

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

**Development of Chemical Sensing Devices  
for Environmental Monitoring Network**

環 境 ネットワークセンシングのための  
化 学 センサデバイスの開 発 研 究

申 請 者

瀬 山 倫 子  
Michiko Seyama

2004 年 7 月

多様な化学物質を利用する現代社会では、屋内外の環境中への化学物質の放出による環境汚染と健康被害について社会的認知が高まってきている。高度情報通信サービスの開発を目指している NTT では、遠隔地や無人の監視を実現し、測定コストや測定汚染発生の早期発見、さらに広域にわたる汚染物質および汚染源の特定や影響評価を含むシステムティックな解析が可能になると期待される、環境センシングネットワークの開発を目指している。環境センシングネットワーク用の化学センサデバイスには、環境中の微量物質の検出能力に加え、可搬・小型な形態、さらにコストに見合う情報を得られるシステムインテグレーションが求められる。そこで、筆者の属する研究グループでは、多様な化学構造を付与できるプラズマ有機薄膜(plasma polymerized film: PPF)と質量検知型トランスデューサである水晶振動子(quartz crystal resonator: QCR)を組み合わせた小型センサアレイを開発し、センサ応答パターンとのマッチング・アルゴリズムを備えた基本システムを開発してきた。しかしながら、実環境中においては、汚染物質は拡散するため高感度なセンサが必要であり、また多様な環境におけるモデルガス成分を把握することは困難である。そこで、現在ニーズのある水中油汚染モニタと室内環境汚染モニタに着目し、それぞれの目的に応じた有用な情報を提供できるセンサシステムの開発を目指した。また、より精度の高い識別能力を有する分子認識膜の作製法として、生体材料( $\alpha$ アミノ酸)の有する(キラル)分子選択性をそのままドライプロセス(蒸着法、プラズマ照射併用蒸着法、スパッタ法)により薄膜化した材料について、キラルガス選択性について検討した。

本論文は 6 章より構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では序章として、環境センシングネットワークへの要求と求められている化学センサデバイスの特徴を示し、本研究の意義を示した。

第 2 章では、水環境への石油系油流入汚染の早期発見を目標とし、ppb レベルの石油系揮発性成分の検出を目的とした PPF の開発およびモニタリング適用性検討について述べた。低分子量ガス分子のポリマーへの溶解を定量的に記述する概念(linear solvation energy relationships: LSER)を参照し、水表面から揮発してきた低濃度の油成分に対し選択的に吸着能力が高膜材料として、親油的かつ水への吸着力の低いオレフィンポリマー、ポリエチレン(polyethylene: PE)をターゲット材料として適用した。PE から高周波スパッタ法で作製した PPF (PE 膜)について、化学構造およびガス吸着能力について調べた。2・3・1 節では、作製した PE 膜が大気中放置で消滅していくラジカルを有しており、原材料のポリエチレンから類推される柔軟な構造を持つことを示した。さらに 2・3・2 節では、QCR 上に PE 膜を形成したセンサ(PE 膜センサ)によって ppb レベルの石油径炭化水素ガスの収着特性を調べ、数 ppb の直鎖炭化水素を検出する高感度を達成したことを示した。また、環状構造を有するアルキルベンゼンと直鎖炭化水素について PE

膜センサ応答の周波数変化の時定数を調べたところ、前者のガス成分においてより大きいことが確認された。アルキルベンゼンに含まれるベンゼン環の分子構造は、直鎖型炭化水素と比べ堅い構造であることから、バルク膜内への拡散がしにくい一方で、柔軟な構造を有する直鎖炭化水素については、その自己会合能力の高さも作用して、膜表面への吸着から膜内部への拡散（溶解）がより多く起こっていたと考えられる。このように、分子の幾何学的な構造因子が PE 膜センサ応答に影響することが示された。2・3・3 節において、PE 膜への水吸着は、アミノ酸や核酸塩基を材料とした膜に比べ抑えられていることが確認された。予想したとおり、親油性材料から形成した PPF 膜において、より疎水的な膜を作製できたことが示された。2・3・4 節にて、PE 膜センサにより、ガソリンおよび燃料油（n-octane 換算で 1 から 0.1 ppm）の検出が可能であり、水環境中への石油系汚染の早期発見システムへの適用性を有することを示した。

第 3 章では、水系に放出される有機汚染物について、水中から測定するデバイスの実現を目的とし、有機物の官能基を識別可能な赤外分光法を測定原理としたデバイスの開発について述べた。水中有機化合物モニタ用プローブとして、減衰全反射型導波路に取替え可能なシリコン導波路を積層したプローブを提案し、3・3・1 節において理論的な光学パスを検討し、3・3・2 節で油成分モデルとして n-hexane の検出を確認した。3・3・3 節において、水中に分散した n-hexane のシリコン導波路上に形成した脂質膜への濃縮による高感度化が確認され、提案したデバイスの水中での環境センシングへの適用性および水中での吸着膜の分子選択性評価ツールとして有用であることを示した。

第 4 章では、高周波スパッタ法で作製した PPF を用いた QCR センサアレイの室内における実環境測定への適用検討について述べた。実環境中では、複数の揮発性成分が混ざった状態で存在しており、また、温湿度、風向の変化がある。そこでまず、室内の実環境中での応答基本特性について調べた。4・3・1 節において、混合ガスとして天然の植物から抽出したエッセンシャルオイルから発生させたニオイを用いた検証を実施し、4・3・2 節では、室内環境の汚染物質と考えられる 23 種類の揮発性有機化合物の識別性能について検証した。その結果、溶媒和の考え方にに基づき、揮発性有機化合物の官能基に応じた識別が可能であることを示した。一方、4・3・3 節において、溶媒和の経験式である LSER の PPF の分子認識性能解析への適用性の限界についても議論した。次に、4・3・4 節において、喫煙室内、および新築室内にて、PPF センサアレイによる応答特性評価を行い、他の室内モニタリングセンサ（温湿度センサ、赤外線式二酸化炭素濃度計、超音波式 3 次元風向計、光イオン化式揮発性有機化学物センサ）との応答比較から、PPF センサ応答に対して室内の湿度変動の影響が大きいことを明らかにした。しかしながら、湿度変動によるセンサ応答のベースラインのドリフトに加えて、変動する室内の揮発性有機物に関わる応答シグナルが検出可能であることが確認できた。そこで、4・3・5 節に示すように、室内の実環境中での測定に適応システムとして、湿度制御法の一つである二

温度法を適用した、デスクトップサイズの温湿度制御システムを設計した。開発した湿度制御システムを用いると、高湿度サンプル(97%RH、24℃)により引き起こされる PPF センサのベースラインドリフトを、約 80 分の 1、共振周波数変化にして 1Hz の変動に抑えられることが確認された。さらに、4・3・6 節において、温湿度制御システムを組み合わせた PPF センサアレイが、悪臭成分や呼気に含まれることが知られる揮発性硫化物(硫化水素、メチルメルカプタン)をサブ ppm レベルから検知かつ識別が可能であることを示した。以上のように、PPF センサアレイは、温湿度制御システムと組み合わせることで、実環境への適用が可能であることを示した。

第 5 章では、キラルなアミノ酸から作製されるドライプロセス薄膜を用いた、ニオイを呈するキラル分子(limonene、 $\alpha$ -pinene、carvone)識別へ適用した。キラルなアミノ酸から形成されるドライプロセス有機薄膜について、キラルアミノ酸構造を 80%以上維持した蒸着膜(Vap 膜)とスパッタ膜(Sp 膜)および高密度プラズマ生成に適した誘導結合型プラズマ(inductively-coupled plasma)照射を併用した蒸着膜(Vap-ICP 膜)とを作製し、QCR センサとしてのキラルガス吸着特性と薄膜構造との関係を調べた。5・2 節で ICP 併用蒸着装置の概要を示した。蒸着時にプラズマを照射することで、膜の平滑性が上がるとともに、いずれの膜においても、ガス分子のキラリティに対する選択性を持つことが明らかとなった。一方で、いずれの手法から形成された D-Phe 膜も、分子内極性の低い limonene に比べ、分子内極性が高い carvone 分子に対しては、キラル識別能力が下がっていた。よって、膜表面における吸着以外に、ガス分子の自己集合的な挙動や膜内部への拡散も含めて、センサのキラル識別性能に影響していることが予想された。さらに、PPF 被覆 QCR のガス吸着時のアドミッタンス測定から、すべての膜においてキラルガス吸着時に機械的ダンピング変化が起こっていることが確認された。そこで、キラルガス吸着前後のアドミッタンススペクトルの Butterworth-van-Dyke モデルを基本とする解析から、膜の粘弾性変化と、吸着による重量変化の2つのパラメータを求める手法を適用した。最も大きな周波数応答が得られた Sp 膜の carvone 分子吸着挙動の解析を行った結果、carvone のキラリティによって、粘弾性変化パラメータに差が確認された。また、走査プローブ顕微鏡により、Sp 膜表面の数十ナノメートルスケールのマイクロ構造体がキラルガス吸着により膨潤することが確認された。さらに、マイクロ構造体の均一性が高い場合にのみ、キラル選択性のある粘弾性変化が見られたことから、キラル選択的な膨潤はマイクロ構造体部分で起こっており、そのローカルな膨張が膜全体に波及することにより、インピーダンス法で測定可能なレベルにまで増幅されたと結論した。

第 6 章では、以上により得られた結果および考察を総括し、PPF のセンサアレイのための選択吸着膜としての有用性と、新たな分子認識材料の可能性について議論した。

## 研 究 業 績

| 種類別 | 題名、発表・発行雑誌名、 発表・発行年月、連名者(申請者含む)   |
|-----|---|
| ○論文 | Plasma-Polymerized Film-Coated Quartz Crystal Resonator Array Sensor Combined with a Newly Developed Two-Separate-Temperature-Method Based Humidity Control System and its Application to Discrimination of Volatile Sulfur Compound Mixture, Anal. Chem. (ACS) 投稿, M. Seyama, Y. Iwasaki, S. Ogawa, I. Sugimoto, A. Tate, O. Niwa. |
| ○論文 | Indoor monitoring of an odor-discriminative smart sensor based on thickness shear mode resonator coated with plasma-polymer, Biosensors and Bioelectronics, 掲載決定(2004年3月受理), M. Seyama, I. Sugimoto, T. Miyagi  |
| ○論文 | Application of an array sensor based on plasma-deposited organic film coated quartz crystal resonators to monitoring indoor volatile gases, IEEE Sensor Journal (IEEE), 2, 422-427, 2002年4月, M. Seyama, I. Sugimoto, T. Miyagi  |
| ○論文 | An exchangeable Si wafer internal reflection element for FT-IR measurement of water sample, Sensors and Actuators B (Elsevier), 74, 54-59, 2001年, M. Seyama, I. Sugimoto, T. Katoh  |
| ○論文 | 高感度水晶振動子式センサの匂い識別と室内大気質モニタリング適用への基礎検討, 環境化学 (Journal of Environmental Chemistry) (日本環境化学会), 11(No. 2), 233-243, 2001年4月, 瀬山倫子, 杉本岩雄, 宮城朋子   |
| ○論文 | Detection and discrimination of odors generated from essential oils with array of quartz crystal resonators coated with plasma-deposited organic film, Analytical Science (日本分析化学会), 17(Suppl.), i257-260, 2001年9月, M. Seyama, I. Sugimoto, T. Miyagi   |
| 論文  | Petroleum pollution sensing at ppb level using quartz crystal resonators sputtered with porous polyethylene under photo-excitation, Sensors and Actuators B (Elsevier), 64, 216-223, 2000年1月, I. Sugimoto, M. Nakamura, S. Ogawa, M. Seyama, Tadashi Katoh  |
| 論文  | Chiral-discriminative amino acid films prepared by vacuum vaporization and/or plasma processing, Analyst (RSC), 125, 169-174, 2000年1月, I. Sugimoto, M. Nakamura, M. Seyama, S. Ogawa, T. Katoh  |
| 論文  | 真空蒸着法および真空蒸着法と誘導結合型プラズマ照射を併用した方法によるアミノ酸学膜の形成と構造, 日本化学会誌 (化学と工業化学) (日本化学会), 2000 (No. 2) 127-133, 2000年2月, 杉本岩雄, 瀬山倫子  |
| 論文  | Detection of petroleum hydrocarbons at low ppb levels using quartz crystal resonator sensors and instrumentation of a smart environmental monitoring system, Journal of Environmental Monitoring (RSC), 1, 135-142, 1999年1月, I. Sugimoto, M. Seyama, M. Nakamura  |
| 総説  | 有機分子スパッタリングにより作製した炭素質薄膜の構造と有機ガス収着特性, 膜 (日本膜学会), 掲載決定(2004年9月受理), 杉本岩雄, 瀬山倫子, 河西奈保子, 中村雅之, 真柴孝行, 安田亨祐  |

## 研 究 業 績

| 種 類 別 | 題名、発表・発行雑誌名、 発表・発行年月、連名者(申請者含む)  |
|-------|--|
| 総説    | Odor-sensor Technology Based on an Array of Quartz Crystal Resonators coated with Plasma-deposited organic Film, NTT Technical Review, 2(No.2), 70-76, 2004 年 2 月, M. Seyama, M. Nakamura, A. Tate   |
| 総説    | プラズマ有機薄膜を用いたニオイセンサ, NTT 技術ジャーナル, 15(No.12), 47-50, 2003 年 12 月, 瀬山倫子, 館彰之  |
| 講演    | <b>10thIMCS</b> (The 10 <sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors), Sensitive mal-odor sensor for breath analysis using an array of plasma-deposited organic film coated quartz crystal resonators combined with a novel humidity-control system, Tsukuba, Japan, 2004 年 7 月, M. Seyama, I. Sugimoto, Y. Iwasaki, A. Tate, O. Niwa                           |
| 講演    | 悪臭センシング調査専門委員会(電気学会), プラズマ有機膜型ニオイセンサの実環境応用にむけた湿度制御系の開発, 2004 年 3 月, 瀬山倫子   |
| 講演    | 次世代センサ研究会、第 44 回次世代センサセミナーシリーズ, (電気学会、センシング技術応用研究会) 匂いセンサ開発の最前線, プラズマプロセスによる匂いセンサ用有機膜の開発とアプリケーション, 2002 年 3 月, 瀬山倫子  |
| 講演    | <b>Pittscon 2002</b> (The Pittsburgh Conference, New Orleans, LA, USA), Chiral Gas Detection by a Surface Plasmon Resonance Sensor and a Thickness Shear Mode Resonator Using an Organic Sensing Layer Prepared by Radio-Frequency Sputtering and Vacuum Vaporization, (Session Sensors IV), 2002 年 3 月, M. Seyama, T. Miyagi, Y. Iwasaki, T. Tobita, I. Sugimoto, O. Niwa |
| 講演    | 第 249 回ガスクロマトグラフィー研究会、においセンサーについて, 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会, 2002 年 5 月, 瀬山倫子   |
| 講演    | <b>ICAS 2001</b> (International Congress on Analytical Sciences 2001, Tokyo, Japan), Detection and Discrimination of Odors Generated from Essential Oils with an Array of Quartz Crystal Resonators Coated With Plasma-Deposited Organic Film (S-10), 2001 年 8 月, M. Seyama, I. Sugimoto, T. Katoh   |
| 講演    | <b>Europt(r)ode V</b> (European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, Lyon, France), A Si Wafer Waveguide Coated with a Lipophilic Layer For FTIR-ATR Monitoring of Organic Contaminants in Water, 2000 年 4 月, M. Seyama, I. Sugimoto, T. Katoh   |
|       | その他講演 3 件  |
| 受賞    | 日本環境化学会第 8 回環境科学技術賞 「水晶振動子式センサーによる ppb レベルの石油留分ガスの検出」 杉本岩雄, 小川茂樹, 瀬山倫子, 加藤忠, 1999 年 7 月 7 日  |
| 受賞    | 日本環境化学会第 11 回論文賞 「高感度水晶振動子式センサの匂い識別と室内大気質モニタリング適用への基礎検討」 瀬山倫子, 宮城朋子, 杉本岩雄, 2002 年 6 月 4 日  |

## 研 究 業 績

| 種類別   | 題名、発表・発行雑誌名、 発表・発行年月、連名者(申請者含む)   |
|-------|---|
| その他論文 | Urea biosensor based on the composite film of electroinactive polypyrrole and urease modified with polyanion, Electrochemistry (電気化学および工業物理化学), 64, 1228-1233, 1996 年 12 月, S. Komaba, M. Seyama, K. Tanabe, T. Osaka |
| 論文    | High-sensitivity urea sensor based on the composite film of electroinactive polypyrrole with polyion complex, Sensors and Actuators B, 36, 463-469, 1997 年 10 月, T. Osaka, S. Komaba, M. Seyama, K. Tanabe            |
| 論文    | Flow injection analysis of potassium using an all-solid-state potassium-selective electrode as a detector, Talanta, 46, 1293-1297, 1998 年 8 月, S. Komaba, M. Seyama, T. Osaka, J. Arakawa, S. Nakamura                |
| 特許    | 特願平 10-321753 エバネセント波の透過現象を利用する屈折率測定方法および測定装置, 瀬山倫子, 杉本岩雄   |
| 特許    | 特願平 10-299279 化学センサ用感応膜作成方法及び化学センサプローブ, 瀬山倫子, 杉本岩雄  |
| 特許    | 特願平 11-113329 アミノ酸薄膜の製造方法および化学センサプローブ, 杉本岩雄, 瀬山倫子, 中村雅之   |
| 特許    | 特許第 003441056 号, 特願平 11-163210 濃縮膜を形成したシリコン導波路を用いた赤外吸収測定用セル, 瀬山倫子, 杉本岩雄, 加藤忠  |
| 特許    | 特願 2000-326399 有機分子ドーピング方法および装置, 杉本岩雄, 瀬山倫子   |
| 特許    | 特願 2000-341520 スパッタリングターゲットおよび有機薄膜の作製方法, 杉本岩雄, 瀬山倫子   |
| 特許    | 特願 2003-358766 キラルガスセンサおよび検出方法, 瀬山倫子, 岩崎弦, 館彰之, 丹羽修   |
| 特許    | 特願 2003-319545 調湿セルおよび高感度ガスセンサ, 瀬山倫子, 岩崎弦, 館彰之, 丹羽修<br><br>その他特許 4 件  |