

QCMガス吸着薄膜の開発

上村彰宏* 宗本隆志* 嶋田一裕*

1. 緒言

水晶振動子(Quartz crystal microbalance : 以下QCM)は水晶の結晶を極薄い板状に切り出した安価な材料であり、交流電圧を印加すると一定周波数で振動し、物質が付着することで周波数が変化する性質を持つ。周波数変化と付着量は相関しており、周波数変化から付着量を求めることができる。例えば、9 MHzの周波数で振動しているQCMを用いた場合、特定条件下において1 Hzの周波数変化が1 ngとなる。このようにQCMは非常に高感度で重量変化を検出できるため、ガス吸着薄膜をQCM上に成膜することで、微量ガスの測定が可能となる。

現在、QCMは蒸着膜の膜厚測定などに用いられているが、ガス吸着薄膜を成膜することで、金属部品の窒化処理に使用する高純度窒素ガス中の水蒸気量や、有機溶剤を使用する作業現場における有害ガス濃度の測定などへの利用が期待できる。

そこで、本研究ではこれら用途に利用できるQCMガス吸着膜の開発を行った。

2. 実験

2.1 使用したQCM

QCMとして、電極面積0.2 cm²の発振周波数9 MHz、発振振動数定数 5.54 cm²・Hzを用いた。

2.2 水蒸気吸着薄膜の作製

直径0.3 nm以下の分子(水蒸気分子等)のみを吸着するモレキュラシープス3A(関東化学㈱)0.1 gを乳鉢で破碎した後、ポリビニルアルコール(関東化学㈱)4%水溶液2 mLと混合し、スピコーター(1H-D2, ミカサ㈱)を用いて回転数2000 min⁻¹でスピコートすることによりQCM上に成膜した。

2.3 有機ガス吸着薄膜の作製

特定の有機溶媒を吸着するポリスチレン(富士フィルム和光純薬㈱) 0.1 gをアセトン(関東化学㈱)50 mLで溶解し、ディップコーター(DC4200, ㈱アイデン)により引き上げ速度10 mm/sでディップコートすることでQCM

上に成膜した。

2.4 ガス吸着薄膜の評価方法

ガス吸着性評価装置を作製し、QCMガス吸着薄膜を評価した。ガスの流れを図1に示す。

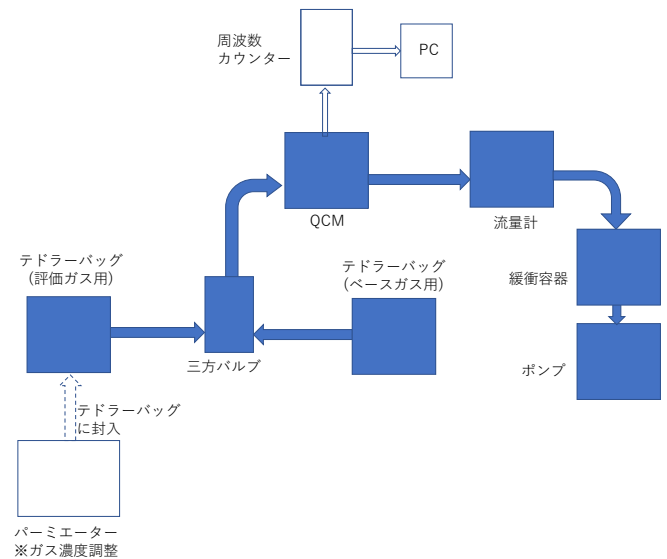


図1 ガス吸着性評価装置のガスフロー

ガス封入にはテドラーバッグ(アズワン㈱)を使用した。吸着量は周波数カウンターで測定し、PCに保存した。ガス吸引はポンプ(EAP-01, アズワン㈱)を用い、ガス流量は100 mL/minとなるように、流量計で調整した。また、ポンプの振動は緩衝容器で吸収した。配管などに付着した水蒸気を除去するため、ベースガス(窒素)を5分間流し、パーミエーター(PD-1B, ㈱ガステック)で所定濃度に調整した評価ガスを三方バルブで切り替え、10分間流して、ガス吸着性を評価した。

なお、有機ガス吸着薄膜の評価は水蒸気、アセトン、エタノールのガスを用いた。

3. 結果と考察

3.1 水蒸気吸着薄膜の吸着性評価

モレキュラシープス3Aを成膜したQCMに、高純度の窒素ガス(1 ppmの水蒸気を含む)を流した結果、ガス注入開始から30秒程度まで急激に吸着量が増加するこ

*化学食品部

とが示され、600秒後に400 ngの水分を検出した(図2)。したがって本薄膜は、高純度ガス中の水蒸気量を測定できることが示唆された。

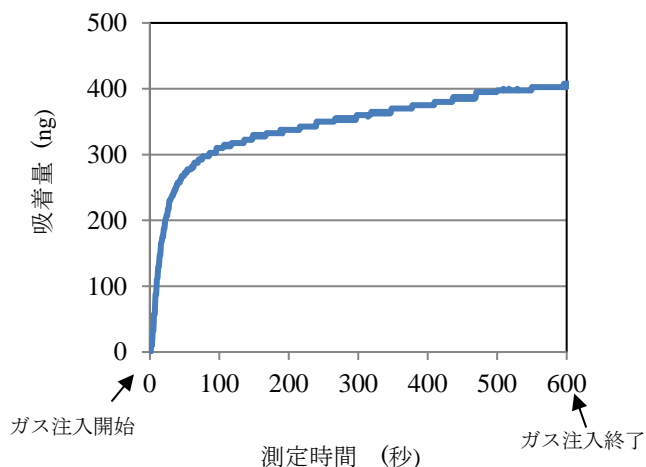


図2 水蒸気(1 ppm)の吸着量と吸着時間

3. 2 有機ガス吸着薄膜の吸着性評価

3. 2. 1 ポリスチレン薄膜のガス吸着特性

ポリスチレンを成膜したQCMに、水蒸気、アセトン、エタノールのガスを流した結果、アセトンのみ検出された。これは、ポリスチレンはアセトンで溶解できるが、水やエタノールでは溶解できないため、アセトンガスのみが吸着されると考えられた。また、ポリスチレン薄膜は水蒸気を検出しなかったことにより、大気中の水蒸気の影響を受けることなく使用が可能であると考えられた。

3. 2. 2 ポリスチレン薄膜の作業環境測定への適用

アセトンガスは頭痛、麻酔、上気道刺激などを起こす有機ガス(第二種有機溶剤)²⁾であるため作業環境基準値(500 ppm以下)³⁾がある。そのため、作製したQCMで作業環境測定基準値を測定できるか検討した。100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 500 ppm, 700 ppmに調整したアセトンガスを600秒間流し、QCMで測定した結果を図3に示す。100 ppmから700 ppmの間でアセトンガス濃度と吸着量は相関性が得られたことにより、ポリスチレン

を成膜したQCMは、作業環境測定基準の判定に利用できる可能性が示された。

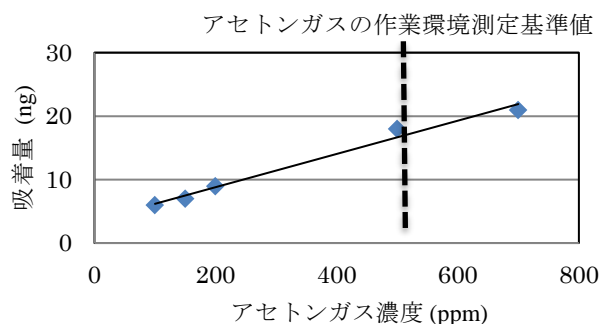


図3 アセトンガス濃度と吸着量の関係

4. 結 言

QCMにガス吸着薄膜を成膜し、ガス吸着性を評価した。モレキュラシーブス3Aをスピコートで成膜した結果、QCMは微量水分の検出が可能であった。また、ポリスチレンをディップコートで成膜したQCMは、アセトンガスを特異的に吸着し、作業環境測定基準値を測定できた。

謝 辞

ガス吸着現象についてご指導頂いた国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境創生研究部門 環境計測技術研究グループ 野田和俊氏、QCM上に機能性材料を成膜する手法についてご助言頂いた東海大学総合科学技術研究所 所長 岩森暁氏に感謝します。

参考文献

- 1) Günter Sauerbrey. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Zeitschrift für Physik. 1959, vol.155, p.206-222.
- 2) 作業環境測定士試験協会の作業環境測定ハンドブック(3)-有機溶剤関連-, 労働省安全衛生部労働衛生管理課, 1977, 119 p.
- 3) 日産業衛生学会. “作業環境測定対象物質の管理濃度・許容濃度等一覧,
<https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000000w7bi-att/2r9852000000w7nq.pdf>, (参照 2021-06-30).