

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560863

研究課題名(和文) 表面ダイナミクスに依拠した炭素質感応膜の有機ガス応答過程の解明

研究課題名(英文) Analytical study on carbonaceous sensing layers to chemical impulses based on gas-sorption dynamics

研究代表者

杉本 岩雄 (SUGIMOTO, Iwao)

東京工科大学・コンピュータサイエンス学部・教授

研究者番号：70350501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ガス分子が可逆的に吸脱着するニオイセンサ感応膜表面において、化学刺激による表面状態の機微な変化をプローブ顕微鏡により評価した。表面電位や表面相互作用力などの表面物性は、極性の大きなガス分子の収着(吸着・吸収)により大きく変化することが明らかとなった。感応膜で被覆した水晶振動子のインピーダンス解析により、電氣的等価回路を基に、感応膜の粘弾性を評価した。極性分子のアルコールは収着により弾性を増加させ、非極性分子の炭化水素は弾性を減少させる傾向が認められた。空間のガス拡散、感応膜表面での吸脱着、膜内部への拡散(溶解)の素過程を組み合わせて数理モデルを構築し、センサ応答との対応から有効性を確認した。

研究成果の概要(英文)：The surface potentials and interaction forces of chemical sensing layers have been evaluated by scanning probe microscopy, which can identify the shape-oriented changes induced by chemical impulses. The pectin-sputtered films composed of the densely packed columns have the amphiphilic characteristics with carbonaceous structure. These surface characters of the films are sensitively affected by the polar chemical species. Based on an electric equivalent circuit, impedance analysis revealed that the elasticity of the films has been increased by the sorption of polar species. On the contrary, the non-polar species tend to slightly change the surface characteristics. We can recognize that the sensor responses can be simulated by a combination of the sorption processes, such as a diffusion, adsorption, and solvation, using the structural parameters of the films.

研究分野：表面科学

キーワード：膜表面 ガス吸着 感応膜 過渡応答 数理モデル

1. 研究開始当初の背景

水晶振動子に代表されるガス吸着型ニオイセンサは、ガス分子の吸着脱離に応じた過渡応答を出力するため、感応膜表面における動的変化を精緻に解析できることが期待される。

ガス分子は表面吸着から膜内部拡散に移行し、感応膜の動的物性変化はセンサ応答(振動子特性)に反映される。実環境においては、水蒸気や空気分子など予め存在するプレ吸着分子の挙動を考慮する必要がある。これらのプレ吸着分子と測定対象となるガス分子との協調的な吸脱着現象を時空間的に明らかにすることが本質的課題となる。

このような研究は、感応膜の設計・作製に留まらず、ガス分子の挙動に応じたセンサ応答の解析まで、分かりやすいセンサ出力によるシステムの最適化を可能にすることが期待される。

2. 研究の目的

感応膜表面におけるガス分子の吸着・吸収過程により誘導される膜物性の動的変化を把握し、センサ応答にどのように反映されているかを明らかにする。

炭素質カラムをモチーフ構造とする感応膜の構造パラメータに注目し、ガスによる化学刺激に応じて敏感に膜物性値を変化させる最適構造を抽出し、その作製方法を探求する。

感応膜の表面物性を支配する表面電位と表面相互作用力をモチーフ(カラム)構造と対応させ、どのように分布しているかを明らかにする。また、ガスによる化学刺激に応じた変化を調べ、ガス分子の構造的特徴と物性変化との関連性を明らかにする。さらに、感応膜のマクロな物性として、粘弾性に注目し、この物性量に関しても同様に化学刺激による影響を明らかにする。

数値モデルにより、ガス拡散・表面吸着・脱離・膜内部拡散の過程を組み合わせ、センサ応答をシミュレートし、膜構造パラメータと化学刺激との関連性を論理的に明確にする。

3. 研究の方法

(1) 感応膜の特徴化と構造制御

糖に代表される生体物質は放電による炭化を受けやすく、高周波スパッタ法による炭素質薄膜の作成条件を探索した。スパッタ材料を糖類とその類縁体、タンパク質などとし、放電条件も考慮して炭素質カラム構造の特徴化を探索した。また、真空蒸着法も加えて、感応膜の構造的分類を試みた。

(2) プローブ顕微鏡による膜表面物性の評価

ケルビン・フォース・プローブ法により、稠密カラム構造を有する感応膜表面の電位分布を、カラムのヘッドおよび界面に注目し

て調べた。乾燥下と加湿下において、有機ガス刺激(化学刺激)を与えたときの影響を分析した。化学刺激はガス拡散管法に抛り、一定濃度の有機ガスを窒素フロー(350mL/min)をキャリアとして供給した。また、ダイナミック・フォース・モード法により、表面相互作用力の影響を同様に調べた。また、表面物性値とガス分子構造との関連性を定量的構造物性相関として統計的解析手法により構築した。ガス分子の分子記述子は、半経験的分子軌道法により策定した。

(3) 水晶振動子による感応膜の粘弾特性の評価

水晶振動子の電極上に形成した感応膜の粘弾特性を、インピーダンス解析により、電気的等価回路に基づき評価した。この粘弾特性は膜バルクの性質を反映するものであり、(2)と同様にガス拡散管法により窒素フローをキャリアとした化学刺激を与えた。

(4) 数値モデルによるセンサ応答のシミュレーション

感応膜におけるガス吸着・内部拡散の素過程を数値モデル化し、これらを組み合わせ、センサ応答のシミュレーションを行った。さらに、ガス源からの空間移動(拡散)過程も考慮して、センサ応答曲線との対照評価を介して、モデルの有効性を検証した。

4. 研究成果

(1) 高周波スパッタ法により作製した感応膜の構造制御

炭素質カラム構造を有するペクチンスパッタ膜の透過型電子顕微鏡(TEM)観察より、基板界面付近は上下2層の平坦層より成ることが明らかになった。下層は基板へのアンカー層で、上層はカラムが成長する下地となるバッファ層と見なすことができる。バッファ層の上に成長するカラムの先端部は隣のカラムと融着しているものが多く、カラムは根元細りして折れやすいことも明らかになった(図1)。

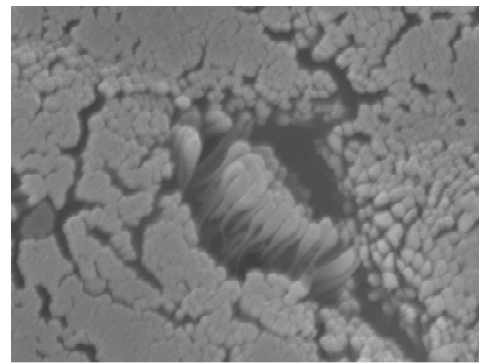


図1 カラムが根元細りしたスパッタ膜

さらに、電子線回折測定より、これら全ての層は非晶質であることが分かった。また、この炭素質薄膜はイオン液体やイオン交換水

を含浸しやすく、カラムの膨潤やアンカー層のはく離などの兆候が認められた。

炭素質膜のカラムの均質性と高密度化を向上させるべく、ペクチンの高周波スパッタ製膜条件を検討した。ヘリウムをスパッタガスに用いているが、0.7~3.0Paの圧力範囲で安定して製膜できることが分かった。この際、放電電力は80Wに統一した。低圧製膜ではカラムの根元が細いため折れやすく、島状や線状に欠落している部分が散在する膜が得られる。一方、高圧製膜ではカラムで緻密に覆われた均質な膜が得られた。この高圧下では、カラムの先端（ヘッド）が融着することで一体化し、連続的な畦状模様に空隙が穿入した構造で特徴づけられた膜が得られた（図2）。

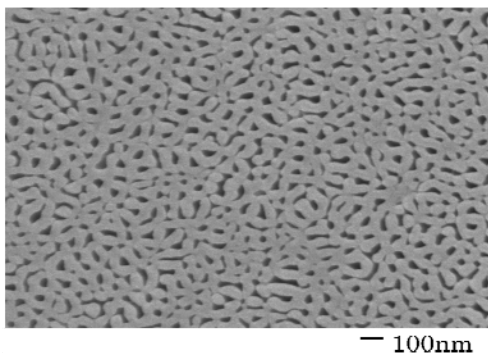


図2 高圧（3.0Pa）条件でのスパッタ膜

ペクチンと炭素とを混合させたターゲットを調整し、同様に高周波スパッタを行った。ペクチン：炭素=4：1で作成したターゲットからは、カラム根元がしづく状に細くならない円筒状の短いカラムより成る緻密な膜が得られた（図3）。このように炭素を共存させたターゲットからは、アンカー層が厚くなる傾向が見られた。

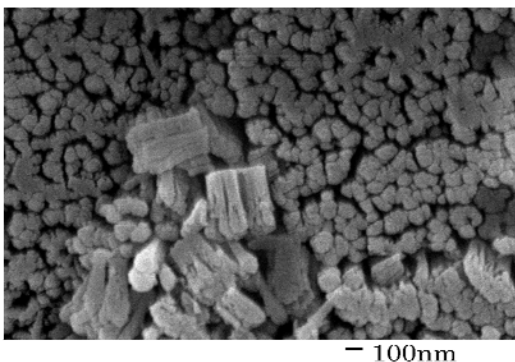


図3 含炭素ターゲットによるスパッタ膜

高周波スパッタリングによる炭素質薄膜作製に関して、ペクチン以外の多糖類を探索した。アガロース、セルロース、カードラン、デキストラン、キチンからはペクチンと同様に稠密カラム構造を有する炭素質薄膜を生じ、広く多糖を高周波スパッタすると稠密カラム構造より成る薄膜が得られる傾向が示された。さらに糖の類縁物質を探索し、myo-イノシトール由来の薄膜においても同様の

構造が認められた。

一方、カルボキシ基を有するアルギン酸やガラクトロン酸はカラム下地の平坦層は形成されるが、カラム層は成長しないことが明らかになった。カルボキシ基から脱炭酸による分解が要因と考察できる。

多糖をしのぐメジャーな生体高分子と言えるタンパク質（コラーゲンやゼラチン）さらに構成要素のアミノ酸（チロシンやフェニルアラニン）を高周波スパッタリングすると、丸みを帯びた小石を隙間無く敷き詰めた粒状構造より成る薄膜が形成されることが分かった。

(2) 化学刺激による感応膜表面物性に及ぼす影響

感応膜の表面物性に及ぼすガス吸着の影響を調べた。稠密カラム状構造を有する膜表面における電位や相互作用力を、プローブ顕微鏡を用いて分析した。

炭素質稠密カラム状構造より成るペクチンスパッタ膜を用いて、化学刺激により誘起されるガス感応膜の表面電位と表面相互作用力への影響をプローブ顕微鏡により評価した。前者はケルビン・プローブ・フォース測定、後者はダイナミック・フォース・モード測定に依った。

化学刺激には、エタノール・2-プロパノール・酢酸エチル・シクロヘキサン・ヘキサン・ヘプタン・ジエチルエーテルおよび水蒸気を用い、1000ppm（窒素がベースガス。約300 mL/min）に調整した。さらに、化学刺激を与える前のコンディショニングには、乾燥状態（相対湿度 RH 0%）と加湿状態（RH 60%）に分けて状況設定をした。

まず表面電位に関しては、乾燥状態での初期値は負側（-75mV 平均）に、加湿状態での初期値は正側（+150mV 平均）に分布した。また、いずれの場合においても、表面電位は経時的に負側にシフトしていくことが認められ、この変化率（変化速度）は加湿状態では乾燥状態より大きくなった。

エタノールや水蒸気の吸着（吸着と吸収）により、この変化率は乾燥下および加湿下を問わず顕著に増大する。また、加湿下では、非極性種による化学刺激により、無刺激に比べてその変化率が若干減少した。一方、乾燥下では、極性・非極性を問わず、化学刺激によりその変化率が若干増大することが認められた。極性ガスは非極性ガスより、増加量が大きくなる傾向がある。これらの VOC 吸着による電位変化は、VOC ガス分子の屈折率・誘電率・分極率など外部電場に対する感受性と正の相関があることが分かった。また、カンチレバーがポインティングしている微小領域の局所的な温度上昇も示唆されることから、表面近傍の自由電子が表面電位に影響を及ぼしていることが推察される。

相互作用力に関しては、乾燥状態に比べて、加湿状態で顕著に増大することが認められ

た。また、化学刺激に対する経時変化に関しては、極性種では増大傾向、非極性種では減少傾向がみられた。吸着速度については、エタノールと水で顕著に大きく、相互作用力や表面電位に関する影響が大きく表れた。これらプローブ顕微鏡による表面物性値は刺激分子の誘電率、分極率、屈折率など電子的・立体的パラメータと強い相関を有することも明らかになった。

また、これらの表面物性値のマッピングからは、変化に対する場所依存性は認められず、局所的なガス吸着は確認できなかった。

化学刺激ガス種と表面電位および表面相互作用力との間の定量的構造物性相関を策定した。物性を表面相互作用力とする重回帰式を構成する主な分子記述子を抽出すると、電子分布の偏りによる局所的な部分電荷に関係するもので占められた。一方、物性を表面電位とした重回帰式では、電子分布の非均一性に加え、分子の形状因子と HOMO-LUMO 電子軌道も大きな影響を及ぼしていることが示された。これらの表面解析より、吸着分子との間の電子的相互作用が、吸着現象のメインファクターであることが示唆された。

(3) 化学刺激による感応膜バルク物性に及ぼす影響

化学刺激が感応膜の粘弾性特性にどのような影響を与えるのかを調べ、感応膜のバルク物性に対する影響を調べた。水晶振動子のインピーダンス解析により、その電極上に形成した感応膜の粘弾特性を、電気的等価回路を介して評価した。

炭素質薄膜をはじめ種々の感応膜を被覆した水晶振動子をインピーダンス解析したところ、主共振に加えて微弱な副共振（スプリアス）が高い周波側に現れるものが、厚くて不均一な膜では多く認められた。セルロース膜は緻密なカラム構造より成るため副共振が抑制されて、高いQ値を示した。この膜は低い濃度（200ppm）の化学刺激に対しても粘弾性が変化した。すなわち、エタノールやブタノールを吸着することでQ値が低下し、コンプライアンス（コンダクタンスの逆数。弾性の指標）や内部摩擦によるエネルギー損失（抵抗値で、粘性を反映）は上昇する傾向が見られた。これらの変化は、膜の軟化を示唆している。

様々なタイプの薄膜で被覆した水晶振動子を高濃度な有機ガス（1000 ppm）に曝してインピーダンス解析を進めた。ペクチンスパッタ膜やリグニンスパッタ膜において、エタノールおよび酢酸エチルの化学刺激により、各々の膜の粘性が低下し、弾性が増大することが確認できた。これらの有機ガスを多量に吸着することで粘弾性を大きく変化させることが明らかになった。同様に、ワックス蒸着膜では、親和性の高いヘキサンによる化学刺激により、粘性が増加し、弾性が低下する。一方、吸着し難いエタノールや酢酸エチルで

は、粘弾性の変化は無視出来る程度であることも明らかになった。このように、中庸な粘弾性を有する感応膜では、化学刺激に対して粘性と弾性が逆相関で応じることが示された。

グルコース蒸着膜はカaramel状の粘稠質な薄膜であり、ワックス膜と同様にヘキサンの親和性が強い。そのヘキサンの吸着により、粘性と弾性がともに低下した。また、グルタミン酸蒸着膜はカリフラワー様の構造体が緻密に集合した構造を有す。この膜では、親和性の高いエタノールの吸着により、粘性と弾性がともに増大することが認められた。このように、粘稠質や硬質といった極端な粘弾性を有する薄膜では、粘性と弾性は正の相関をもって化学刺激に応じることが示された。

化学種で粘弾性の変化をまとめると以下のようなになる。極性種のエタノールの吸着により大きな影響を受ける薄膜では、弾性は増加するよう変化する。一方、粘性は増加と減少のどちらの場合もあり得る。ブタノールも同様の傾向を示すが、変化が小さい。水素結合による分子間ネットワークがバインダーとなり、弾性の増加につながったと推察される。

一方、非極性種のヘキサンの吸着により大きな影響を受ける薄膜の場合、弾性は減少するよう変化する。一方、粘性に関しては増加と減少のどちらの場合もあり得る。

このように、薄膜（感応膜）と化学種との組み合わせにより、粘弾性変化に多様なパターンがあることが示された。

(4) ガス吸着・拡散の数理モデルによるセンサ応答のシミュレーション

有機物質のスパッタ膜を感応膜とする質量検知型水晶振動子センサの動的応答を記述する数理モデルを構築することを検討した。ガス分子のマクロ的な挙動は気体分子濃度に多大な影響を与え、それは3つの過程に分類できる。すなわち、①空気中における移動と拡散、②感応膜表面における吸着と脱離、③感応膜内における拡散、である。これらのプロセスに分けて数理モデル化し、それらの組み合わせより、センサ応答を高精度にシミュレートできることを示した。

具体的には、以下の5つの取り組みにより検討した。

①センサ応答を決定する感応膜内の吸収ガス分子質量を求めるため、膜表面に吸着したガス分子がFickの拡散方程式に従って膜内に拡散すると仮定し、ラプラス変換・ラプラス逆変換によりガス分子質量を表す時間関数モデルを導出する手法を構築した。

②ガス源で生じたガス分子は空気中を拡散して感応膜に到達するため、空気中の拡散現象と感応膜内の拡散現象とを拡散方程式により表した。これら連立偏微分方程式を基に、感応膜表面でのガス分子濃度と濃度勾配の連続

条件よりモデル化し、ラプラス変換を用いて系の支配方程式の解法を構築した。また、感応膜を代表する有機系高分子の拡散係数を細孔モデルで近似的に表現した。

③連立偏微分方程式によりセンサ応答をモデル化する際、時間関数モデルを解析的に求めた。空気中および感応膜内それぞれの領域における境界条件を満たすグリーン関数を用いて系の支配方程式の解法を導出した。

④実際のガスセンサシステムにおいて、キャリアガスの流動によりガス分子がある速度成分を持って空気中を拡散するため、空気中の拡散現象に関して移流項を含む拡散方程式で記述するモデルを提案した。また、感応膜表面におけるガス分子の吸着・脱離特性を「速い」モードと「遅い」モードの重ね合わせで記述するモデルを構築した。ラプラス変換により系の支配方程式の解を求め、数値ラプラス逆変換によりセンサ応答をシミュレートした。

⑤ハーブやスパイスを芳香源としてガスセンサシステムにより計測したセンサ応答に対して、最急降下法を用いた数値フィッティングにより数理モデル化をする手法を提案した。感応膜における細孔モデルの形状パラメータを調整することによってガス拡散係数を見積もり、センサ応答をシミュレートした。

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 8 件)

① Iwao Sugimoto, Yoriko Suda, Hiroshi Muramatsu, Kazuhiko Takahashi, Scanning probe microscopy analysis of the adsorption of volatile organic compounds on carbonaceous films with microcolumnar structure, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有、Vol. 13、2-15、pp. 195–200

DOI:10.1380/ejssnt.2015.195

https://www.jstage.jst.go.jp/article/ejssnt/13/0/13_195/_article

② Kazuhiko Takahashi, Ryousuke Kita, Iwao Sugimoto, Remarks on parameter estimation for computational model of plasma-organic-polymer-film-coated QCR sensor, *Proceedings of the 3rd International Conference on Industrial Application Engineering*, 査読有、2015、234–238

③ Kazuhiko Takahashi, Yoshie Kawanobe, Naoki Nishiwaki, Iwao Sugimoto, Remarks on a computational model of a mass-sensitive chemical sensor with plasma-organic-polymer-film-coated

quartz crystal resonators, *Proceedings of 2014 IEEE/SICE International Symposium on System Integration*, 査読有、2014、558–563

④ Kazuhiko Takahashi, Yoshie Kawanobe, Iwao Sugimoto, Computational analysis of the dynamics of plasma-organic-polymer-film-coated QCR sensors using numerical inversion of a Laplace transform, *Proceedings of the Second International Conference on Computing, Measurement, Control and Sensor Network*, 査読有、2014、CDROM-20

⑤ Kazuhiko Takahashi, Naoki Nishiwaki, Iwao Sugimoto, Computational model of plasma-organic-polymer-film-coated QCR sensor for analysing its dynamic response, *Proceedings of the 8th International Conference on Sensing Technology*, 査読有、2014、pp. 85–88

⑥ Iwao Sugimoto, Shunsaku Maeda, Yoriko Suda, Kenji Makihara, Kazuhiko Takahashi, Low-vacuum deposition of glutamic acid and pyroglutamic acid: A facile methodology for depositing organic materials beyond amino acids, *Journal of Amino Acids*, 査読有、Vol. 2014、2014
DOI: 10.1155/2014/434056
<http://www.hindawi.com/journals/jaa/2014/434056/>

⑦ Kazuhiko Takahashi, Yusuke Iwamuro, Iwao Sugimoto, Analysis of dynamic response of plasma polymer film-coated quartz crystal resonator sensor, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 査読有、Vol. 41、2013、pp. 39–49
DOI:10.3233/JAE-121625

⑧ Iwao Sugimoto, Asami Nagai, Masumi Okamoto, Simple low-vacuum coating of paraffin wax on carbonaceous gas sensing layers, *Vacuum*, 査読有、Vol. 86、2012、pp. 1905–1910
DOI:10.1016/j.vacuum.2012.04.041

[学会発表] (計 5 件)

① 須田順子、杉本岩雄、村松宏、高橋和彦
炭素質ガス吸着膜における表面電位の過渡現象、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学(神奈川県平塚市)、2015年3月11日～3月14日

② Iwao Sugimoto, Yoriko Suda, Hiroshi Muramatsu, Kazuhiko Takahashi,

Scanning probe microscopy analysis of volatile organic compounds on carbonaceous films with a microcolumnar layer, The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, Shimane, 2014年11月2日～11月6日

③ 須田順子、杉本岩雄、村松宏、高橋和彦、表面電位顕微鏡KFMによるガス吸着現象の解明、第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学(神奈川県相模原市)、2014年3月17日～3月20日

④ 須田順子、杉本岩雄、牧原健二、ペクチン由来炭素質薄膜の吸着試験による表面形状の変化、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(神奈川県厚木市)、2013年3月27日～3月30日

⑤ 大林正史、杉本岩雄、須田順子、長名優子、プローブ顕微鏡による有機スパッタ膜の表面吸着水の評価、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(神奈川県厚木市)、2013年3月27日～3月30日

[図書] (計1件)

① Human Olfactory Displays and Interfaces: Odor Sensing and Presentation, Ed. Takamichi Nakamoto, Chapter 7 Iwao Sugimoto, Michiko Seyama, Olfactory sensing using quartz crystal microbalances with radio-frequency sputtered organic films based on phenomenological gas-sorption dynamics, IGI Global, pp.170-182, 2012

[その他]

ホームページ

<http://www2.teu.ac.jp/sugimoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 岩雄 (SUGIMOTO, Iwao)
東京工科大学・コンピュータサイエンス学部・教授
研究者番号：70350501

(2) 研究分担者

高橋 和彦 (TAKAHASHI, Kazuhiko)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号：90332808

(3) 連携研究者

村松 宏 (MURAMATSU, Hiroshi)
東京工科大学・応用生物学部・教授
研究者番号：20373045