II. 弾性波デバイスを用いた化学センサ

正員 塩川 祥子 (静岡大学工学部光電機械工学科)

正員 森 泉 豊 栄 (東京工業大学電気電子工学科)

1. はじめに

マイクロプロセッサを中心とする情報処理手段の発展に伴い、気体中や溶液中の分子種や分子濃度を検出する化学センサの電子デバイス化の研究が活発に行われている。小型化、高速化、多機能化を目指した化学センサとして現在、半導体デバイス、光デバイス、そして超音波デバイスを用いるものがある。いずれも検知対象分子が表面・界面に吸着し、物理的、化学的变化を起し、この変化を電気信号として出力している。本稿では、これらの中で超音波技術である弾性波デバイスを用いた化学センサの原理と応用例について解説を行う。

弾性波デバイスはフィルタ、共振器などの電子デバイスとして重要な役割をもっている。その理由は、弾性波の波長が電磁波の波長の約 10^{-5} 倍であることが電子部品の小型化に結びついているからである。最近では、高品質・高密度化の電子部品の要求に伴って、波のエネルギーが表面付近に集中した表面波 (SAW) を用いた高周波デバイスの発展がめざましい。

弾性波デバイスの化学センサへの応用は 1959 年に水晶バルク振動子の電極上での物質吸着が発振周波数の変化として検出できることが見いだされたことから開始された⁽¹⁾。この物質吸着による周波数変化は発振周波数の 2 乗に比例するので、高周波デバイスである SAW デバイスを化学センサに応用することが 1979 年 Wohltjen らにより行われた⁽²⁾。更にバイオセンサへの応用を目指し、溶液系 SAW センサの開発が現在活発に行われている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。また、センシング面上のコーティング膜の種類が異なる多数個の水晶振動子センサを同時に用いて、それらの出力をパターン処理するにおい識別システムの開発が行われている⁽⁶⁾。これ

は今後のセンサの発展方向として重要である。

2. 弾性波デバイスを用いた化学センサの種類

弾性波デバイスは用いる励振モードにより分類するのが一般的であり、表 1 に弾性波化学センサの種類を分類してみた。横欄に大きくバルク波と表面波の 2 種類に分けられることを示した。バルク波としては、① QCM (Quartz Crystal Microbalance)、SAW としては、② R-SAW (Rayleigh Surface Acoustic Waves)、③ SH-SAW (Shear Horizontal SAW)、④ SH-APM (Shear Horizontal Acoustic Plate Mode)、⑤ Lamb 波、の 4 種類がある。SAW の中で、④ SH-APM と ⑤ Lamb 波は基板の上面と下面を反射面とする板波であり、表面波ではないが、ここでは SAW の中にいった。SAW のように表面に沿って波動が伝搬し、IDT (Interdigital Transducer) が励振に使われるため、類似のデバイスと見なされることが多いためである。

表中にそれぞれの振動モードの概略図を示した。①の QCM は厚みすべり振動を用いるため気相系、液相系両方に用いることができる。②の R-SAW デバイスでは変位が波の進行方向と、基板に垂直方向成分からなり、垂直偏波している。垂直成分が原因で液体中にエネルギーを放射する。従って気相のみで用いられる。③の SH-SAW は、波の進行方向に垂直で、基板に平行な成分、すなわち水平偏波している。水平成分は液体との界面ですべりながら伝搬するので液相で用いることができる。④の SH-APM は、SH タイプなので液相で用いることができる。また板波なので電極 IDT がない方の面をセンシングに使うことができる。⑤の Lamb 波は Rayleigh 型の板波であるが、板の厚みが非常に薄くなると液体の音速より小さい位相速度となり、液体中にエネルギーを放射しなくなる。このような条件の Lamb 波を用いれば溶液系センサとなる。これらいずれのセンサにおいても、増幅器を電極間に挿入することにより発振回路が構成され、表面上での物質吸着が発振周波数の変化として検出される。

II. Chemical Sensor Using Acoustic Wave Devices.

By Showko Shiokawa, Member (Shizuoka University) & Toyosaka Moriizumi, Member (Tokyo Institute of Technology)

キーワード: QCM, SAW, SH-SAW, SH-APM, Lamb 波,
水晶振動子, 弾性表面波, 粘性効果, 電気音響相互作用

表 1 弾性波化学デバイスの種類と用途

種 類	水 晶 振 動 子 (バ ル ク 波) ① QCM	SAWデバイス：IDT励振 (表面波)			
		② R-SAW	③ SH-SAW	④ SH-APM	⑤ Lamb wave
デバイス材料	ATカット水晶	STカット水晶	LiTaO ₃ (36°回転Y板X伝搬, Xカット150°伝搬)	STカット水晶	Si ₃ N ₄ /ZnO膜
発振周波数 (報 告 例)	10 MHz	160 MHz	110 MHz	158 MHz	1 ~ 6 MHz
振動モードの 概 念 図	厚みすべりモード	レーリーモード	すべり表面波	すべり板モード	非対称0次Lamb波
センシング 対称と物理 効果	気 相	質量負荷効果 湿度 ガス (H ₂ , NH ₃ , H ₂ S) におい	質量角荷効果 ガスセンサ (NO ₂ , H ₂ S, H ₂) におい 相変化		
	液 相	質量負荷効果 バイオセンサ 粘性センサ		質量負荷効果 粘性センサ 誘電率センサ 導電率センサ	質量負荷効果 粘性センサ

名称説明 SAW(Surface Acoustic Waves：弾性表面波)
IDT (Interdigital Transducer：交差指電極)
QCM(Quartz Crystal Microbalance：水晶微小質量計)

R-SAW(Rayleigh mode SAW：レーリータイプ弾性表面波)
SH-SAW(Shear Horizontal SAW：すべりモード弾性表面波)
SH-APM(Shear Horizontal Acoustic Plate Mode：すべり板モード)

この周波数変化 Δf は発振周波数の 2 乗に比例するため高周波化が容易な SAW デバイスの方がバルク振動子より大きな周波数変化を得ることが期待できる。

①, ④, ⑤のデバイスは板の厚さが振動周波数に直接関係し、高周波化のためには板を薄くしなければならない。一方, ②, ③の SAW デバイスは IDT の周期で周波数が決定されるため、周波数の限界は IDT 電極作製技術と発振の安定性により決定される。

これらの弾性波デバイスを用いた化学センサにおいて分子検出の選択性は表面コーティング膜の物理的・化学的選択性に依存している。コーティングの方法としては現在、ディップ法、スプレー法、スピナー法、LB 膜法などがある。膜材料の研究とコーティング法の研究は弾性波化学センサの今後の発展に重要であるが本稿では省略する。

3. 水晶振動子

3.1 センシングの原理

水晶振動子を用いた蒸着膜の膜厚計は Sauerbrey⁽¹⁾ により提案されて以来、広く使われている。その原理は、振動子の表面に質量が負荷されたとき、その共振

周波数が低下する現象、いわゆる質量負荷効果 mass loading である。この効果は膜厚計以外にも種々の応用がある。分子吸着に対して選択性を持つ膜を振動子表面に付着させておけば化学センサが得られる。空気中で水蒸気やガス分子を検知するセンサについては King⁽⁷⁾や Guilbault⁽⁸⁾が、溶液中で使用するセンサについては Thompson⁽⁹⁾や村松⁽¹⁰⁾の研究がよく知られている。

また振動子表面上では、振動に伴って流体分子が引きずられ、振動の減衰と同時に実効的な質量負荷効果をもたらし、共振周波数が低下する。これを粘性効果 viscosity effect という。この粘性効果を用いたセンサの試みは Kanazawa⁽¹¹⁾、筆者⁽¹²⁾などにより行われている。

水晶振動子センサの物質吸着による発振周波数の変化について Sauerbrey は振動子の共振周波数の基本式より次の式を導いた⁽¹⁾。

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\delta t}{t} = -\frac{\Delta M}{\rho A t} = -\frac{\Delta M f}{\rho A N} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 f ：基本周波数、 Δf ：周波数変化、 t ：振動子の厚さ、 ΔM ：重量変化、 ρ ：水晶の密度、 A ：振

動子の面積、 N ：振動子の周波数定数である。

(1)式は吸着量 ΔM が $\rho A t$ に対して十分小さい場合に成り立つ。しかし、気相、液相における分子の吸着、膜形成、粘性などのセンシングの応用に対する統一的理論も必要である。筆者らは Mason の等価回路に基づき包括的な理論展開を行った⁽¹³⁾。以下にその要点を示す。

3.2 等価回路による理論

AT カット水晶バルク振動子の表面は、表面に平行に振動している。従って、振動子が種々の媒体と接触する場合は、媒体の横波インピーダンスを計算し、これを Mason 等価回路の音響端子につなぎ、電気端子からみたインピーダンスを計算すれば、振動子の共振特性変化が求められる。

以下に三つの場合につき結果を示す。

(a) 薄膜を負荷した場合 膜厚計のように振動子表面に薄膜（厚さ h 、等方体）が負荷され、薄膜が薄い場合(1)式の結論と同じになり、厚い場合には次の近似式が得られた。

$$\Delta f = -f \frac{\rho' h}{\rho t} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{8} \frac{\rho' h}{\rho t} + \frac{1}{3} \left(2\pi f \frac{h}{V'} \right)^2 \right\} \quad (2)$$

ここで、 ρ と ρ' は水晶と膜の密度、 t は水晶板の厚さ、 V' は膜の横波速度である。

(b) 粘性流体を負荷した場合 液体を負荷した場合、粘性により液体中に横波が励振されるが、これは界面から急速に減衰する波である。この場合の共振周波数の変化は

$$\Delta f = -f \frac{\rho_l \lambda_l}{\rho t} \quad (3)$$

となるが、ここで、 ρ_l は液体の密度、 $\lambda_l = \sqrt{\frac{\eta}{2\omega\rho_l}}$ は粘性侵入度と呼ばれ横波が液体中に侵入する深さ（ η はずれ粘性係数）である。(3)式と(1)式を比較すれば、 λ_l の厚さの液が振動子に質量負荷された結果、周波数変化が起ることがわかる。

(c) 溶液中で膜成長が行われる場合 電着や免疫センサのように溶液中で膜成長や吸着反応のため質量変化が起きる場合、膜が薄く粘性による効果も小さいなら、近似的に

$$\Delta f = -f \left(\frac{\rho' h}{\rho t} + \frac{\rho_l \lambda_l}{\rho t} \right) \quad (4)$$

となり、質量負荷と粘性効果が加算される。

(4)式は電着膜の析出をモニタする場合などには妥当であろう。

4. SAW デバイス

4.1 R-SAW および SH-SAW デバイスのセンシングの原理と理論

SAW デバイスは IDT 電極間の伝搬面上への分子吸着あるいは粘性による伝搬速度の変化を発振周波数の変化として検出する。SAW センサの構成を図1に示す。

SAW の伝搬速度は運動方程式、マックスウェルの方程式および圧電基本式を用いて Campbell & Jones⁽¹⁴⁾ の方法により数値的に求めることができる。しかし伝搬面上の雰囲気による速度変化は、変化のない場合を基準とした摂動法からも得ることができる。筆者らは Auld によって示された伝搬定数 β の摂動式 $\Delta\beta$ をもとにしてセンサの特性を求めた⁽¹⁵⁾。ここで、 β は波数 k および減衰 α より次式で定義される。

$$\beta = k - j\alpha \quad (5)$$

これより $\Delta\beta$ は次式となる。

$$\Delta\beta' = \frac{\Delta\beta}{k} = -\frac{\Delta V}{V} - j \frac{\Delta\alpha}{k} = -\frac{\Delta f}{f} - j \frac{\Delta\alpha}{k} \quad (6)$$

ここで、 V は伝搬速度であり、両辺を波数で規格化し、 $\Delta\beta'$ とおいた。摂動法の特徴は機械的摂動と電気的摂動を分けて扱える点である。機械的摂動および電気的摂動解を以下に示す。

(1) 液体中の機械的摂動 図2に示すような粘性率 η 、密度 ρ_l 、体積弾性率 k の液体中で密度 ρ' 、

図2 溶液中質量負荷の座標系

図1 SAW センサの構成

膜厚 h の等方性薄膜が伝搬面上に負荷されることにより生じる SH モードの振動を考える。ただし μ' , λ' は負荷膜の Lamè 定数である。伝搬面は電氣的に短絡状態にある。境界条件は $x_3=h$ で応力, 粒子速度が連続となる。負荷膜と液体中の基本式より $x_3=0$ での応力の振動量を求める。

(a) 粘性効果 SH モードであることを考慮すると, 速度変化と減衰変化は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\frac{\Delta V}{V} &= -\frac{V}{4\omega P} \sqrt{\frac{\omega \rho_l \eta}{2}} v_2^2 \\ \frac{\Delta \alpha}{k} &= \frac{V}{4\omega P} \left[\sqrt{\frac{\omega \rho_l \eta}{2}} v_2^2 + \sqrt{\rho_l k - \frac{k^2}{V^2}} v_3^2 \right] \dots\dots\dots (7)\end{aligned}$$

ここで v_2, v_3 は x_2, x_3 軸方向の粒子速度である。(7)式中 v_3 の二乗項は SH モードにわずかに存在する垂直偏波成分による伝搬損である。 P は単位幅のパワーフロー。

(b) 質量負荷効果 質量負荷前後で粘性による音響的变化がないと仮定すると

$$\begin{aligned}\Delta \rho' &= \frac{V \cdot h}{4P} \left\{ \left(\rho' - \frac{1}{V^2} \frac{4\mu'(\lambda + \mu')}{\lambda + 2\mu'} \right) v_1^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\rho' - \frac{\mu'}{V^2} \right) v_2^2 + \rho' v_3^2 \right\} \dots\dots\dots (8)\end{aligned}$$

となる。この式で $v_2=0$ とした場合は R-SAW における質量負荷効果の式と一致する⁽¹⁶⁾。

(2) 電氣的振動 (音響電気相互作用) 空気負荷での電氣的振動を求めた Auld の式をもとにした。液体中では導電率 σ と比誘電率 ϵ_r をパラメータとする複素誘電率 ϵ_i を導入し, これを次式のように定義した。

$$\epsilon_i = \epsilon_r \epsilon_0 - j\sigma/\omega \dots\dots\dots (9)$$

振動前の基準状態として導電率 0 の液体を選ぶ。これが振動により

$$\epsilon_i' = \epsilon_r' \epsilon_0 - j\sigma'/\omega \dots\dots\dots (10)$$

となる。これらのパラメータを用いて電氣的振動を求めた結果が(11)式である。

$$\begin{aligned}\frac{\Delta V}{V} &\approx \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{isc} \frac{\omega^2 \epsilon_0 (\epsilon_r' - \epsilon_r) (\epsilon_r' \epsilon_0 + \epsilon_P^T) + \sigma^2}{\sigma^2 + \omega^2 (\epsilon_r' \epsilon_0 + \epsilon_P^T)^2} \\ \frac{\Delta \alpha}{k} &\approx - \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{isc} \frac{\sigma \omega (\epsilon_r' \epsilon_0 + \epsilon_P^T)}{\sigma^2 + \omega^2 (\epsilon_r' \epsilon_0 + \epsilon_P^T)^2} \dots\dots\dots (11)\end{aligned}$$

ここで, $\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{isc}$ は水負荷時の基板表面が short, open の速度変化率, $\epsilon_P^T = \sqrt{\epsilon_{11}^T \epsilon_{33}^T - (\epsilon_{31}^T)^2}$ は伝搬方向の実効誘電率である。

4.2 SH-APM および Lamb 波デバイスの原理

無限平板を伝搬する波動は複雑であるが代表的な 2

種類の板波がある。一つは粒子変位が板面に平行で, かつ波動の伝搬方向と直行するもので水平偏波をする SH 波, 他の一つは Lamb 波といわれ縦波と横波が結合した波である。Lamb 波は一般に板波といわれ, この横波は粒子変位の方向が波の進行方向に直角で, かつ板面にも直角な垂直偏波である。SH-APM が溶液系センサとして用いられる理由は AT カット水晶や SH-SAW と同じ水平偏波をしているからである。一方, Lamb 波は表面で R-SAW と同じ偏波なので一般的には水中へエネルギーを放射するが, その伝搬速度が水中縦波音速より遅い場合には非放射となる。非対称 0 次モードにおいて (周波数×板厚) の値が非常に小さい場合このような条件を満たすことができる。

これらのモードで問題になるのは分散性である。例えば Lamb 波非対称の 0 次モードの場合は, 板厚による速度変化が大きいため IDT 共振周波数の制御が困難であり, 加えて板厚自体も薄く (膜に近い) 製作自体も難しい。それに対して R-SAW と SH-SAW は速度分散性がなく, IDT 周期により設計周波数を定めることができる。SH-APM では ST-水晶を用いた Martin & Ricco⁽⁴⁾ の, Lamb 波では $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 構造の White⁽⁵⁾ の研究が良く知られている。ST カット X 伝搬水晶は弾性表面波励振用素子であるが, ST-水晶の板波について Hou が理論および実験を示している⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。SH-APM および Lamb 波デバイスの質量負荷効果および粘性効果, 更には SH-APM における電気音響相互作用の理論式についてはそれぞれ文献 (4), (5) に導かれている。それを以下に示す。

(1) SH-APM

(a) 質量負荷効果

$$\frac{\Delta f_n}{f_n} = -\frac{J_n}{\rho t} \rho' h \dots\dots\dots (12)$$

ここで ρ : 水晶の密度, t : 板厚, ρ', h : 負荷膜の密度および膜厚, n はモードの番号

$$\begin{aligned}J_n &= 1/2 (n=0) \\ &= 1 (n=1, \dots)\end{aligned}$$

(b) 粘性効果

$$\frac{\Delta f_n}{f_n} = -\frac{c_v}{2\omega} \sqrt{\omega \rho_l \eta} \dots\dots\dots (13)$$

$$a = \frac{c_v}{2V_n} \sqrt{\omega \rho_l \eta}$$

ここで, V_n は位相速度, V_{gn} は群速度,

$$c_v = \frac{V_n}{V_{gn}} \frac{J_n}{\rho t}, \quad \rho_l, \eta: \text{液体の密度および粘性}$$

(c) 電気-音響相互作用 これは SH-SAW で導かれた式(11)式と等しい。

(2) Lamb 波

(a) 質量負荷効果

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\rho' h}{2(\rho t + \rho_l \delta_p)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 $\delta_p = \lambda / (2\sqrt{1 - V_l/V_t})$ 、 V_l ：液体の音速であり、 $\rho_l \delta_p$ は液体負荷による実効的な質量の増加を表わしている。 ρ は板（実際は膜のように薄い）の平均密度。

(b) 粘性効果

$$f = \frac{1}{\lambda} \left\{ \frac{B}{\rho t + \rho_l \delta_p + \left(\frac{\rho_l \eta}{2\omega} \right)^{1/2}} \right\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\alpha = \frac{(\pi f)^{1/2}}{4\rho t V} \left(\frac{v_l}{v_m} \right) \sqrt{\rho_l \eta}$$

ここで、 v_m は板モードの平均粒子速度、 v_l は板に平行な成分の粒子速度、 B は板の実効スチフネス。 $(\rho_l \eta / 2\omega)^{1/2}$ は粘性侵入度内の粘性による実効的な質量増加を表わしている。

4.3 溶液系センサの感度比較

AT カット水晶バルク振動子、Lamb 波、SH-APM、そして SH-SAW を用いた溶液系センサの感度比較を行う。測定ではセンサを発振系に組み込むのが一般的なので、ここでは $\Delta f/f$ ではなく周波数変化 Δf を用いて比較した。その結果を表 2 に示す。水晶振動子と SH-SAW は、質量負荷は f^2 に、粘性は $f^{3/2}$ に比例している。係数の相違は、振動モードと材料定数の違いを表わしている。また、水晶振動子の係数が SAW デバイスより 1 けた大きいことがわかる。従っ

表 2 溶液系弾性波デバイスの特性

	質量負荷効果 (ρ', h : 負荷膜の密度・厚さ)	粘性効果 (ρ_l, η : 液体の密度・粘性)
水晶振動子 (AT-水晶)	$\Delta f = -2.26 \times 10^{-4} \cdot \rho' h \cdot f^2$	$\Delta f = -4.17 \times 10^{-8} \cdot \sqrt{\rho_l \eta} \cdot f^{3/2}$
SH-SAW (36 YX, LT)	$\Delta f = -3.30 \times 10^{-8} \cdot \rho' h \cdot f^2$	$\Delta f = -9.30 \times 10^{-8} \cdot \sqrt{\rho_l \eta} \cdot f^{3/2}$

図 3 溶液系弾性波デバイスの質量負荷特性の比較（理論）

て SAW デバイスはかなり高い周波数で用いなければ水晶振動子を上回る特性を得ることができない。

SH-APM と Lamb 波は速度分散性のため周波数依存性を直接式で表わせない。そこで、励振周波数を報告されている最高の値（AT カット水晶バルク振動子：10 MHz、Lamb 波：6 MHz、SH-APM：158 MHz、ここでは SH-SAW も 158 MHz とした）として、質量負荷効果に対する Δf を比較した。結果を図 3 に示す。

また、電気音響相互作用は SH-SAW と SH-APM デバイスのみで可能である。周波数変化と減衰は (11) 式で求められているが、圧電材料の $K^2 (= \frac{2\Delta V}{V})$ に比例するため、LiTaO₃ 基板を用いる SH-SAW が水晶の SH-APM より 1 けた大きな感度をもっている。

5. センサの具体例

SAW センサの具体例として筆者らの提案する SH-SAW デバイスのセンサ諸特性および水晶振動子アレイを用いた「おいセンサ」を紹介する。

5.1 SH-SAW 溶液系センサ

筆者らは SH タイプの弾性表面波として電気機械結合係数 K^2 が 4.7% と大きく、遅延時間温度係数も $-33 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ と小さい 36° 回転 Y 板 X 伝搬 LiTaO₃ (以下 36 YX, LT と略記) を用いている⁽²⁰⁾。

36 YX, LT 基板を用いたデバイスは、図 4 に示されるような送受 IDT と伝搬面からなる表面波伝搬遅延線を 2 組並列に配した構成になっている。液体の粘性効果と液体中の質量負荷効果を測定する場合には、図 4 (a) に示されるように伝搬面を Cr/Au で short にした。音響電気相互作用測定に用いたデバイスは図 4 (b) に示されるように 2 組の遅延線のうち一方の一部を open とした。粘性効果、質量負荷効果測定時は伝搬面のどちらか一方をリファレンス面、他方をセンシング面とし、音響電気相互作用では short 側をリファレンス面、open 側をセンシング面とした。発振器からの信号を送波両 IDT に入力し、それぞれの受

(a) 機械的振動パターン (b) 電気的振動パターン

図 4 SH-SAW センサパターン

図 5 SH-SAW センサの粘性特性

図 6 SH-SAW センサの質量負荷特性

波 IDT からの出力信号をベクトルボルトメータに取り込む位相差法で測定を行った。また同時に振幅を測定した。

(1) 機械的摂動

(a) 液体の粘性効果 試料溶液としてグリセリン水溶液を用い、その濃度を変えることにより粘性率を変化させた。励振周波数を 51 MHz、基準溶液を水としたときの理論と測定結果を図 5 に示す。

(b) 液体中の質量負荷効果 液体中での質量負荷効果を調べるため、0.75 M CuSO₄/0.75 M H₂SO₄ 水溶液中 (21.5°C) で銅めっきを行った。センシング面の Cr/Au を陰極とし、陽極として純銅板を使用した。電流密度: 20.8 μA/cm² でめっきを行った。測定値と摂動解を図 6 に示す。

(2) 電気-音響相互作用

(a) 誘電率による変化 水、メタノール、エタノール、シリコンオイルを用いて誘電率を測定した結果を図 7 に示す。横軸は比誘電率 ϵ_r である。これらの試料溶液は導電率が無視できるので、理論では比誘電率のみが変化すると仮定して計算した。

(b) 導電率による変化 KCl, LiCl 水溶液の導電率を変えて測定した結果を図 8 に示す。図は複素平面上で導電率による速度変化と減衰の変化を同時に示し

図 7 SH-SAW センサの誘電率特性

図 8 SH-SAW センサの導電率特性

たものである。理論値は比誘電率を一定 ($\epsilon_L=80$) とし、導電率のみが変化すると計算した。摂動解と厳密解はもとより、KCl, LiCl 水溶液のどちらの測定値もそれぞれ良く一致している。これらのことから図 4 (b) に示すタイプのデバイスは溶液の電気的影響のみを検出できることが明らかになった。

5.2 においセンサ

通常、ガスセンサといえば単一の分子を選択性良く検出することを目的とする。しかし、においとは 200~400 種類のおい分子の集合であるから、においセンサの開発にあたってはガスセンサと異なる戦略が必要と考えられる。筆者らは選択性の低いセンサの集団的センシングを使うべきと考えた。集団的とは、一つのセンサが分子のある集団を担当し、別のセンサが別の集団をセンシングする。多数センサの (これも集団的) 出力パターンを識別すれば、においの種類が判別できる。

筆者らは、8 個の水晶振動子に脂質、セルロース、ガスクロ固定相などの吸着膜を塗り、周波数変化をニューラルネットワークによりパターン認識することにより、においを高い正解率で識別できることを示した⁽⁶⁾。現在、洋酒、飲料、香水などの工業で行われている、人間による官能検査を代替するセンサ系を開発中である。開発ポイントは膜の選択とセンシングの信頼性 (特にフロー系が重要) の向上であるが、詳細は

別紙にゆずりたい⁽²¹⁾。

6. ま と め

弾性波を用いた化学センサとして小型、試料溶液が少量、即応性、高感度といった特徴をもち、現在研究・開発が進められている水晶振動子と SAW デバイスについて解説を行った。

水晶振動子は温度特性に優れ、 Q が高いため発振が非常に安定であり、既に QCM として気相、液相中の膜厚計として広く使用されている。また、種々の膜をつけ、ガスセンサ、バイオセンサ、においセンサなどへの応用が開らけつつある。

水晶振動子は基本発振周波数に上限があるため、更に高感度なセンサを求めて SAW デバイスの研究が盛んである。SAW デバイスは確かに高周波デバイスとして GHz オーダまで作製可能で、理論的には高感度な質量および粘性センサが得られる。このことを本稿で示した。しかし高周波になると、雑音、干渉などの高周波回路特有の問題が起り、更には化学センサにつきものの伝搬損なども増大する。この問題を解決できれば SAW デバイスの化学センサへの応用は大きく広がるであろう。また、弾性波と表面での分子との相互作用の問題は新しい分野であり、化学的・物理的に未知の問題が多い。今後の課題である。

(平成 3 年 6 月 14 日受付)

文 献

- (1) G. Sauerbrey: *Zeitschrift für Physik*, **155**, 206 (1959)
- (2) H. Wohltjen & R. Dessy: "Surface Acoustic Wave Probe for Chemical Analysis", *Anal. Chem.*, **51**, 9, 1458 (1979)
- (3) M. Kuwabara, J. Kondoh, & S. Shiokawa: "SAW Sensor in Liquid", *Technical Digest of 9th Sensor Symp.*, 177 (1990)
- (4) S. J. Martin, A. J. Ricco, T. M. Niemczyk, & G. C. Frye: "Characterization of SH Acoustic Plate Mode Liquid Sensors", *Sensors and Actuators*, **20**, 253 (1989)
- (5) R. M. White & S. W. Wenzel: "Fluid loading of a Lamb-wave sensor", *Appl. Phys. Letters*, **52**, 1653 (1988)
- (6) T. Nakamoto, K. Fukunishi, & M. Moriizumi: "Identification Capability of Oder Sensor Using Quartz-Resonator Sensor Array and Neural-network Pattern Recognition", *Sensors and Actuators*, **B1**, 473 (1990)
- (7) W. H. King: "Piezoelectric Sorption Detector" *Anal. Chem.*, **36**, 9, 1735 (1964)
- (8) J. Hlavay & G. G. Guilbault: "Application of the Piezoelectric Crystal Detector in Analytical Chemistry", *Anal. Chem.*, **49**, 13, 1890 (1977)
- (9) M. Thompson, G. K. Dhaliwal, C. L. Arthur, & G. S. Calabrese: "The Potential of the Bulk Acoustic Wave Device as a Liquid phase Immunosensor", *IEEE Trans. Ultrason. Ferro. Freq. Cont.*, **UFFC-34**, 2, 127 (1987)
- (10) H. Muramatsu, J. M. Dicks, E. Tamiya, & I. Karube: "Piezoelectric Crystal Biosensor Modified with Protein A for Determination of Immunoglobulins", *Anal. Chem.*, **59**, 2760 (1987)

- (11) K. Kanazawa & J. G. Gordon: "The Oscillation, Frequency of a Quartz Resonator in Contact with a Liquid", *Anal. Chem. Acta*, **175**, 99 (1985)
- (12) T. Nakamoto, K. Inadama, & T. Moriizumi: "Study on Quartz Thickness-Shear Resonator Immersed in Liquid and its Biosensor Application", *Proc. Acoust. Imaging*, p. 619 (1988)
- (13) T. Nakamoto & T. Moriizumi: "A Theory of a Quartz Crystal Microbalance Based upon a Mason Equivalent Circuit", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 5, 963 (1990)
- (14) J. J. Campbell & W. R. Jones: "Propagation of Surface Waves at the Boundary Between a Piezoelectric Crystal and a Fluid Medium", *IEEE Trans. Sonics and Ultras.*, **SU-17**, 2, 71 (1970)
- (15) B. A. Auld: "Acoustic Fields and Waves in Solids", Vol. 2 Chap. 12 (1973) Jhon Wiley, New York
- (16) H. Wohltjen: "Mechanism of Operation and Design Considerations for Surface Acoustic Wave Vapour Sensors", *Sensors and Actuators*, **5**, 307 (1984)
- (17) 近藤・塩川: [SH-SAW デバイスを用いた溶液系センサ], 信学技法 SU 9-9 (平 3)
- (18) J. Hou: "Approximation Method for Plate Modes in Surface Acoustic Wave Devices", *41st Annual Frequency Control Symp.* p. 365 (1987)
- (19) J. Hou & H. Van de Vaat: "Mass Sensitivity of Plate Modes in Surface Acoustic Wave Devices and their Potential an Chemical Sensors", *Proc. IEEE Ultras. Symp.*, p. 573 (1987)
- (20) K. Nakamura, M. Kazumi, & H. Shimizu: "SH-Type and Rayleigh-Type Surface Waves on Rotated Y-cut LiTaO₃", *ibid.*, p. 819 (1977)
- (21) A. Fukuda, T. Nakamoto, T. Moriizumi, Y. Asakura, & Y. Obigane: *Technical Digest of The 10th Sensor Symposium.*, p. 191 (1991)

塩 川 祥 子 (正員)

昭和 40 年 3 月東北大学工学通信工学科卒業。43 年 3 月電気通信大学大学院修士課程修了。46 年 3 月東京工業大学電気工学科博士課程修了。同年 4 月同大学助手, 61 年 4 月静岡大学工学部助教授, 平成 3 年 9 月同教授。工学博士。継電器のチャタリング現象, 弾性表面波のホログラフィによる観察, 超音波計測系の開発, 光表面波, バイオセンサなどの研究に従事。

森 泉 豊 栄 (正員)

昭和 17 年 2 月 19 日生。39 年東京工業大学理工学部電子工学科卒業。44 年同大学院博士課程終了。工学博士。同年助手。48 年助教授。53 年 9 月～54 年 8 月カーネギーメロン大学客員助教授。60 年東京工業大学理工学交流センター教授, 63 年東京工業大学工学部教授となり現在に至る。この間, 化合物半導体, SAW, 有機半導体, バイオエレクトロニクスセンサなどの研究に従事。電子情報通信学会, IEEE, 応用物理学会, 日本音響学会, 日本 ME 学会, 生物物理学会会員。