

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19560431

研究課題名（和文） 水晶振動子を用いた環境汚染物質認識センサの開発

研究課題名（英文）

Development of a sensor using quartz resonators for detecting contaminants

研究代表者

村岡 茂信（MURAOKA SHIGENOBU）

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：40097994

研究成果の概要（和文）：代表的な温室効果ガスであるCO₂ガスと悪臭の原因物質であるNH₃ガスを検出対象ガスとし、アクリルニトリルスチレン（AS）、ポリアクリル酸（PAA）を感応膜として塗布した水晶振動子（QCM）をこれらの環境汚染物質検出センサとして開発した。また、湿度測定用センサとしてPEIを塗布したQCMも開発した。これらのセンサにCO₂ガス、NH₃ガス等の環境汚染物質を導入し、このときのセンサ出力をニューラルネットで処理してガスの識別を行い所望の結果を得た。

研究成果の概要（英文）：We developed a sensor using a quartz crystal microbalance (QCM) coated with a film adsorbing a contaminant. CO₂ and NH₃ gases were used as contaminants. The films were made from acrylonitrile styrene (AS) for CO₂, polyacrylic acid (PAA) for NH₃, polyethylenimine (PEI) for humidity. The contaminants were distinguished by applying artificial neural network to the output of QCMs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：センシング工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：センサ，環境汚染物質，水晶振動子，感応膜，QCM

1. 研究開始当初の背景

住居や車などの住空間を構成している部材には、過敏症を誘発する化学物質を放散するものが多い。また、工場等からの二酸化酸

素の排出は地球温暖化の原因となっているし、車等から排出される窒素酸化物の健康への影響も懸念されている。過敏症対策、地球環境の保全、排ガス対策等の観点から、これ

らの環境汚染物質を監視することが重要で、これらを簡便かつ迅速に検出できるセンサの開発が待望されている。

2. 研究の目的

水晶振動子の共振周波数が電極表面の微小な質量変化に比例して変化することを利用して、大気中に含まれる環境汚染物質の局所情報をリアルタイムで簡便に検出できる環境汚染物質センサを開発する。

3. 研究の方法

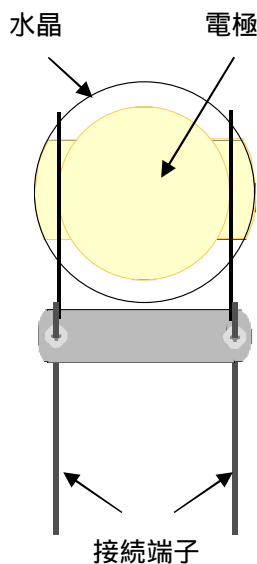


図1 水晶振動子

環境汚染物質を吸着する感応膜を開発し、図1のようなATカット厚み滑り水晶振動子の電極上にこの感応膜を塗布し、これに環境汚染物質を吸着させ、このときの水晶振動子の周波数変動から環境汚染物質を検出識別する。まず、各々の感応膜を塗布した水晶振動子の周波数変動の様子を環境汚染物質ごとにデータベース化する。つぎに、種々の感応膜を塗布した水晶振動子を同一空間に設置し、この空間に環境汚染物質を導入したときの、これらのQCM出力をニューラルネットワークにより処理して環境汚染物質の識別を行う。また、この種の吸着は数十分にわたってゆっくりと進行することが多い

ため、環境汚染物質の検出には時間を要するのが一般的である。そこで、短時間での検出を実現するために、水晶振動子の吸着初期における周波数変動から環境汚染物質を識別する方法も開発する。

4. 研究成果

開発した環境汚染物質識別センサは、水晶振動子の共振周波数が電極表面の微小な質量変化に比例して変化することを利用したもの(QCM)で、水晶振動子の電極上に感応膜としての脂質膜を塗布し、これに選択的に吸着された環境汚染物質の量を水晶振動子の周波数変化から検出識別するものである。本研究では大気中の環境汚染物質を検出することが目的であるが、この大気中には必ず水分が含まれている。感応膜は環境汚染物質のみならず水分をも吸着するので、まず、水分をよく吸着する感応膜を開発し、この感応膜を塗布したQCMにより湿度を検出して湿度補正を行った。湿度吸着用として5種類の感応膜(ポリ塩化ビニル(PVC)、アクリルニトリルスチレン(AS)、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンイミン(PEI))をスピコーターにより水晶振動子両面に蒸着されている電極の片面に塗布した。つぎに、これらの感応膜を塗布したQCMの湿度に対する周波数変化の特性を図2に示す実験装置を用いて調べた。この結果、ポリエチレンイミン(PEI)を塗布したQCMの湿度変化に対する周波数変化量は他の感応膜を塗布したQCMの周波数変化量と比較して極端に大きく(-280~-20 Hz/%程度)なった(図3参照)ので、これを湿度センサとして使用することにした。

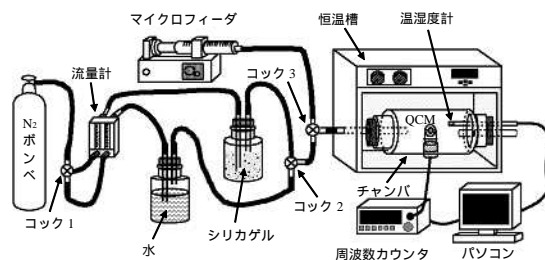


図2 実験装置の概略図

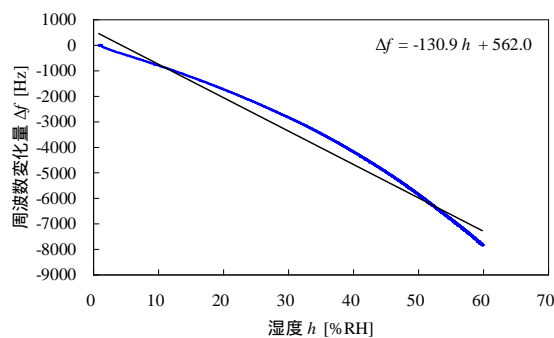


図3 PEIを塗布したQCMの湿度 h と周波数変化量 Δf の関係の一例

さらに、このPEIを塗布したQCMについて、PEIの膜厚と湿度感度の関係（ $-30\text{ Hz}/\mu\text{m}$ 程度）についても調べた（図4参照）。

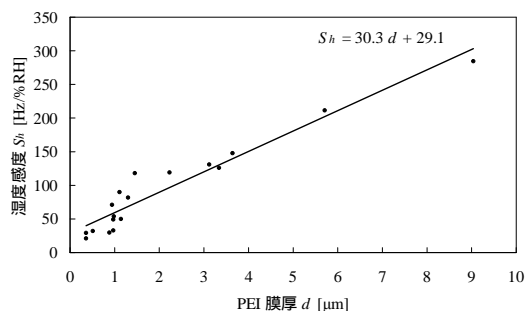


図4 PEI膜の膜厚と湿度感度の関係の一例

これらについては、日本機械学会関西支部2007年度技術情報交流会、日本エネルギー学会関西支部第52回研究発表会、石油学会関西支部第16回研究発表会、第26回センシングフォーラム（計測自動制御学会）で報告した。

検出対象環境汚染物質として代表的な温室効果ガスである CO_2 と悪臭の原因物質である NH_3 に的を縛り、 CO_2 ガスに対してアクリルニトリルスチレン（acrylonitrile styrene (AS)), NH_3 ガスに対してポリアクリル酸（polyacrylic acid (PAA))をそれぞれの感応膜として選定し、これらをスピコーターにより水晶振動子両面に蒸着されている電極の片面に塗布した。感応膜を塗布した水晶振動子を図2の実験装置に設

置し、それぞれの CO_2 ガス（図5参照）と NH_3 ガス濃度に対する感度（図6参照）を求めた。この結果、ASを塗布したQCMの CO_2 に対する感度は

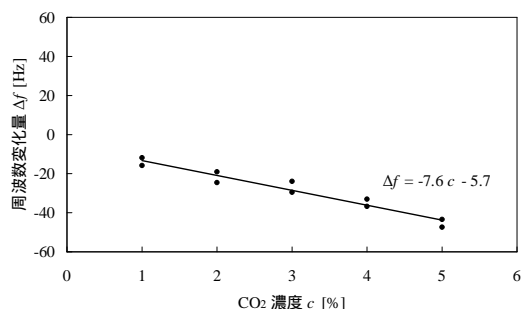


図5 ASを塗布したQCMの CO_2 ガス濃度と周波数変化量の関係の一例

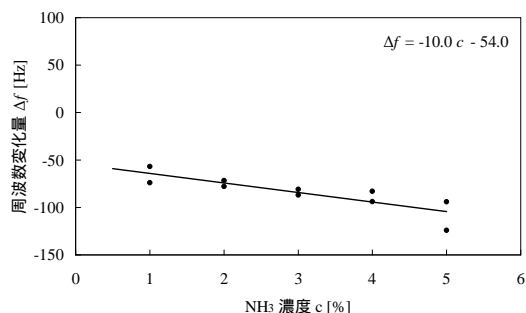


図6 NH_3 ガス濃度と周波数変化量の関係の一例

$-8.0 \sim -7.6\text{ Hz}/\%$ 程度、PAAを塗布したQCMの NH_3 濃度に対する感度は $-16.1 \sim -10.0\text{ Hz}/\%$ 程度となった。また、湿度測定用感応膜であるPEIを塗布した水晶振動子についても CO_2 ガス（図7参照）と NH_3 ガス（図8参照）に対する感度を調べた。さらに、ASを塗布した水晶振動子（図9参照）とPAAを塗布した水晶振動子（図10参照）の湿度に対する特性も調べた。

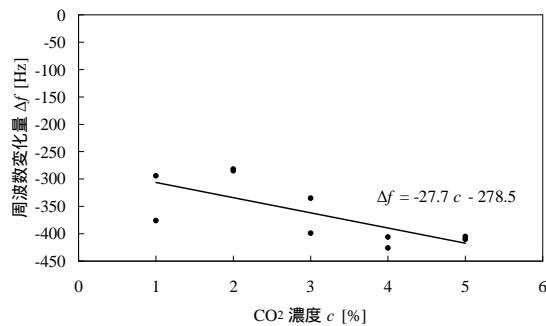


図7 PEIを塗布したQCMのCO₂ガス濃度 c と周波数変化量 Δf の関係の一例

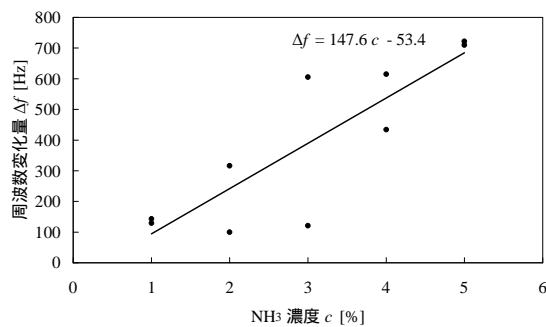


図8 PEIを塗布したQCMのNH₃ガス濃度 c と周波数変化量 Δf の関係の一例

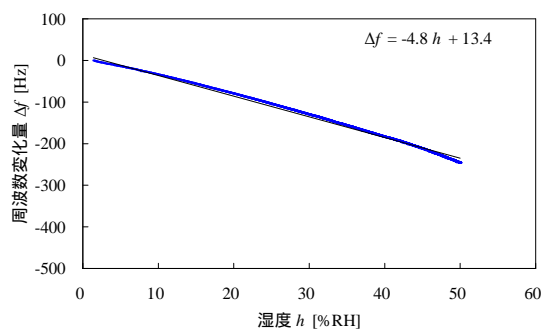


図9 ASを塗布したQCMの湿度 h と周波数変化量 Δf の関係の一例

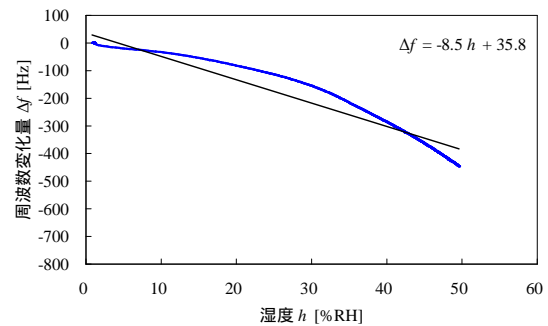


図10 PAAを塗布したQCMの湿度 h と周波数変化量 Δf の関係の一例

また、QCMの周波数変化量は、環境汚染物質を吸着したことによる周波数変化量と湿度変化による変化量の和になっていることも明らかになった。

つぎに、環境汚染物質を識別するため、ASを塗布したQCM、PAAを塗布したQCM、PEIを塗布したQCMを配置した空間にCO₂ガス、NH₃ガス等の環境汚染物質を導入し、このときのQCMの出力をニューラルネットワークにより処理して環境汚染物質の識別を行い、95%以上の確率で識別に成功した。

環境汚染物質の感応膜への吸着は数十分にわたってゆっくりと進行することが多いため、環境汚染物質の検出には時間を要する。そこで、環境汚染物質ごとに吸着初期(1~2分)のQCMの周波数変動の特徴を調べ、この特徴から環境汚染物質の識別を行うことにより、短時間での識別が可能になった。

以上の結果、これらのセンサが環境影響物質を識別するためのセンサとして有用であることが明らかになった。また、QCMを用いることにより環境影響物質を局所的かつリアルタイムで簡便に測定できる目処がついた。本研究結果については雑誌論文として報告する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

村岡茂信 矢野満明 喜田義宏 市川耕造：フォトリソグラフィと微細レーザ加工による高速応答サーモパイルの作製，日本材料学会会誌「材料」，査読有，56-3, 272/277 (2007)

大阪工業大学・工学部・講師
研究者番号：70368140
(H20 H21：連携研究者)

(3)連携研究者 無し

〔学会発表〕(計4件)

水晶振動子による CO₂ 濃度の検出，横井寿俊，村岡茂信，大植弘義，東本慎也，天野秀紀，長尾慎吾，山本智瑛，計測自動制御学会 第 26 回センシングフォーラム— センシング技術の新たな展開と融合 — 資料 pp.127/132 (2009.9.28) 東京工業大学

マイクロブリッジ型熱電対を用いたフローセンサ，木下就介，村岡茂信，矢野満明，阿曾康正，田中昌秀，辻本泰之，計測自動制御学会 第 26 回センシングフォーラム— センシング技術の新たな展開と融合 — 資料 pp.171/176 (2009.9.28) 東京工業大学

江草慎哉，山田峰嗣，横井寿俊，金畑彰太，大植弘義，東本慎也，村岡茂信：高分子膜で表面修飾された水晶振動子の湿度センサへの応用，石油学会関西支部 第 16 回研究発表会日本エネルギー学会関西支部 第 52 回研究発表会合同研究発表会講演予稿集 pp.62/63 (2007.12.7) 関西大学

江草慎哉，山田峰嗣，横井寿俊，金畑彰太，大植弘義，東本慎也，村岡茂信：QCMを用いた湿度センサ，日本機械学会関西支部 2007 年度技術情報交流会 (2007.10.30) 大阪大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

村岡 茂信 (MURAOKA SHIGENOBU)
大阪工業大学・工学部・教授
研究者番号：40097994

(2)研究分担者 (平成 19 年度)

東本 慎也 (HIGASHIMOTO SHINYA)