富士工業技術支援センターの中山洋主任研究員に、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 田中 他：静岡県静岡工業技術センター研究報告第52号, 1-4, 2007
- 2) 田中 他：静岡県工業技術研究所研究報告第1号, 1-4, 2008
- 3) W.O.Mcreynolds,J.Chromatogr.Sci.8,685 (1970)