

平成21年5月8日現在

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18681017

研究課題名（和文） アクティブ環境操作下における原子層レベル表面反応の実時間計測技術

研究課題名（英文） Development of real-time measurement techniques of surface reactions at the sub-atomic layer level under active environmental control

研究代表者

安部 隆 （ABE TAKASHI）

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00333857

研究成果の概要：半導体製造技術の応用により水晶センサの質量検出限界を向上させるとともに、周辺環境の変動を意図的に与えた場合においても原子層レベルの質量変化をリアルタイムで計測できる技術を開発した。本技術を用いて、光触媒反応などの代表的な表面反応の測定を行ない、原子層の1/10以下の重さの変化を長期間にわたり実時間計測ができることを実証した。本研究は、理化学計測機器への利用のみならず電子鼻等への産業応用にも道を拓く研究である。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2007年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	11,800,000	3,540,000	15,340,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測、マイクロマシン、分析科学、水晶、MEMS

1. 研究開始当初の背景

水晶振動子微小天秤(Quartz-crystal microbalance: QCM)は、その電極上のナノグラムオーダーの質量変化をリアルタイム

で計測できるため、界面現象を計測する理化学機器として基礎研究では重要な機器である。QCMに関する研究は、半導体や電気化学センサ等と比較して集積化への取り込み

が遅く、1990年代後半になってようやく微細加工による QCM の集積化についての報告がされている。それ以前は、水晶は加工が困難な材料であるために物理化学分野の研究者が水晶を加工することはほぼ不可能であった。しかし、現在は、UHF 帯域の周波数制御素子の開発への業界の関心により微細加工 QCM を利用できる研究環境が整いつつある。

このような状況下で、QCM の集積化が、その多機能化の観点から注目を集めている。予想される多機能化能の中でも、「分子の親和性の違いの検出」、「ロバスト性の向上」の2点は特に重要である。前者の報告例として、菌やウイルスがはまり込む分子鑄型と非鑄型を電極上に形成したデュアルタイプの QCM の報告が知られている。この分子鑄型は耐久性に優れており製作後数ヶ月でも使用することができる。このような技術は、防疫、食品検査などの用途において重要である。同様な用途に対しては、SPR 法を含む種々の代替法があるが、QCM 法は光学的に均一にならないような細胞、ウイルスや巨大分子などの検出において優れている点から注目を集めている。一方、後者については、文献にはその可能性を示唆されている程度しか扱われておらず、積極的にその効果を利用した研究例はない。本研究の成果が初めての報告である。ロバスト性の向上は、隣接した QCM の応答を差し引くことにより達成されるが、空間的に近接すること、共振周波数とともに周波数の温度特性が揃っていることが重要である。従って、別ロットで作製した水晶板を用いる可能性がある別々に作製した QCM のアレイを用いた補正は難しい。また、温度変動を伴う測定では、共振周波数に近接したスプリアスとの結合により共振周波数のジャンプが観察されることがある。これを避けるためには、スプリアス振動の低減を同時に行なう必要がある。これらの全てを実現するためには、既に報告されている微細加工なしで集積化させる方法では不十分であり、水晶 MEMS 技術の利用が不可欠である。

2. 研究の目的

QCM 法の長所は本当に質量を検出できることにある。しかし、現実には、厳密な環境制御なしに再現性よく質量変化の測定を行なうことは困難であった。このために、質量検出によらない光学的な手法が幅広く利用されるようになってきている。本研究では、利用者の観点に立ち、再現性を向上させることと環境に依存せずに原子層レベル以下の質量変化を追求できる高感度な QCM の開発を目指した。これを実現すれば、従来の QCM では測ることができない環境変動下での表面や界面の現象をリアルタイムで観察するこ

とができる。このように、QCM に新たな付加価値を与えるとともに、通常の使用法においても、再現性が向上し利便性が格段に向上すると期待できる。

3. 研究の方法

東北大で開発されたドライエッチング技術を基盤とする水晶 MEMS 技術を用いて、水晶に微細加工を加え、振動エネルギーの閉じ込めによる集積化と S/N に関わる周波数の安定性を同時に実現することを目指した。この加工後の形状の最適化に関しては、経験に裏付けられた従来形状に固執せずに数値シミュレーションによるアシストによる形状の最適化も積極的に行なった。

次に、上記の加工技術で作製した QCM アレイを用いて、照射下で原子層レベル以下の感度の相当する値まで周波数変動を補正できるかどうか検証を行なった。

最後に、上記の要求を満たす QCM アレイを用いて、紫外線照射下における光酸化反応、光触媒反応の実時間計測を実施した。

また、上記の研究の過程で学んだ製造上、利用上の都合を考慮した新型の QCM を考案しその実用性も評価した。

4. 研究成果

(1) 形状最適化に関わる研究成果

厚みすべり振動が振動子の端面まで到達すると厚み屈曲振動や輪郭振動等の他の振動モードと結合し振動エネルギーの損失が発生することが知られている。この振動の伝播の様子は有限要素法を用いると定性的に解析することができる。図1に未加工の場合の振動子の振動伝播の解析結果を示す。振幅の大きさの違いは濃淡で示しているが、端面にまで振動が伝播していることが分かる。

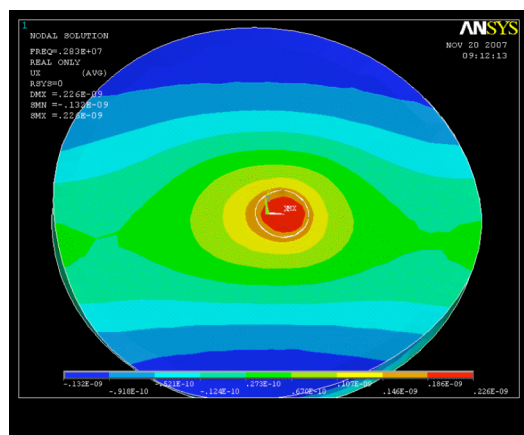


図1 未加工の場合の振動伝播の様子

図2にコンベックス形状を有する場合の振

動子の振動伝播の解析結果を示す。この場合には、未加工の場合と比較し電極周辺部に振動が閉じ込められていることが分かる。ただし、非常に弱い x 軸方向への振動伝播が端面まで達していることが確認できる。ここで、理想的な形状について考察すると、振幅分布に従って質量負荷の分布を与えないと結晶内にストレスが発生しエネルギーが損失するはずである。実際に、振幅分布に従った形状に設計した場合についても解析を行った結果、電極周辺部へほぼ完全に振動を閉じ込めることができることが明らかになった。

次に、水晶 MEMS 技術で、振動子を微細加工し、 Q 値を比較してみた。その結果、未加工時の2倍、コンベックス加工時の1.5倍近くまで、 Q 値が改善された。 Q 値はエネルギーの損失を示すパラメータであり、以上の結果は解析結果を支持するものである。

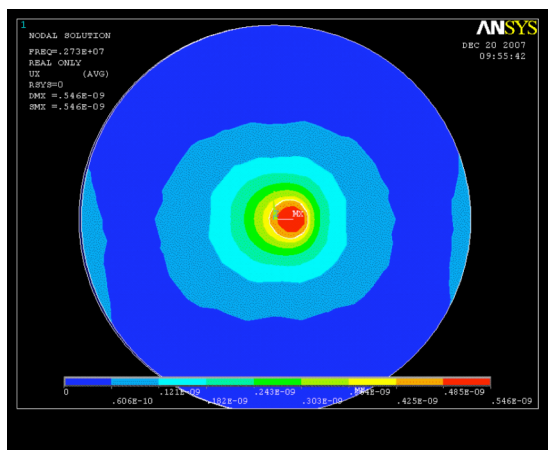


図2 コンベックス形状へ加工した場合の振動伝播の閉じ込め効果

(2) 環境変動下での界面反応計測への応用
水晶 MEMS 技術で作製した QCM アレイを用いて、紫外線照射下における応答を測定した。標準的な QCM では、気相中では焦電効果および温度変化による共振周波数のドリフトのために表面反応を実時間で測定することは不可能である。液相中においても、環境変化が緩やかなために見かけ上は明確な変化が見られないがドリフトと質量変化が重なった応答を示しているはずである。従って、参照用 QCM で影響分を除去することが不可欠である。図3に紫外線照射時の QCM の応答例を示す。まず、焦電効果による周波数増加が観察され、次に、温度上昇による緩やかな周波数減少が観察された。周波数増加量は紫外線強度に比例していた。参照用 QCM で周波数変化を差し引くとその変動

は大きくても1時間で0.6 Hz以下に低減することができた。4日間では、2 Hz以下にすることに成功している。市販 QCM では、1分程度で1 Hz以下の周波数変動を安定していると判断するが、同一規準(共振周波数、時間を補正)では、0.03 Hz以下の安定度を示した。このように、環境変動下でありながら、厳密に環境制御した QCM よりも優れた安定性を示した。

以下に、実際の測定例として、アルカンチオール(alkanethiol)の光酸化反応と各種有機材料の光触媒反応による分解の実時間測定例を示す。図4に紫外線照射下におけるアルカンチオールの光酸化反応の測定結果を示す。図4(a)は、標準の QCM による測定結果であり、環境変動下の計測が不可能であることが一目瞭然である。図4(b)は、本研究で開発した QCM アレイによる結果であり、緩やかな周波数減少が測定された。この周波数変化はチオール1分子あたり3つの酸素の質量に対応しており既知のチオールの光酸化モデルと一致した。測定感度は、原子層レベルよりも遙かに微量の変化まで測れることが測定結果から分かる。

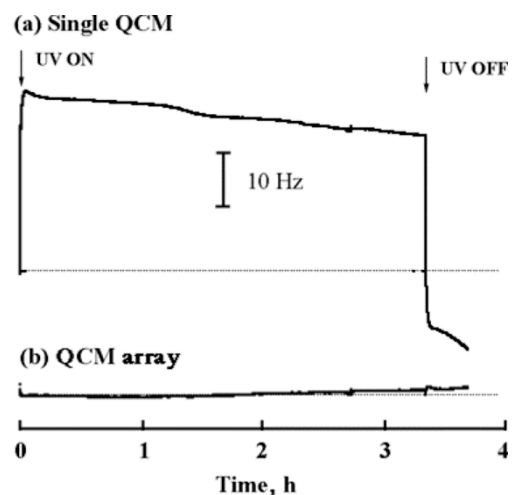


図3 紫外線照射時の QCM の応答例

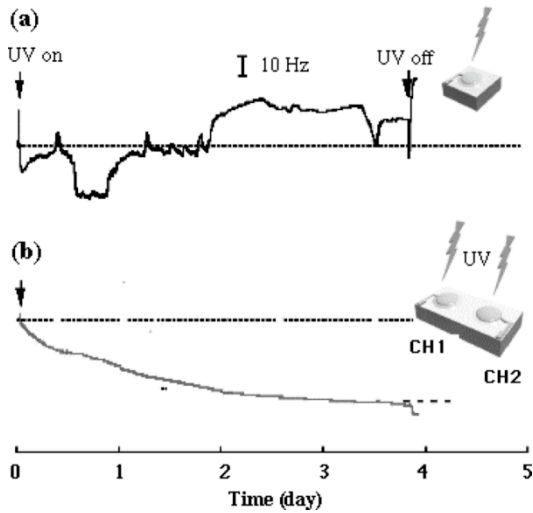


図4 紫外線照射時におけるアルカンチオール
の光酸化反応の実時間測定例
(a) 標準の QCM による測定例 (b) 本研究
で開発した QCM アレイによる測定例

次に、光触媒反応による色素分子（メチレンブルー）の分解の実時間測定を行なった。本測定は、市販の光触媒評価装置でも測定が可能であり、本測定法の検証のために比較した。図5 (a)は標準の QCM による測定結果であり、周波数は一旦増加した後に減少に転じており周波数の温度特性に依存した応答を示している。一方、筆者らが開発した QCM では、図5 (b)に示すように紫外線照射により周波数が増加していることが分かった。共振周波数が一定になるまでの時間は約6時間であり、透過強度の測定により求めた分解時間（図5 (c)）とほぼ一致した。市販の光触媒評価装置は、色素分子の分解を利用した装置であり使用できる分子に制限がある。これは、光触媒膜の性能を評価するために開発されたものであるためである。一方、QCM 法では、原理的にどのような分子でも評価が可能である。

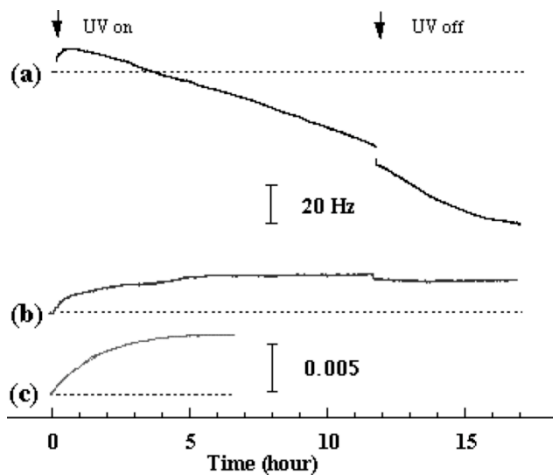


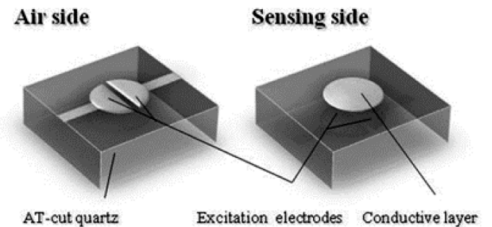
図5 光触媒によるメチレンブルーの分解
反応の実時間測定例 (a) 標準の QCM による
測定例 (b) 本研究で開発した QCM アレイ
による測定例 (c) 透過強度測定による結果

そこで、代表的な界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を光触媒膜で被覆された測定用

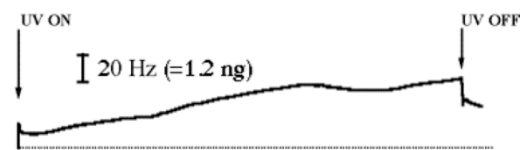
QCM 上に吸着させて分解挙動を測定してみた。図6にその結果を示す。標準の QCM に

おいても数 ng を超える分解量であれば、環境変動による周波数変動よりも大きな周波数変化を示すために分解していることが推察できる。しかし、環境変動による周波数変化量は予測することが困難であること、偶然に測れたように見えても定量性に欠けていることが本研究で開発した QCM アレイによる測定結果との比較で分かる。途中で照射を止めて測定する方法もベースラインが一定である保証はなく疑わしいことも分かる。従って、環境変動下における測定例は多くあるが、厳密に測れた例は本研究がはじめてであろう。

以上、本研究で開発した QCM は、ロバスト性に優れているために太陽光下での測定などのようなオンサイトにてリアルタイムで評価することもできる。この意味においても、水晶 MEMS 技術によって、QCM に新しい付加価値を与えることができた。



(a) Single QCM



(b) QCM array

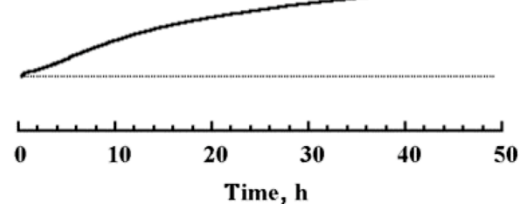


図6 光触媒による界面活性剤 (SDS) 分解

反応の実時間計測例 (a) 標準の QCM による測定例 (b) 本研究室で開発した QCM アレイによる測定例

(3) 新 QCM の提案

標準の QCM は、一対の振動を励起するための電極を表裏面に有する。従って、測定面から電極を取り出す必要があり、流路中の現象を研究しようとする場合には、取り扱いが難しいことが課題であった。また、QCM に処理する膜の均一性を向上するためにスピンコート法を利用する場合には、標準の QCM では処理面から電極を引き出すのが困難である。そこで、図 7 に示す電極配置の新しい QCM を考案した。

図 7 考案した片面振動励起型 QCM

この QCM では、測定面にある浮き電極の方向に一対の励起用電極から逆方向の電界が印可される。これにより、振動方向が逆の一対の厚みすべり振動が励起される。厚みすべり振動は x 軸方向に変位するために、x 軸方向に平行に電極を配置すれば摩擦による損失を低減できる。この QCM を実際に、前述の光触媒のゾルゲル膜のスピンコートや主な発表論文に示した流路中でのバイオセンシングへ利用するなど、多目的に利用できることを明らかにした。また、本 QCM のアレイが水溶液中で安定に発振することを確認し、常温から 60 度まで温度変動をさせた場合において、参照用 QCM によって共振周波数のドリフトを 10 分の 1 にまで低減できることを明らかにした。完全に消去できなかったのは、実装した流路材料との熱膨張の違いによるものであり、実装形状と材料の最適化が今後の課題である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ①. Takashi Abe, Hiroki kishi, Design and fabrication of a Gaussian-shaped AT-cut quartz crystal resonator, Proceedings of MEMS, 1, 908頁-911頁, 2009年, 査読無
- ②. Takashi Abe, Hiroshi Kato, Evaluation of photocatalytic reactions by using miniaturized QCM array, Technical digests of Power MEMS 2008, 1, 177頁-180頁, 2008年, 査読無
- ③. Makoto Higuchi, Masahiko Hashimoto, Hirokazu Kaji, Matsuhiko Nishizawa, Takashi Abe, Immobilization technique of

sensing materials for miniaturized QCM array, Proceedings of THE 25 th SENSOR SYMPOSIUM, 1, 373頁-376頁, 2008年, 査読無

- ④. 安部 隆, MEMS製造技術が拓く次世代水晶振動子の可能性, 化学工業, 12, 596頁-601頁, 2008年, 査読無
- ⑤. Makoto Higuchi, Masahiko Hashimoto, Matsuhiko Nishizawa, Takashi Abe, Measurement of antigen-antibody reaction by a QCM based biosensor suitable for mounting on a flow cell, Chemical Sensors, 24, 106頁-108頁, 2008年, 査読無
- ⑥. Takashi Abe, Hiroshi Kato, Design and Evaluation of An Antiparallel Coupled Resonators for Chemical Sensor Applications, Analytical Chemistry, 79, 6804頁-6806頁, 2007年, 査読有
- ⑦. Hiroshi Kato, Makoto Higuchi, Masahiko Hashimoto, Matsuhiko Nishizawa, Yasuhisa Fujii, Naoya Ichimura, and Takashi Abe, Proceedings of THE 24 th SENSOR SYMPOSIUM, 1, 244頁-247頁, 2007年, 査読無
- ⑧. Hiroshi Kato, Masahiko Hashimoto, Makoto Higuchi, Hiroki Kishi, Hirokazu Kaji, Matsuhiko Nishizawa, Takashi Abe, Chemical Sensors, 23, 130頁-132頁, 2007年, 査読無
- ⑨. Takashi Abe, Xinghua Li, Dual-channel Quartz-crystal Microbalance for Sensing under UV Radiation, IEEE Sensors Journal, 7, 321頁-322頁, 2007年, 査読有
- ⑩. Takashi Abe, Hiroshi Kato, Xinghua Li, Matsuhiko Nishizawa, IN-SITU MEASUREMENT OF THE PHOTOOXIDIZATION PROCESS OF A LKANETHIOL SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS USING DUAL-CHANNEL QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE, Proceedings of MicroTAS, 2, 1330頁-1332頁, 2006年, 査読無

[学会発表] (計 10 件)

- ①. 樋口 誠, 西澤松彦, 安部 隆, Dual QCM センサを用いたバイオセンシング, 平成 21 年電気学会全国大会, 平成 21 年 3 月 17 日, 札幌
- ②. 樋口 誠, 橋本昌彦, 梶 弘和, 西澤松彦, 安部 隆, 第 25 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 平成 20 年 10 月 16 日, 沖縄

- ③. 樋口 誠、橋本昌彦、梶 弘和、西澤松彦、安部 隆、 Evaluation of Electrochemical-based Biolithography Method for Immobilization of Proteins on a QCM array、2008年電気化学日米全国大会、平成20年10月13日、ホノルル (USA)
- ④. 樋口 誠、橋本昌彦、梶 弘和、西澤松彦、安部 隆、QCMを用いた流路中2ch同時計測、第17回 化学とマイクロ・ナノシステム研究会、平成20年5月20日、福岡
- ⑤. 樋口 誠、橋本昌彦、梶 弘和、西澤松彦、安部 隆、フローセル対応型水晶振動子バイオセンサを用いた抗原抗体反応の計測、第45回化学センサ研究発表会、平成20年3月31日、山梨
- ⑥. 加藤 寛、安部 隆、Dual QCM センサを用いた光触媒反応の実時間計測、平成20年電気学会全国大会、平成20年3月21日、福岡
- ⑦. 樋口 誠、橋本昌彦、加藤 寛、西澤松彦、安部 隆、フローセル対応水晶振動子バイオセンサの開発、第16回化学とマイクロ・ナノシステム研究会、平成19年10月30日、筑波
- ⑧. 加藤 寛、樋口 誠、橋本昌彦、梶 弘和、西澤松彦、藤井泰久、市村直也、安部 隆、片面電極で振動励起する厚み滑りモード振動子の小型化、第24回「センサ・マイクロマシンと応用システム」、平成19年10月16日、東京
- ⑨. 加藤 寛、橋本昌彦、樋口 誠、岸 宏

- 樹、梶 弘和、西澤松彦、安部 隆、片面電極から励起可能な水晶振動子バイオセンサの開発、第44回化学センサ研究発表会、平成19年9月15日、東京
- ⑩. 加藤 寛、西澤松彦、安部 隆、片面電極で振動励起可能な水晶発振式化学センサの開発、第15回化学とマイクロ・ナノシステム研究会、平成19年5月25日、仙台

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安部 隆 (ABE TAKASHI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00333857

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし