アミノプロピル化シロキサン薄膜を用いた複合光導波路型 NO₂ センサ

許 一太^a, 山田 紀子^b, 濱田 健^b, 雨宮 隆^a, 伊藤 公紀^{a*}

^a 横浜国立大学大学院環境情報研究院 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)

^b 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (〒293-8511 富津市新富 20-1)

A Composite Optical Waveguide NO₂ Sensor Based on an Amino Group Containing Siloxane

Yi-tai XU,^a Noriko YAMADA,^b Takeshi HAMADA,^b Takashi AMEMIYA^a and Kiminori ITOH^{a*}

^a Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University (79-7, Tokiwadai, Hodogaya ku, Yokohama 240-8501, Japan)

^b Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp. (Futtsu, Chiba 293-8511, Japan)

Received October 29, 2003 ; Accepted February 13, 2004

A composite-type optical waveguide was applied to a gas sensor using a thin film of siloxane polymer which absorbs NO₂ gas. The waveguide was prepared by using ion exchange (K⁺-doped base layer, about 2 μm thick) and sputtering (TiO₂ top layer, about 20 nm thick, with slopes on both sides). A highly sensitive interferometer was constructed on the basis of the difference in cutoff thickness for TE and TM modes. Changes in thickness or refractive index taking place in the polymer film coated on to the TiO₂ part induce phase shifts ($\Delta\phi$) of the propagating lightwave. NO₂ gas with concentration less than 1 ppb was detected by measuring changes in $\Delta\phi$ as a function of time. The response was reversible for low concentration, and irreversible for high concentration. The irreversible changes were attributed to the ion-pair formation in the film.

Key Words : Optical Waveguide, Interferometer, Siloxane Thin Film, Nitrogen Dioxide Sensor

1 緒 言

NO_xは酸性雨や光化学大気汚染の原因物質となり、特にNO₂は高濃度で呼吸器に悪影響を及ぼす。現在日本では、ザルツマン試薬を用いる連続分析法をNO₂の環境基準(1時間値の1日平均値が60 ppb以下)ならびに緊急時の警報発令の標準測定方法として各地のモニタリングステーションに置いて広く使用している¹⁾。

この分析装置は感度、選択性、精度などで優れているが、高価、大型で操作性が良くない。そのため、高感度、安価、小型で、しかも大量生産可能なセンサに対する期待が高まっている。これまでに、固体電解質、酸化物半導体、有機系半導体をセンサベース材料として数多く報告されている²⁻⁴⁾。

著者らは、複合光導波路を用いて報告例のない1 ppb以下の低濃度のNO₂を検知可能なセンサを提案、検討した。

光導波路は電磁氣的ノイズに強く、精密測定可能で、コンパクト化ができる特徴があり、光導波路とインターフェースとなる適当な薄膜を用いれば、様々の化学センサが構築できる^{5,6)}。特にFig.1に示したような複合構造の光導波路を用いると高感度低損失なセンサが構築できる。薄膜導波路両端のスロープは導波モードが非断熱遷移で移行する際不可欠になる⁵⁾。色素の色変化利用したエバネッセント波吸収型複合光導波路センサによって、1 ppbのアムモニアの検出が可能であった⁷⁾。また、複合光導波路干渉計(Fig.2参照)は色変化を要せず、高感度かつ製作容易であり⁸⁾、外部から位相

を調整できる等の特徴を持つ。本報は、複合構造の光導波路とNO₂を吸着するシロキサン薄膜を用いて構築したNO₂センサの応答特性について述べる。

2 実 験

2.1 複合光導波路干渉計を用いたセンシング原理

高屈折率薄膜/低屈折率導波層の構造を持つ複合光導波路において、高屈折率薄膜のカットオフ厚さがモードに強く依存する性質を利用して、干渉計を構築できる(Fig.3参照⁹⁾)。例えばTiO₂(屈折率2.5)の場合、TEモードのカットオフ厚さは26.1 nm、TMモードでは65.3 nmと約2.5倍も異なる。これに対して、K⁺イオン交換光導波路では、両

Fig. 1 Structure of the composite optical waveguide.

Fig. 2 A K⁺-exchanged glass/TiO₂ thin film composite optical waveguide coated with a siloxane thin film, and a setup for TE-TM interferometer.

モードのカットオフ厚さは数%の差しかない。また、イオン交換条件を調整することによって、両モードの等価屈折率（および導入角度）を等しくすることができる。この時、45°の直線偏光をプリズムから導入すると、イオン交換導波路部には両モードが伝播し、その後、高屈折率膜中にTEモード、低屈折率膜中にTMモードが分離して伝搬する。このため、クラッド層の厚さ・屈折率の変化が各モードの等価屈折率（ N_{TE} と N_{TM} ）に与える影響が大きく異なることになる。従って、式1で示したように、TEモードとTMモードの位相差変化 $\Delta\phi$ の変化 $\Delta(\Delta\phi)$ も大きくなる。但し、 L は光路長である。

$$\Delta(\Delta\phi) = (2\pi L/\lambda)(\Delta N_{TE} - \Delta N_{TM}) \quad (1)$$

TE-TMモードの干渉による1°の位相差変化で 10^{-6} のクラッドの屈折率変化（ Δn_c ）を感知した。これは、マッハツ

Fig. 3 Left: the behavior of the effective index (N) at a composite optical waveguide (thickness dependence). Right: the distribution of the TE₀ and TM₀ modes.⁹⁾

エンダー干渉計について報告された値と比べると70倍程度高い感度に相当する⁸⁾。

2.2 複合光導波路の作製

硝酸カリウム熔融塩中でイオン交換して得たK⁺交換ガラス導波路上に、スパッタリングによって両端にスロープを持つ20 nm程度の厚さの酸化チタン薄膜をコートすることでFig. 1の複合光導波路を得た。

2.3 シロキサンハイブリッド体の選択吸着

低温プロセスで行うゾルゲル法を用いると、無機骨格で構成したネットワークに有機官能基の種類と配置等を制御することができ、様々の物質に対して選択性を持たせることができる¹⁰⁾。

ガス吸着量測定系を用いて、アミノ基を含まないテトラエトキシシラン（TEOS）のみから合成した粉末とアミノ基を含むシリカ系ハイブリッド粉末（アミノプロピルトリエトキシシランとテトラエトキシシランのモル比が0.25 : 0.75）の

Fig. 4 TGA was used to evaluate gas adsorption quantitatively. (a); weight changing of hybrid powder synthesized by no amino-group compound TEOS (Tetraethoxysilane) after acid gas adsorption, (b) weight changing after acid gas adsorption of hybrid powder comprised of amino-group compound APTES (Aminopropyltriethoxysilane) and no amino-group (TEOS) compound with a molar ratio of 0.25 : 0.75 after acid gas adsorption.¹¹⁾

Fig. 5 IR spectra obtained with siloxane powdered to 100% CO₂, 500 ppm NO and 500 ppm NO₂ for difference of absorbing.¹¹⁾

Fig. 6 IR spectra obtained with siloxane film exposed to 500 ppm NO₂ in different period of time. Ion pair formation (NH₃⁺NO₂⁻) is supposed to be formed the film.¹²⁾

重量変化を測定した。熱重量分析装置を利用して、Ar 中で 80℃ まで昇温後 30 分保持し、試料中の水分を除去し、30℃ に炉内の温度を下げ、重量変化がなくなったところで Ar から酸性ガスへの切り替えを行い、炉内温度は 30℃ に保ったまま重量変化をモニターした。ガスは水分除去のため、シリカゲルの中を通してから炉内に導入した (Fig. 4 参照¹¹⁾)。

アミノプロピル基含有ハイブリッド粉末を 50℃ で乾燥させ、真空引きした後、100% CO₂, Ar 希釈 500 ppm NO, Ar 希釈 500 ppm NO₂ ガスをそれぞれ 48 時間吸着させた。その後の状態を FT-IR により調べた (Fig. 5 参照¹¹⁾)。

2. 4 NO₂ 吸着層の調製及び NO₂ 吸収スペクトル

シロキサンは、アミノプロピルトリエトキシシランを加水分解し、脱水縮合することにより得た¹¹⁾。原料溶液を複合光導波路の表面にスピコートし、100℃ 程度で加熱して薄膜を得た。NO₂ と接触させ、赤外吸収スペクトルの変化を観察した (Fig. 6 参照¹²⁾)。

2. 5 複合光導波路干渉系計を用いた NO₂ 応答測定

NO₂ は N₂ と混合させ、適当な濃度に薄めた後、Fig. 2 の装置のように導波路上に置いたチャンパー内に導入した。時間 0 における TE モードと TM モードの位相は、位相板を回転させることによって適当な値に調整した。なお、現在の測定システムでは、プリズムカップリングに用いるマッチング液 (ヨウ化メチレン) が蒸発しやすいのでカップリングが不安定となり、位相のドリフトが見られる。

3 結果および考察

3. 1 シロキサンハイブリッド体粉末の選択吸着

Fig. 4 の (a) に、ガス吸着量測定系を用いて、アミノ基が含まないテトラエトキシシランのみから合成した粉末の重量変化を測定した結果を示す。炉内温度の上昇につれて重量減少が見られるのは、粉末中の水分が蒸発するためである。粉末を乾燥させたのち、吸着温度 30℃ に炉内温度を下げた。30℃ で重量が安定してから、ガスを Ar から Ar 希釈 500 ppm の NO₂ ガスに切り替えたが、重量変化は見られなかった。シリカ粉末は酸性ガスを吸着しないと考えられる。(b) には、アミノ基を含むシリカ系ハイブリッド粉末について同様に測定を行った結果を示す。NO₂, SO₂ ガスともに吸着時間が長くなるほど重量が増加し飽和に達した。シリカ粉末のみでは吸着が見られなかったことから、アミノ基との相

互作用によって NO₂, SO₂ ガスが吸着していると考えられる。NO ガスの場合は、重量増加がなく吸着が起きないと考えられる。吸着したガスの脱離は、図中の矢印のところで酸性ガスから Ar ガスに切り替えて重量変化を継続して調べたが、顕著な重量減少は見られなかった。このことから吸着した NO₂, SO₂ ガスはほとんど脱離しないことが分かる。吸着量から見ると、NO₂ とアミノ基はほぼ 1 : 1 のモル比で反応しているが、SO₂ はアミノ基に対して 1/3 ~ 1/2 のモル比で飽和に達している¹¹⁾。

Fig. 5 に示したように、NO₂ 吸着したシロキサン粉末について、1280 cm⁻¹ 付近と 1380 cm⁻¹ 付近にそれぞれ NO₃⁻ に帰属される新しいピークが現れており、実際に NO₂ 吸着が起きていることが示唆される。NO₂ が NO₃⁻ になるには、

に示したように、ハイブリッド中のシラノール基などによる OH 基が反応に関与していると推定され、同時に、アミノ基はアミン塩を形成するようになる¹¹⁾。

CO₂ および NO を吸着したシロキサン粉末については、FT-IR スペクトル上の変化は見られず、顕著な吸着は起きていないと考えられる¹¹⁾。

3. 2 シロキサン薄膜の NO₂ 吸着

Fig. 6 に、500 ppm の NO₂ に曝露したシロキサン薄膜の FT-IR スペクトルの変化を示す。2 時間以上の吸着時間の後、新しい吸収ピークが顕著に現れており、吸着によって新しい化学結合が形成されたことが示唆される。3000 cm⁻¹ 付近のブロードなピーク、1630 cm⁻¹ および 1524 cm⁻¹ のピークは、それぞれ NH₃⁺ の伸縮振動、変角振動に対応する。また、1340 cm⁻¹ および 1220 cm⁻¹ の吸収ピークはそれぞれ NO₂⁻ の逆対称伸縮および対称伸縮振動に帰属される¹²⁾。

このような変化が見られるのは、100℃ 程度で熱処理した膜であった。この場合、アミノプロピル基で修飾された三次元網目構造のシロキサン膜の中に脱水縮合反応が進まなかったシラノール基が残る。このシラノール基の間には水素結合による SiOH...NH₂ の相互作用があり、実際には SiO⁻-H...NH₂⁺ および SiO⁻...H-NH₂⁺ の状態になっている。吸収した NO₂ は亜硝酸イオンとなりアミノプロピル基含有シリカ膜

中の NH_3^+ との間に両性イオンを形成し、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3^+\text{NO}_2^-$ のようになっていると考えられる¹³⁻¹⁵⁾.

3.3 センサの応答

Fig. 7 に、 NO_2 の濃度が 100 ppb の場合の応答例を、導波光の強度変化として示した。 NO_2 を導入すると TE-TM モード間の位相差変化 $\Delta(\phi)$ が 186.96° になり、 N_2 に切り替えた後は元の位相に戻らず、非可逆な変化を示した。また、応答は遅く、6 分程度誘導時間が見られたが、針を装着したシリジを用いて NO_2 をセンサ膜に直接吹きかけたときは、速い応答が得られたので、Fig. 7 に見られた遅い応答は、例えば配管中での NO_2 の分解等、 NO_2 に対する薄膜の応答以外の原因である可能性もある。 NO_2 の濃度が 100 ppb 以上

Fig. 7 The change in the guided light intensity observed with 100 ppb NO_2 .

Fig. 8 The typical reversible response for low concentration (0.17 ppb and 11.2 ppb) NO_2 .

の場合にはこのような非可逆的の応答が常に観測された。

Fig. 8 には、低濃度 (0.17 ppb, 11.2 ppb) の時の応答の例を示す。TE-TM モード位相差変化は 0.17 ppb の時は 33.23° で、11.2 ppb の時は 90° を越して 155.86° になった。両方ともガスを N_2 に切り替えた後、ほぼ逆の過程をたどって導波光強度が変化した。すなわち、濃度が 100 ppb 以上の場合と異なって、可逆的な応答となった。これは、Fig. 4 の結果が示す生成イオン対が安定だと思われるので、低濃度における反応生成物は、イオン対を形成するに至る前段階で生ずる不安定な中間体である可能性がある。このような現象は、光導波路による計測が極めて高感度であることによるもので、ガラスへの紫外線照射で生ずる色中心においても、光導波路を用いて初めて過度応答が観測された¹⁶⁾。Fig. 7 中、 NO_2 濃度が 11.2 ppb の時の応答で、ガスの切り替え時の前後 37 分付近で見られるずれは、前述した位相のドリフトによるものであり、プリズムカップリングにおける工夫や、グレーティングカップリングの採用により解決できる。

Fig. 9 に、測定された TE-TM モード位相差 ($\Delta\Phi$) の変化の NO_2 濃度依存性を示す。(a) は、アミノプロピルトリエトキシシランが加水分解済んでから 1 日の間で作製したセンシング膜で、 NO_2 吸着測定を行った結果で、(b) は、加水分解済んでから 2 ヶ月以内、それぞれの時間で同じ成膜方法で成膜させ、測定した結果である。

(a) (b) とも NO_2 濃度が低い時、応答の絶対値に対して再現性があり、(a) は 0.17 ppb~6 ppm の範囲において NO_2 感度の良好な濃度依存性を示した。加水分解済んでからそれぞれ違い時間を置いて作製したセンシング膜で測定した (b) は NO_2 に対してもっと大きい応答が得られた時があったが、ばらつきも大きかった。加水分解済みのアミノプロピルトリエトキシシランのゾルは室温でも (24°C 前後) 重合を進むため、重合状態が違いゾルを使って得られたセンシング膜の構造も異なり、 NO_2 の吸着に影響を与え、同じ成膜方法でも (b) の膜の屈折率が低かった。この時、膜中の多孔度が大きくなり、吸着可能なサイドが増えてきたと考えられる。低濃度の NO_2 の場合に (a) と (b) の差は大きく

Fig. 9 NO_2 concentration dependence of the changes in phase differences between TE and TM modes. (a); Measurement result of the sensing film made by hydrolytic APTES within 1 day after hydrolysing (polymerize station of sol is the same), (b); Measurement result of the sensing film made by hydrolytic APTES within 8 weeks after hydrolysing (polymerize station of sol is the different).

ないのに対して、 NO_2 濃度の増加とともに (a) (b) 間の差も次第に増加する現象もこのような傾向を示唆する。

また、同じ重合状態のゾルを使った (a) では、 NO_2 濃度の増加とともに位相差が徐々に一定値に近づく傾向がある。これは、膜中の NO_2^- と結合する NH_3^+ の量が一定であるため、 NO_2 の濃度が飽和値を超えると位相差の変化は増加しないためであると考えられる。

原料溶液の重合状態と NO_2 の吸着との関係を調べ、更にセンサの感度をアップさせることが今後の課題である。

4 結 論

複合光導波路を用いた測定システムはノンラベルでの NO_2 の定量ならびにリアルタイム測定が可能であり、従来法に比べて簡素化や測定の高感度化を実現できる。アミノプロピル基で修飾されたシロキサン膜は、 NO_2 に対して選択的に吸着する機能があり、センシング材料として期待できる。安定な光結合方式と成膜方法の高度化が実現できれば、実用化の可能性が高いと思われる。

文 献

- 1) 環境庁ホームページ; www.env.go.jp.
- 2) R. Wama and N. Miura, *Chemical Sensor*, **19(B)**, 145 (2003).
- 3) Y. Yamada, Y. Seno, Y. Masuoka, T. Nakamura, and K. Yamashita, *Sensor and Actuators B*, **66**, 164 (2000).
- 4) M. I. Newton, T. K. H. Starke, M. R. Willis, and G. Mchale, *Sensor and Actuators B*, **67**, 307 (2000).
- 5) 伊藤公紀, 化学工業, **44**, 859 (1993); 機能材料, **14**, 15 (1994); 光化学, **14**, 69 (1990).
- 6) 西原 浩, 春名正光, 榎原敏明, 光集積回路, (改訂増補版), オーム社 (1993).
- 7) Z-M. Qi, A. Yimit, K. Itoh, M. Murabayashi, N. Matsuda, A. Takatsu, and K. Kato, *Optics Letters*, **26**, 629 (2001).
- 8) Z-M. Qi, K. Itoh, M. Murabayashi, and H. Yanagi, *J. Lightwave. Technol.*, **18**, 1106 (2000).
- 9) 伊藤公紀, 祁 志美, 分光研究, **50** (2001) 274.
- 10) G. L. Wikes, B. Orlor, and H. Huang, *Polym. Prep.*, **26**, 300 (1985).
- 11) 坂本哲雄, 濱田 健, 久保祐治, 山田紀子, ファインセラミックス技術研究組合・シナジーセラミックスの研究開発成果報告書, p.346 (2002).
- 12) 山田紀子, 久保祐治, 片山真吾, 日本セラミックス協会・第14回秋季シンポジウム講演予稿集 1 L 43 (2002).
- 13) C-H. Chiang, H. Ishida, and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 396 (1980).
- 14) P. R. Moses, L. M. Wier, J. C. Lennox, H. O. Finklea, J. R. Lenhard, and R. W. Murray, *Anal Chem.*, **50**, 576 (1978).
- 15) I. Shimizu, H. Okabayashi, K. Taga, E. Nishio, and C. J. Connor, *Vibrational Spectroscopy*, **14**, 113 (1997).
- 16) C. R. Lavers, K. Itoh, S. Wu, M. Murabayashi, I. Mauchime, and G. Stewart, *Sensors and Actuators B*, **69**, 85 (2000).