

STW素子を用いたガスセンサの開発

Gas-Phase Surface Transverse Wave Sensor

谷津田 博美
Hiromi Yatsuda

森 敏正
Toshimasa Mori

奈良 誠
Makoto Nara

要 旨

近年、環境分野を中心に様々な状況や場所での各種ガス濃度測定が必要とされ、水晶振動子等を利用したセンサが数多く報告されている。この様なセンサは、測定したいターゲットのガス分子を捕捉する分子認識部位と、認識部位が捕捉したことを電気信号に変換する情報変換部位から構成されている。我々は高感度ガスセンサの実現を目的として、分子認識部位にはプラズマ重合膜（アリルアミン膜、スチレン膜）を使用し、情報変換部位には温度特性が良好で高周波化に有利な水晶基板上を伝搬するSTW（Surface Transverse Wave）を利用したセンサについて検討を行い、利用可能である見通しを得た。

Abstract

The aim of our study is to develop wearable environmental gas sensing system using surface transverse wave (STW) sensor coated with plasma-polymerized (PP) films as gas molecular recognition part. In this study, PP films coated with STW device were prepared from model monomers under atmospheric pressure: allylamine and styrene. The gas sorption property of STW gas sensor devices coated with PP allylamine and styrene was evaluated for water vapor.

1. まえがき

近年、環境、医療、治安、等の多くの分野で様々なセンサが必要とされており、水晶振動子やSAW等の弾性波を利用したセンサが報告されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。この様なセンサは、測定したいターゲット分子を捕捉する分子認識部位と、認識部位が捕捉したことを電気信号に変換する情報変換部位から構成されている。我々は、センサ素子の情報変換部位として温度特性が良好で高周波化が可能な水晶基板上を伝搬する横波型弾性表面波STW（Surface Transverse Wave）⁽⁴⁾⁽⁵⁾を利用し、高感度ガスセンサの検討を行っている⁽⁶⁾。本稿では分子認識部位として、プラズマ重合アリルアミン膜及びスチレン膜を利用したガスセンシングの検討を行ったので報告する。

2. センサ構造

2.1 センサ素子

情報変換部位としてSTW素子を使用する。図1に水晶基板上を伝搬するSAWとSTWについて示す。STWは37度回転yカット水晶基板上でSAWと直行方向に伝搬するSH波で、音速が速く温度特性が良好な特徴が有り、センサへの応用が検討されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。

図2にセンサ素子の概略図を示す。水晶基板上にリフトオフにて電極指をパターンニングした。電極指材料は化学的に安定な金を用いた。結果として、中心周波数が約246MHz、挿入損失約5dBの良好なフィルタ特性を得た。センサ素子はこのSTW素子上に分子認識部位としてガス反応膜を成膜する構造とした。

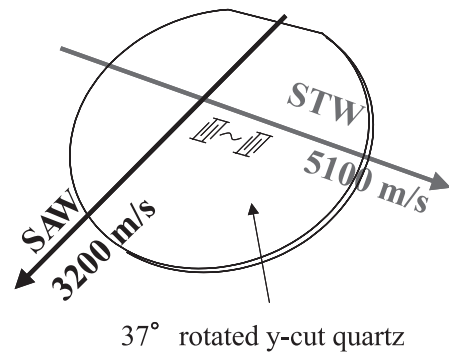


図1 水晶基板上的SAWとSTW
Fig.1 SAW and STW on quartz.

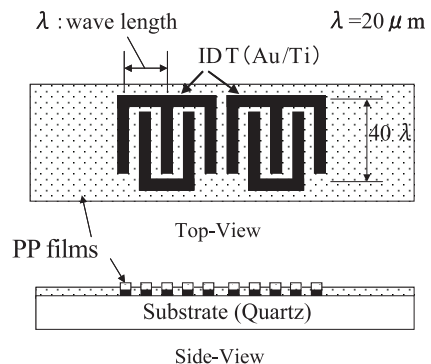


図2 STWセンサ素子
Fig.2 STW sensor device.

2.2 反応膜 (分子認識部位)

ガスセンサの分子認識部位である反応膜として様々な物が検討されているが、本稿ではプラズマ重合法によりアリルアミン、スチレンの2種類の有機反応膜を成膜し検討した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。図3に実験で用いたプラズマ重合装置の概略図を示す。成膜は出力100W、圧力100Paの条件下で行った。成膜時間を変えることで膜厚の異なる反応膜を得た。代表例として、図4にアリルアミンのプラズマ重合成膜時間に対する反応膜の膜厚を示す。図5に成膜前とアリルアミン膜55nm成膜後素子の周波数特性を示す。アリルアミンが成膜される事で中心周波数が800kHz程度低域側へ移動し、挿入損失が約0.5dB増加した。

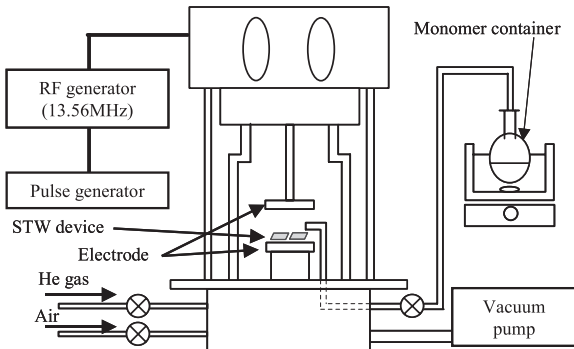


図3 プラズマ重合装置概略図

Fig.3 Plasma-polymerization system.

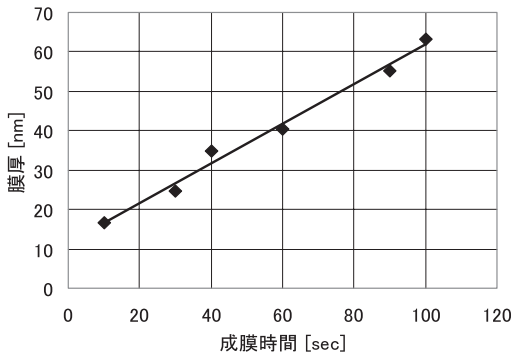


図4 成膜時間と膜厚 (アリルアミン)

Fig.4 Frequency changes of allylamine coated STW devices.

3. STWセンサ素子の感度

STWセンサ素子の質量感度 Δf は素子の中心周波数の二乗に比例して向上し、次式で表される⁽¹³⁾。

$$\Delta f = -\chi_2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m \quad (1)$$

χ_2 : 定数

f_0 : 中心周波数

Δm : 面密度

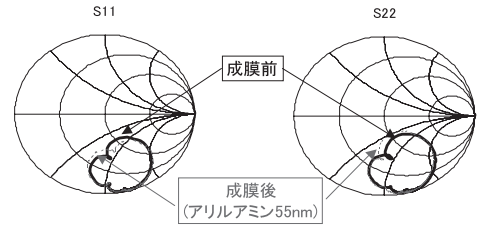
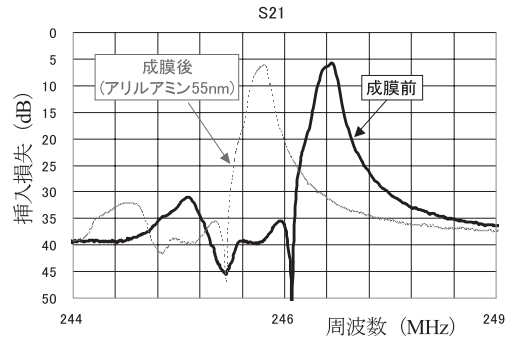


図5 成膜前後の周波数特性比較

Fig.5 Frequency characteristics of STW device before and after allylamine films desposited.

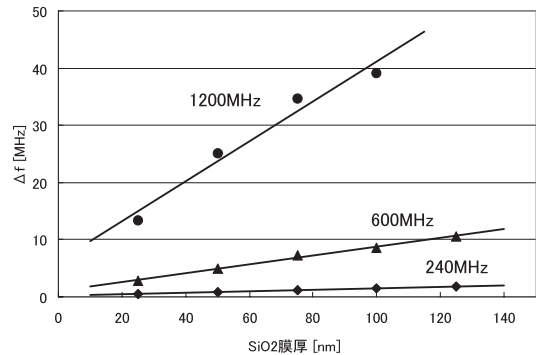


図6 SiO₂膜厚に対する周波数変化量

Fig.6 Frequency changes of SiO₂ coated STW devices.

STWセンサ素子の高周波化による高感度化を確認するため、SiO₂膜を付加したことによる中心周波数変化量を測定した。中心周波数240MHz、600MHz、1200MHzの3種類の素子を作製し、それぞれにスパッタ装置にて25nmから125nmの厚さの異なるSiO₂膜を成膜した。成膜前後で素子中心周波数を測定し周波数変化量を求めた。測定結果を図6に示す。また、これらの結果より求めた素子中心周波数に対する質量分解能を表1にまとめる。

表1 SiO₂膜実験より求めた質量分解能

周波数	240MHz	600MHz	1200MHz
分解能 pg/Hz/cm ²	16.6	2.74	0.63

表1より、(1)式で示される関係が実験的に確認された。

4. 測定回路

図7にセンサ測定回路, 図8に試作したモジュールを示す。分子認識部位のプラズマ重合有機反応膜のガス吸着・脱着特性を, 膜下を伝搬するSTWを用いて測定する。伝搬特性の変化は, STWフィルタでフィードバック型の発振器を構成し, 発振周波数の変化として測定した。

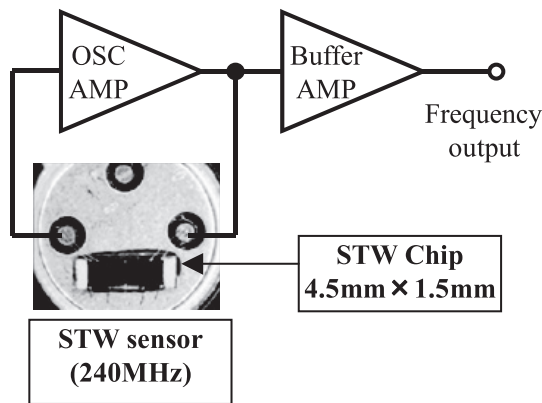


図7 センサ測定回路

Fig.7 Measurement circuit of STW device.

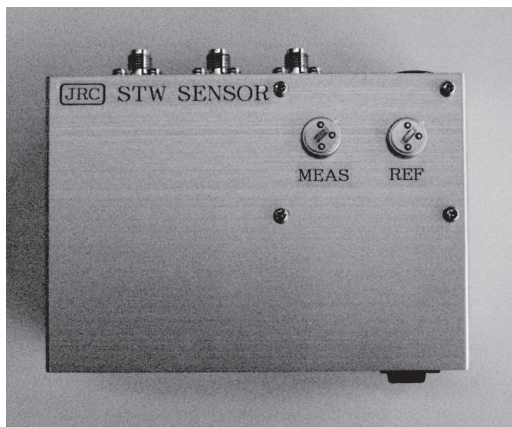


図8 試作モジュール (2chタイプ)

Fig.8 Measurement unit of STW device.

5. 実験方法

プラズマ重合でアリルアミン膜を成膜した素子とスチレン膜を成膜した素子を作製し, 水蒸気とエタノールそれぞれのガスに対する吸着・脱着特性を評価した。実験は恒温槽内で温度35℃一定の条件下で行った。被測定ガスは, 図9に示すような恒温槽内で定温バス (Water bath) を用いて発生させ, 別経路から導入される希釈用N₂ガスの流量を変えることで, 測定容器内濃度を変化させた。STWセンサ及び発振回路は測定容器 (Measuring chamber) 内に配置した。

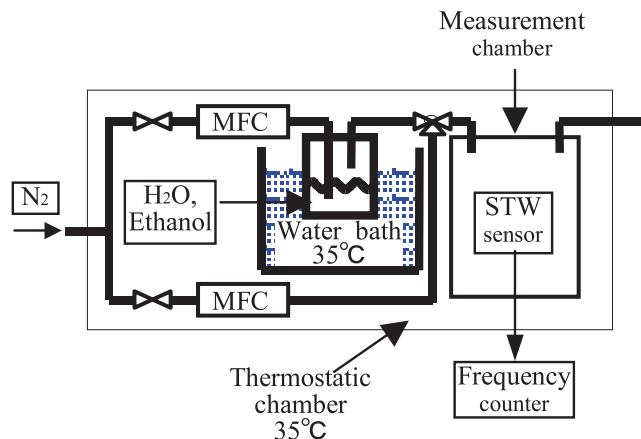


図9 実験概略図

Fig.9 Water vapor sorption measurement setup for PP films coated STW or QCM sensor device.

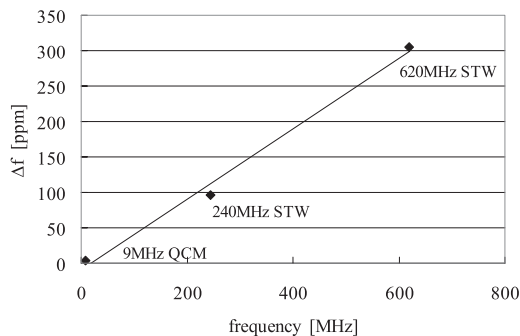


図10 素子周波数による湿度感度比較

Fig.10 Oscillation frequency shift of QCM and STW device at 12%RH.

6. 実験結果

6.1 吸湿実験

膜厚55nmのアリルアミンを成膜した9MHzQCM, 240MHzSTW, 600MHzSTW各素子の湿度約12%RHでの周波数変化を測定した。図10に測定結果を示す。素子中心周波数に比例して周波数変化 (応答) が大きくなる事を確認した。

図11にアリルアミン, 図12にスチレンの各反応膜厚に対する湿度約12%RHでの周波数変化を示す。測定開始から90分間窒素パーージ後60分間湿度約12%RHを保持し, 窒素パーージした。これからアリルアミン膜は湿度に応答するがスチレンは応答しない事が分かる。また, アリルアミン膜厚が厚いほど応答が大きくなっている。この事から湿度吸着は表面だけではなく膜内部まで達していると考えられる。

6.2 エタノールガス実験

図13にアリルアミン, 図14にスチレンの各反応膜厚に対するエタノール濃度約1.1%での周波数変化を示す。測定開始から180分間窒素パーージ後120分間エタノール濃度約1.1%を保持し, 再度窒素パーージした。これからアリルアミン膜, ス

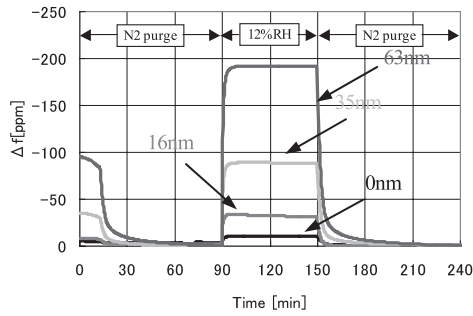


図11 アリルアミン膜の湿度応答

Fig.11 Oscillation frequency shift of PP-allylamine coated STW device at 12%RH.

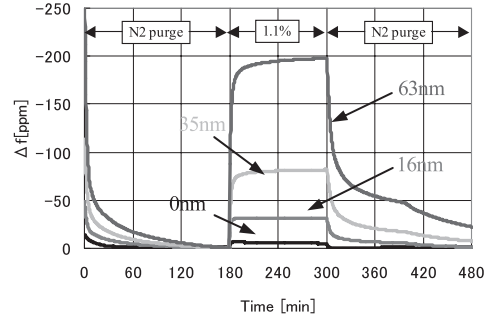


図13 アリルアミン膜のエタノールガス応答

Fig.13 Oscillation frequency shift of PP-allylamine coated STW device at 1.1% gaseous ethanol.

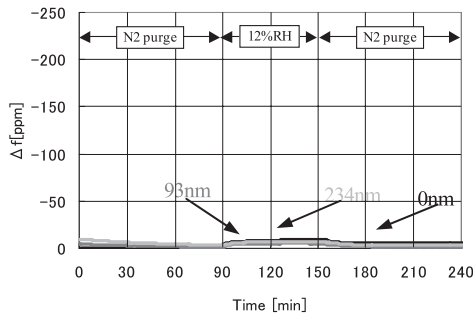


図12 スチレン膜の湿度応答

Fig.12 Oscillation frequency shift of PP-styrene coated STW device at 12%RH.

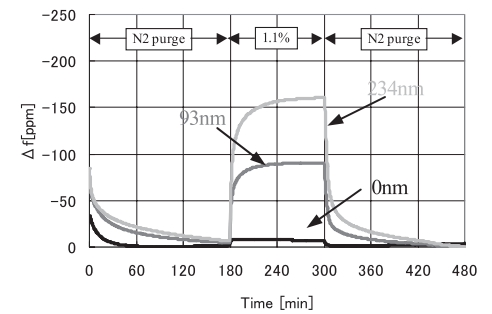


図14 スチレン膜のエタノールガス応答

Fig.14 Oscillation frequency shift of PP-styrene coated STW device at 1.1% gaseous ethanol.

チレン膜共にエタノールに反応する事が分かる。アリルアミン膜について湿度実験と比較すると、湿度と同様に反応膜厚が厚いほど応答が大きい、湿度に比べ吸脱着時間が遅い事が分かる。

7. あとがき

プラズマ重合膜をガス分子認識部位として用い、STW素子を情報変換部位としたセンサシステムにおいて、ガスに対する感度を測定した結果、ガスセンサとして利用可能である見通しを得た。また、素子周波数を高周波化する事で高感度なガスセンサが実現出来る事を確認した。さらにプラズマ重合の膜厚を変更することでも、感度が変わることも確認された。

今後、性質の異なる反応膜を付加した素子の組合せで各種ガスの判別の可能性を検討すると同時に、更なる性能向上(高感度化、小型化)を進める予定である。

謝辞

本件の開発について、産業技術総合研究所 黒澤茂先生、愛澤秀信先生に多大なる協力を頂きました。深く感謝致します。

参考文献

- (1) Y. Kim, et al.: IEEE Freq. Cont. Symp. 1001-1004 (1999).
- (2) T. Nomura, et al.: IEEE Freq. Cont. Symp. 1082-1085 (1999).
- (3) 田伏, 他: 信学技法 US2005-77 19-22 (2005-10).
- (4) H. Yatsuda, et al.: IEEE US Symp. 11~18 (2002).
- (5) A. Renard, et al. : IEEE US Symp. 123-127 (1981).
- (6) 奈良, 他: 信学ソサエティ大会 A-11-4 218 (2005).
- (7) A. Renard, et al.: IEEE US Symp. 123-127 (1981).
- (8) I. Avramov, et al.: IEEE Freq. Cont. Symp. 58-65 (2000).
- (9) 小貝, 他: 信学ソサエティ大会 A-11-3 217 (2005).
- (10) M. Tom-Moy, et al.: Anal. Chem. 1510-1516 (1995).
- (11) S. Kurosawa, et al.: Thin Solid Films 374. 262-267 (2000).
- (12) S. Kurosawa, et al.: Thin Solid Films 457. 26-33 (2004).
- (13) 塩川, 他: EMシンポジウム 講演論文集 77-84 (2003)

用語一覧

- SAW: Surface Acoustic Wave (表面弾性波)
- STW: Surface Transverse Wave (横波型弾性表面波)
- PP: Plasma-Polymerized (プラズマ重合)
- IDT: Interdigital Transducer (電極指)
- RH: Relative Humidity (相対湿度)