

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25820175

研究課題名(和文) 超高感度QCMの実現に関する研究～周波数オフセット位相同期型QCMの開発～

研究課題名(英文) Research on Realization of Ultrahigh Sensitive QCM -Development of Frequency Offset Phase Locked QCM

研究代表者

今池 健 (IMAIKE, Takeshi)

日本大学・理工学部・助教

研究者番号：10548093

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：数ng以下の付着物質の質量を検出できるQCM(水晶振動子微量秤)の性能向上のため、周波数オフセット位相同期型QCMを提案した。回路側の電気的特性、水晶振動子の電気・機械的特性、QCMに塗布した感応膜の化学的特性についてそれぞれ検証し、エタノールガスセンサとして空気に対する濃度10ppm～270ppmについて試験を行った結果、ガス濃度に応じた出力が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the performance of QCM (Quartz Crystal Micro Weigh Scale) capable of detecting mass of adhered substances of several nanograms or less, frequency offset phase locked QCM was proposed. The electrical characteristics on the circuit side, the electrical and mechanical properties of the quartz resonator, and the chemical characteristics of the sensitive membrane applied to the QCM were examined, and as a result of testing as concentration of 10 ppm to 270 ppm in air as an ethanol gas sensor, the gas concentration it is clarified that an output is obtained.

研究分野：高安定発振器の開発とその性能評価

キーワード：QCM 水晶発振器 位相同期 水晶振動子 DDS

1. 研究開始当初の背景

数ナノグラム以下の微小質量変化を水晶振動子の共振周波数変化として検出する QCM(Quartz Crystal Microbalance: 水晶振動子微量秤)はバイオセンサとして、抗原抗体反応の計測や、においセンサ等、比較的分子量の大きい計測に近年多く利用されている。

しかし、大気中の汚染物質測定等の分子量の小さいガス測定への利用範囲は限定されている。これは、数 ppb または数 ppt といった極めて希薄な雰囲気中では、QCM に付着するガス分子の質量が小さいためである。環境ガス計測における公定法としては、ガスクロマトグラフィ法、赤外線利用による測定、SPR(Surface Plasmon Resonance)等があげられる。しかし、装置の導入・維持コストが QCM に比べて 2 桁以上必要となるほか、装置の移動にも制限があり、測定にも長時間を要する。

一方 QCM では比較的簡便で、非常に安価な上に、再現性にも優れていることから、QCM を環境計測に応用できれば、環境モニタリングのコストを大幅に削減できる。また、QCM は上記公定法に必要となるサンプルを収集する工程が必要が無く、安価であることを活かして空間内をリアルタイムで多点同時計測が可能のため、ガス測定のみならずクリーンルーム等の汚染分布の状況把握などにも応用が期待できる。

QCM に関する研究は国内外のバイオ系、化学系の研究グループによって行われていることが多く、そのほとんどは QCM 表面のガス吸着膜の吸着効率を向上するものである。しかし QCM の性質上、目的とする物質のみと選択的に反応し、かつ高感度化という両者を実現させるには大きな困難を有する。これに対して、研究代表者は振動子側の性能向上、回路側の性能向上により QCM の高感度化を行う事に着目した。

通常 QCM は図 1 に示すような 1 枚の円形水晶板上に電極を蒸着させた形状をしているが、QCM センサの精度を向上する手法として一枚の水晶板上に 2 組の電極対を用意した Dual QCM (以下 D-QCM と記す) が報告されている。D-QCM では、2 台の水晶発振回路を構成し、片方の振動子のみに物質を付着させる。そして、両者の発振周波数の差分から質量を検出するため、温度変化に対する発振周波数変化の影響をある程度キャンセルできる。しかし、比較的高性能な周波数カウンタが必要になるため、高コストとなる。



図 1 QCM の形状

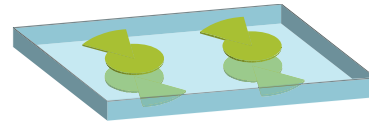


図 2 Dual QCM の形状

研究代表者は、これまでに発振周波数の高安定化に関する研究を行っており、位相同期ループ回路(PLL)を扱ってきた。その中で、制御ループ内の負帰還電圧が 2 発振器間の瞬時周波数差に応じた変化することを利用し、電圧測定により周波数変化を検出可能であるという着想に至った。これにより、周波数カウンタを使用せずに周波数変化を測定できるため、カウンタのゲート時間による測定時間の制限を回避できるほか、PLL により 2 台の発振周波数のふらつきの影響をキャンセルでき、上記の問題点に対応できると考えた。この QCM 方式を位相同期型 QCM (以下 PL-QCM と略す) として提案し、これまでに 1ng の質量変化を数 V の電圧変化として検出可能な事を明らかにした。

2. 研究の目的

本研究ではさらなる高感度化のために発振周波数を高周波化し、測定感度をさらに向上させることが目的である。そのため下記 3 点についてそれぞれ性能向上することに着目した。

- (1)水晶振動子形状の最適化
- (2)電気回路側の最適化
- (3)吸着膜条件の最適化

まず、(1)に関して、数 10MHz 以上の共振周波数を持つ水晶振動子は厚さが数 10 μ m となりセンサとして大気中や液中に暴露する場合の機械的強度が著しく低下するほか、高周波化することによりアイソレーションが低下し、水晶板上での機械的振動や発振回路上の電気的結合が検出感度の劣化をもたらすためこれらを改善する。

(2)に関して、より高感度な測定が期待できる周波数オフセット型位相同期 QCM を提案し、従来方式の問題点を改善する。

(3)に関して、エタノールガスに感応性を示す材料としてオレイン酸が挙げられるが、どのような条件で QCM センサに塗布すれば高感度な計測が可能となるか明確では無いため、最適な条件を見出し検出感度を改善する。

3. 研究の方法

研究代表者が提案した周波数オフセット PL-QCM の構成を図 3 に示す。同図は 2 つの水晶発振器を用いて PLL を構築しており、通常の PLL との違いは、図 2 で示したように 2 個の水晶振動子が同一の水晶基板上に作製された振動子を使用する点である。これにより 2 つの水晶振動子の諸特性はほぼ同一となる。発振器 B 側を基準とし、発振器 A を QCM センサとする。発振器 B は発振器 A の周波数

と常に同一の周波数となるよう動作する．このため、発振器 A 側に物質付着による発振周波数の低下が起こると、それと同一周波数となるよう補正するために直流電圧 V_d の値が変化する．この電圧を測定することで質量変化を検出できる．また、位相比較器からの出力をバラクタダイオードに帰還しないと、制御ループが切断され D-QCM 方式となる．通常は図中 V_c の電圧測定のみで質量を検出できるが、より高精度な測定を行う場合には、制御ループを開回路にし、発振器 B の周波数を周波数カウンタで測定し、温度センサとしてマイクロコンピュータで補正することが可能である．

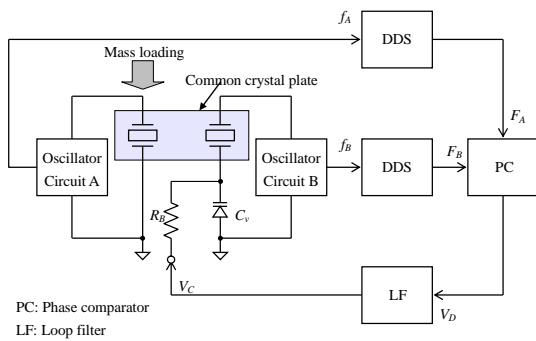


図3 周波数オフセット
位相同期型 QCM の原理図

周波数オフセット PL-QCM の精度向上のためには、水晶振動子の発振周波数を高周波化する事が最も効果的である．このためには、水晶振動子の厚さを薄くしなければならない．しかし、対象とする共振周波数では、振動板を液中・大気中に暴露するためには強度が十分ではないため実用的ではない．そこで、図4に示すように有限要素法による圧電振動解析により高周波化と強度を保つための振動子物理形状の検証を行った．

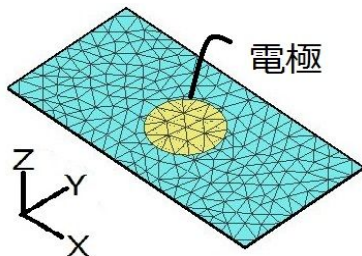


図4 有限要素法による
水晶振動子の振動姿態解析

希薄なガス濃度をコントロールし、QCM の応答特性を実験するため、本研究費で購入した標準ガス発生装置（パーミエータ）を使用してガス流量に対する特性を評価した．

4. 研究成果

(1) 振動子側の改善（振動子の物理形状）

両振動子間のアイソレーション確保のため、図5の形状のように電極間にグループ加工を行った場合について有限要素法でコンピュータシミュレーションを行った結果、5dB 程度アイソレーションが向上した．さらに、物理的強度を維持したまま、より高周波化、すなわち薄型化をするために、振動子の電極周辺のみを逆メサ型に加工（図5右側振動子）することを提案した結果、振動子全体を薄くした場合に比べて、さらに 10dB のアイソレーション向上を達成した．これは同じ面積の水晶板上により多くの電極を実装可能なることを意味しており、一度の測定で複数の項目を測定できるセンサの実現が期待できる．図6に実際に作製した QCM センサの一例を示す．更なるアイソレーションの改善を考えた場合、周波数引き込み現象が起こる原因は2つの振動子の共振周波数が極近接しているためであると考え、共振周波数を引き込みが起こらない程度に離調させ、次項で述べる電気回路側で改善を行うこととした．

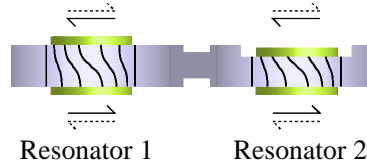


図5 アイソレーションを改善した
水晶振動子の形状（断面図）

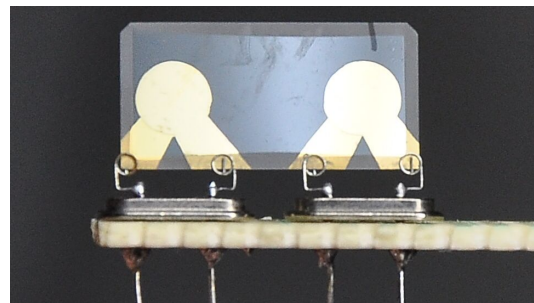


図6 実際に作製した QCM センサの一例

(2) 回路側の改善（位相同期回路の新規構成）

両振動子の振動周波数を引き込みを起こさない程度に離調させた状態の下で位相同期させるために図3で示したように DDS を用いた．これにより、水晶板上での両振動子の共振周波数は離調させたまま、位相比較器に入力する周波数は同一周波数にする事が可能となり、位相同期が可能となった．水晶発振器に求められる条件として、VCXO の周波数可変感度は低いほど本方式の検出感度は改善されるため、高感度化すると計測可能な濃度範囲が狭まる．しかし、DDS を使用することで周波数の粗調範囲を大幅に変更することが可能となるため、高感度化とガス濃度変化に対するレンジの拡大を実現した（図

7).

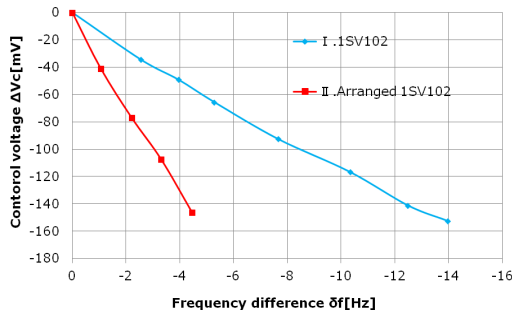


図7 微小質量変化を模擬した周波数変化に対する検出感度特性の一例

(3)吸着膜(感応膜)側の改善(膜塗布の最適条件)

本研究ではエタノールガスを検出対象とした。エタノールガスに対して感応性を示す材料として、オレイン酸を使用した。水晶振動子両面にオレイン酸を塗布するために、オレイン酸をエタノールで希釈しディップコーティングを用いた。オレイン酸の濃度が5wt%を超えた場合、水晶発振器が発振を起こさなかったため、濃度を0.5wt%~5wt%の範囲で実験を行い、感度が最大となる条件を求めた結果、図8に示すように1wt%がエタノールに対して最も高感度な反応を示した。この傾向は、飽和状態に近いエタノール雰囲気で行った場合と、10ppm~270ppmの希薄なエタノールガス濃度で行った場合の両方で生じ、図9で示すようにガス濃度に応じた出力が得られた。

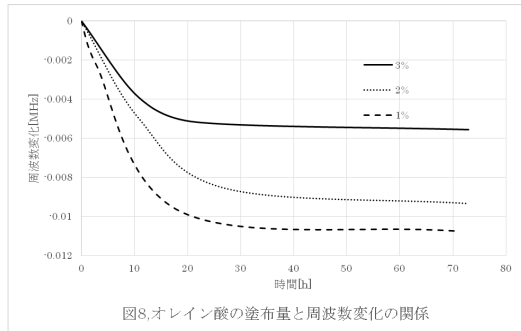


図8,オレイン酸の塗布量と周波数変化の関係

図8 感応膜の濃度に対する反応

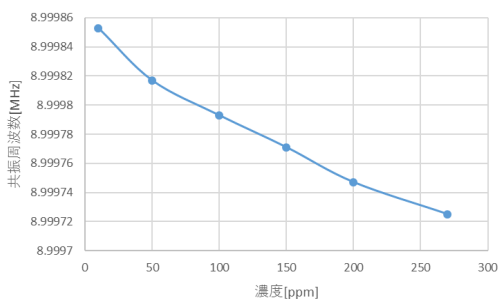


図9 希薄雰囲気中での反応

<引用文献>

Takashi Abe and Xinghua Li:“Dual-Channel Quartz-Crystal Microbalance for Sensing Under UV Radiation”, IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 7, NO. 3, MARCH (2007) 321-322

Y. Kaneko, T. Imai, Y. Sakuta, and Y. Sekine, International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications,, pp.233-234 (2010)

金子陽佑,今池健,作田幸憲,関根好文「位相同期型 QCM の検出感度に関する検討」,電気学会計測研究会, IM11-039(2011)

5. 主な発表論文等

[学会発表](計15件)

脇野裕司,今池健,作田幸憲,水晶振動子によるガスセンサの性能評価,電気学会東京支部千葉支所研究発表会,平成28年10月9日,八海山セミナーハウス(新潟県・六日町)

坂田健,今池健,作田幸憲,QCMを利用したエタノールセンサの感応性の向上,電気学会東京支部千葉支所研究発表会,平成28年10月9日,八海山セミナーハウス(新潟県・六日町)

香取宏昭,今池健,作田幸憲,周波数オフセット位相同期型QCMの発振回路構成に関する検討,電気学会東京支部千葉支所研究発表会,平成28年10月9日,八海山セミナーハウス(新潟県・六日町)

曾我晃二郎,今池健,作田幸憲,エタノール検出用QCMセンサーの電気的特性に関する検討,電気学会東京支部千葉支所研究発表会,平成27年10月31日,山中共同研修所(山梨県・南都留郡)

山下大介,今池健,作田幸憲,周波数オフセット位相同期型QCMの検出感度に関する検討,電気学会東京支部千葉支所研究発表会,平成27年10月31日,山中共同研修所(山梨県・南都留郡)

山田翔平,今池健,作田幸憲,位相同期型QCM用水晶振動子の逆メサ構造に関する検討,電気学会計測研究会,平成27年2月12日,ホテル千秋閣(徳島県・徳島市)

山下大介,山田翔平,今池健,作田幸憲,位相同期型QCM回路の特性評価,電気学会千葉支所研究発表講演会,平成26年11月9日,八海山セミナーハウス(新潟県・六日町)

山田翔平,今池健,作田幸憲,逆メサ型PLL-QCM用水晶振動子の検討,電気学会東京支部千葉支所研究発表会,平成26年11月9日,八海山セミナーハウス(新潟県・六日町)

山下大介,山田翔平,今池健,作田幸憲,Improvement of the isolation of a Crystal Resonator for Phase Locked Loop (PLL), International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications,平成26年7月4日,プーケ

ット(タイ王国)

山下大介, 今池健, 作田幸憲, 位相同期型 QCM 用水晶振動子の作製と温度特性, 電気学会全国大会, 平成 26 年 3 月 20 日, 愛媛大学城北キャンパス(愛媛県・松山市)

手塚俊行, 山田翔平, 今池健, 作田幸憲, 有限要素法による水晶振動子の周波数特性解析に関する基礎的検討, 電気学会東京支部千葉支所研究発表会, 平成 25 年 11 月 23 日, 山中共同研修所(山梨県・南都留郡)

位相同期型 QCM 用水晶振動子の温度特性, 山下大介, 山田翔平, 今池健, 作田幸憲, 電気学会東京支部千葉支所研究発表会, 平成 25 年 11 月 23 日, 山中共同研修所(山梨県・南都留郡)

長谷川真一, 山田翔平, 今池健, 作田幸憲, ウェットエッチングによる水晶振動子の加工に関する基礎的検討, 電気学会東京支部千葉支所研究発表会, 平成 25 年 11 月 23 日, 山中共同研修所(山梨県・南都留郡)

山田翔平, 金子陽佑, 今池健, 作田幸憲, A New Technique for Improving Sensitivity of Quartz Crystal Microbalance based on Phase Locked Loop, Analog VLSI Circuits(AVIC2013), 平成 25 年 10 月 16 日, モントリオール(カナダ)

山田翔平, 金子陽佑, 今池健, 作田幸憲, 位相同期型 QCM の検出感度に関する実験的検討, 電気学会東京支部連合研究会, 平成 25 年 9 月 3 日, 東京電機大学(東京都・足立区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今池 健 (IMAIKE, Takeshi)

日本大学・理工学部・助教

研究者番号: 10548093