弾性波マイクロセンサを用いた
水の計測

近 藤 淳* 塩 川 祥 子**

1. ま え が き

“水”は地球上に住む生命の源であり、また生体を構成する重要な要素である。日本の水は安全でおいしいと昔から知られてきた。日本の多くの水は軟水である。このため、料理においては“だし”を重要視している。しかし、ここ数年来、水道水の原水の悪化により浄水所において種々の薬品が使われるようになり、においや味が劣化した。これに伴い、各種ミネラルウォーターの需要が増加している。ところで、水の違いを簡単に知る方法はあるのだろうか。例えば、核磁気共鳴法を使えば水の違いがスペクトル幅の違いとして現れる。しかし、もっと簡単に、実時間かつオンラインで測定できれば好ましい。その一例が本稿で述べる弾性波デバイスを利用したマイクロセンサである。

弾性波デバイスは、一般にはフィルター、コンボルバなどの高周波電子部品として利用されている。現在の移動体通信機器が小型化された一因は弾性波デバイスを利用している点にある。弾性波の大きな特徴は、「(1)伝搬速度が電磁波と比べて 1×10^{-5} 倍と遅い。(2)このため、同じ周波数ならば波長が電磁波より 1×10^{-5} 倍短いので素子の小形化が可能である。」という点にある。また、外部環境の物理的・化学的な変化により振動モードが変化する。この変化を周波数変化(または伝搬速度変化)や振幅変化(または減衰変化)として検出することにより、弾性波マイクロセンサが実現できる。本稿では、まずはじめに弾性波マイクロセンサを波動モードに

より分類しそれぞれの特徴を簡単にまとめ、水を測定するにはどの弾性波マイクロセンサを用いるべきであるか述べる。次に、実際に弾性波マイクロセンサを用いて水を測定した結果について述べる。

2. 弾性波マイクロセンサ

(1) 種類と用途

現在報告されている弾性波マイクロセンサを表1にまとめた⁽¹⁾。表では交差指電極(Interdigital Transducer: IDT)により励起されるモードとされないモードに大別されている。

AT cut 水晶振動子を利用した微少質量天秤(Quartz Crystal Microbalance: QCM)は1954年に Sauerbrey により報告された⁽²⁾。QCM は表中に示したような厚みすべり振動をしており、気相だけでなく液相で使うことができる。現在、安価で入手しやすいのでセンサとして最も利用されているデバイスである。

弾性波の中で、結晶表面のみを伝搬する波を弾性表面波(Surface Acoustic Wave: SAW)と呼ぶ。SAW はその伝搬モードにより2つに分類され、その1つが Rayleigh-SAW (R-SAW) である。R-SAW を用いたセンサは1979年に Wohltjen により報告された⁽³⁾。R-SAW は気相系では QCM 同様にセンサとして利用できる。しかし、表中に示すような変位をする波動モードのため、伝搬面上に液体を滴下すると液体中に縦波を放射する⁽⁴⁾。このため液相系センサとして利用できない。

* 静岡大学・日本学術振興会特別研究員

** 静岡大学教授; 工学部システム工学科(〒432 浜松市城北3-5-1)

Measurements of Water Using Acoustic Wave Microsensors; Jun Kondoh, Showko Shiokawa (*JSPS Research Fellow. **Department of System Engineering, Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu)

Keywords: acoustic wave microsensors, shear horizontal surface acoustic wave sensors, electromechanical coupling coefficient, 36° rotated Y-cut X-propagating LiTaO₃, acoustoelectric interaction, water measurements, permittivity, conductivity, permittivity-conductivity chart

1995年8月2日受理

表 1 弾性波マイクロセンサの種類と用途⁽¹⁾.

種類	水晶振動子 (バイク波) 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 _x N _y /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) において	質量負荷効果 ガスセンサ (NO ₂ , H ₂ S, H ₂) において 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 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 : 水晶微量質量計)

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)

SAW のもう 1 つのモードがすべり弾性表面波 (Shear Horizontal-SAW : SH-SAW) である。36 度回転 Y 板 X 伝搬 LiTaO₃ (以下 36YX.LT) 上を伝搬する SH-SAW を用いた液相系センサは 1987 年に森泉らにより報告された⁽⁵⁾。その後、筆者らは 36YX.LT を用いた SH-SAW センサの理論的・実験的検討を行い、各種センサへの応用を行った⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。

板の上下面で反射しながら進む波を板波 (Acoustic Plate Mode : APM) という。APM にも 2 種類あり SH-SAW に対応するのが SH-APM である。SH-APM センサは 1988 年に Niemczyk らにより報告された⁽¹¹⁾。結晶表面の振動様式は SH-SAW と同じなので、SH-APM センサにより検出できる現象は、SH-SAW センサでも検出可能である。

APM で R-SAW に対応するのが Lamb 波である。SAW と APM の大きな差異は、前者の伝搬速度は用いる結晶に依存して固有の値として決まるのに対し、後者の伝搬速度は板厚と周波数に依存する速度分散性を示す点である。Lamb 波の表面での振動様式は R-SAW と同じであるが、板厚を薄くすると伝搬速度を液体の音速以下にすることができる。このため、R-SAW と違い、液相系センサに応用することができる⁽¹²⁾。

(2) 水の計測への応用

水を測定対象とする場合、水の違いを粘性率の違いとして検出することは困難である。しかし、圧電結晶を用いた弾性波マイクロセンサの場合、弾性波伝搬に伴い反圧電効果により圧電ポテンシャルが発生している。この圧電ポテンシャルをプローブとして利用すると液体の電気的性質 (比誘電率と導電率) が検出できる。この現象を音響電気相互作用と呼ぶ⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。音響電気相互作用を検出できるセンサは 36YX.LT を用いた SH-SAW デバイス、ST カット水晶または Z 板 X 伝搬 LiNbO₃ (ZX.LN)⁽¹³⁾ を用いた SH-APM、および QCM⁽¹⁴⁾ である。Lamb 波はセンシングをシリコンナイトライド (Si_xN_y) 上で行うため検出できない。音響電気相互作用による変化量は電気エネルギーから弾性エネルギーへの変換効率を表す電気機械結合係数によって決まる (後述)。そこで、各結晶のセンシング面上が空気の場合と水の場合の電気機械結合係数を表 2 に示す。表より 36YX.LT を用いた SH-SAW センサの電気機械結合係数が最も大きいことがわかる。つまり、液体の電気的性質を最も高感度に検出できるのが SH-SAW センサということになる。以下ではこれを理論的に明らかにし、実際に SH-SAW センサにより水を測定した結果を示す。

表2 電気機械結合係数の比較.

モード(結晶)	センシング面上	
	空気	水
SH-SAW(36 YX.LT)	0.05	0.027
SH-APM(ST 水晶)	3.2×10^{-4}	9.46×10^{-6}
SH-APM(ZX.LN)	0.017	0.00318
QCM(AT 水晶)	0.00774	—

3. 音響電気相互作用に対するセンサ感度式の導出

液体の電気的性質は比誘電率(ϵ_r)と導電率(σ)で表される. 基準液体を簡単のため,

$$\epsilon_l = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (1)$$

と置く. ここで, ϵ_l は基準液体の誘電率, ϵ_0 は自由空間の誘電率($=8.854 \times 10^{-12}$ F/m)である. また, 試料液体を複素誘電率 ϵ'_l を用いて

$$\epsilon'_l = \epsilon'_r \epsilon_0 - j \frac{\sigma'}{\omega} \quad (2)$$

と表す. ここで, ω は角周波数, $'$ は試料の値を表す. 液体の電気的性質が式(1)から式(2)に変化したことによるSH-SAWの伝搬特性(伝搬速度 V や減衰 α)の変化は次式で表される⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾.

$$\frac{\Delta V}{V} = - \frac{K_s^2 (\sigma'/\omega)^2 + \epsilon_0 (\epsilon'_r - \epsilon_r) (\epsilon'_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T)}{(\sigma'/\omega)^2 + (\epsilon'_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T)^2} \quad (3)$$

$$\frac{\Delta \alpha}{k} = \frac{K_s^2}{2} \frac{(\sigma'/\omega) (\epsilon_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T)}{(\sigma'/\omega)^2 + (\epsilon'_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T)^2} \quad (4)$$

ここで, ΔV と $\Delta \alpha$ はそれぞれ伝搬速度と減衰の変化量, k は波数, K_s^2 は式(1)で表される基準液体がセンシング面に負荷した場合の電気機械結合係数, ϵ_P^T は基板の実効誘電率である. 36YX.LTの場合, $K_s^2=0.027$ (基準液体を水), $\epsilon_P^T=4.58 \times 10^{-10}$ F/mである. なおセンサ感度式(3), (4)の表現は他の弾性波マイクロセンサの場合も同じである⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾. 導電率を変化させて両式を計算した結果を図1に示す. 横軸が導電率, 縦軸は速度変化($\Delta V/V$)と減衰変化($\Delta \alpha/k$)である. また, パラメータは周波数である. 図より速度変化には飽和値($-K_s^2/2$), 減衰変化にはピーク値($K_s^2/4$)があり, これら周波数に依存しないことがわかる. このことより, 液体の電気的性質を感度よく検出するためには, K_s^2 つまり電気機械結合係数が大きいセンサを利用すべきであることがわかる.

4. 誘電率-導電率図表

式(3), (4)の中で, 左辺の $\Delta V/V$ と $\Delta \alpha/k$ は測定により求められる. また, 右辺の基準液体の物性値や結晶の電気機

図1 導電率に対する速度変化と減衰変化の理論計算値. パラメータは周波数を表す.

械結合係数と実効誘電率は既知であるため, 両式中の未知量は試料の比誘電率(ϵ'_r)と導電率(σ')となる. つまり, 式(3), (4)は連立方程式なので, 試料の比誘電率と導電率を簡単に求めることができる. これを, 高周波回路解析で一般的に利用されているスミス図表的に表したらどうなるだろうか. このような考え方に立って作成したのが以下で述べる誘電率-導電率図表(ϵ_r - σ 図表)である⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾.

式(3), (4)から σ' を消去すると次のような円の方方程式が得られる.

$$\left(\frac{\Delta V}{V} + \frac{K_s^2}{4} \frac{\epsilon_0 (2\epsilon'_r - \epsilon_r) + \epsilon_P^T}{\epsilon'_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{k} \right)^2 = \left(\frac{K_s^2}{4} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T}{\epsilon'_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T} \right)^2 \quad (5)$$

また, 同様に式(3), (4)から ϵ'_r を消去すると次のような円の方方程式が得られる.

$$\left(\frac{\Delta V}{V} + \frac{K_s^2}{2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{k} - \frac{K_s^2}{4} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T}{\sigma'/\omega} \right)^2 = \left(\frac{K_s^2}{4} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 + \epsilon_P^T}{\sigma'/\omega} \right)^2 \quad (6)$$

式(5)と式(6)を($\Delta V/V$ - $\Delta \alpha/k$)平面上に描く. ただし, このとき液体の比誘電率は1以上, かつ導電率は0以上という点を考慮すると図2に示される ϵ_r - σ 図表が得られる. 図中の実線は比誘電率が一定曲線を, 破線は周波数で規格化した導電率が一定の曲線を表している. 例えば, 励振周波数が100 MHzのSH-SAWセンサを用いた測定結果が点Aとなった場合, 試料の比誘電率は60.0, 導電率は0.1となる. この ϵ_r - σ 図表を用いると, 実時間で試料の比誘電率と導電率を知ることができる. そこで, 各種ミネラルウォーターの

図2 誘電率-導電率図表. この図表を用いると試料液体の誘電率と導電率が求められる. (*: $1 \times 10^{-8}(\text{S/m})/\text{Hz}$).

測定結果は ϵ_r - σ 図表上で表現した.

5. 市販の水の測定結果

(1) 測定システム

図3に測定に用いた SH-SAW デバイスの概略を示す. 圧電結晶は前述したように 36YX.LT を用いた. デバイスは SH-SAW を送受するための IDT と伝搬面からなる表面波伝搬遅延線を2組並列に配置し, 一方の伝搬面は金/クロム蒸着膜により電氣的に短絡, もう一方の伝搬面の中央には結晶表面が露出した部分がある. この伝搬面に液体を荷負した場合, 短絡面では圧電ポテンシャルは0となるので, ひずみ波のみが液体の粘性率, ずり弾性率に影響を受ける. これに対し, 結晶表面が露出した部分では圧電ポテンシャルが液体の電氣的性質により, またひずみ波が粘性率などにより影響される. 液体の電氣的性質のみを検出するにはひずみ波の影響を消す必要があり, これは2組の遅延線の差動信号を検出することにより実現される. 差動信号は図4に示すベクトル電圧計を用いた測定システムにより検出した. 発振器より一定周波数の信号(測定では 30 MHz)を SH-SAW デバイスに入力し, 出力信号の位相差および振幅比をベクトル電圧計で検出した. 位相差より $\Delta V/V$ が, 振幅比より $\Delta \alpha/k$ が求められる. なお実験ではアクリル樹脂製の液体セルをシリコンゴムを介してデバイスの伝搬面に固定した. また測定は室温で行った.

(2) 測定結果

図5に示す国内13種類の市販の水と輸入品である4種類の Evian, Volvic(フランス), Varvelt(ベルギー)および Norwater(ノルウェー)の計17種類の水を用いた. また, 測定には脱イオン水を基準液体とした.

図6, 7に測定結果を示す. 図7は図6の 'Volvic' と '龍神の自然水' の間を拡大した座標で示した. これらの結果より, 励振周波数が 30 MHz の SH-SAW センサを用いることにより, 各水の違いが液体の電氣的性質として表現できるこ

図3 液体の電氣的性質を測定する場合に用いる SH-SAW センサの概略図.

図4 測定系. ベクトル電圧計により位相差と振幅比を検出する. SG: 発振器, VV: ベクトル電圧計, PC: パソコン, ref.: リファレンスチャンネル, sen.: センシングチャンネル.

図5 測定に用いた日本国内の各地の市販の水.

図6 水の測定結果. ϵ_r - σ 図表にプロットすることにより水の違いが比誘電率と導電率により表される. (*: $1 \times 10^{-8}(\text{S/m})/\text{Hz}$).

図7 図6の拡大図.

とがわかる. 17種類の水の測定結果を見ると, $\Delta\alpha/k$ の増加または導電率の増加に伴い $\Delta V/V$ または比誘電率がわずかに減少していることがわかる. 導電率の増加は水に含まれるイオンの種類やイオン濃度の増加に対応しているので, これにより水の構造変化(例えばイオンとの水和)により比誘電率が減少しているのではないかと考えている.

水を評価する指数の一つに硬度がある. 硬度が高い水を硬水, 低い水を軟水と呼ぶ. 硬水と軟水の境となる硬度は明確に決められていないので, 本稿では一般的によく用いられて

いる硬度 100 g/m^3 を境とする. 用いた試料の中で '六甲のおいしい水' の硬度が 82.8 g/m^3 , '成羽の水' の硬度が 129.8 g/m^3 なので, 硬度 100 g/m^3 は両者の間に存在している. 今回測定に用いた試料の多くは軟水であることが図6, 7よりわかる.

6. あとがき

本稿では, 弾性波マイクロセンサについて簡単に紹介した. 水を測定対象とした場合, 粘性は小さいので電気的性質を検出しなければならない. その際どのセンサを選択するかは, 用いる圧電結晶の電気機械結合係数の大きさによって決定され, 現在報告されている中では筆者らが提案している 36YX.LT SH-SAW デバイスが最も高感度センサであることを示した.

音響電気相互作用に対する理論式から得られる ϵ_r - σ 図表を描き, この図表上に水に対する測定結果をプロットした. その結果, 17種類の水の特徴を導電率と比誘電率により定量的に表せることが明らかになった.

人間の味覚では識別が困難な水を, SH-SAW センサを用いると電気的性質の差異として識別できることは, 本センサが水質管理や環境モニタに適用可能であることを示唆している. 水がおいしいということは, その採水源の環境が良好であることを意味している. 我々の提案しているセンサが, このような分野で有効に使われることを期待している.

本研究を行うにあたり, 実験を行ってくれた本学修士課程2年中村光年君ならびに討論に参加して頂いた松井義和技官に深謝する.

文 献

- (1) 塩川祥子, 森泉豊栄: 電学論 C, **111-C**(1991), 357.
- (2) G. Sauerbrey: Zeitschrift zur Physik, **155**(1959), 206.
- (3) H. Wohltjen and R. Dessy: Anal. Chem., **51**(1979), 1458.
- (4) H. L. Bertoni and T. Tamir: Appl. Phys., **2**(1973), 157.
- (5) T. Moriizumi, Y. Unno and S. Shiokawa: Proc. IEEE US Symp., (1987), 579.
- (6) 近藤 淳, 塩川祥子: 信学論(C-II), **J75-C-II**, (1992), 224.
- (7) 近藤 淳, 塩川祥子: 信学論(C-II), **J77-C-II**, (1994), 338.
- (8) J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shiokawa and W. Wlodaski: Sensors and Actuators B, **B20**(1994), 199.
- (9) 近藤 淳, 塩川祥子: 信学論(C-II), **J78-C-II**, (1995), 54.
- (10) 近藤 淳: 静岡大学博士論文(1995).
- (11) T. M. Niemczyk, S. J. Martin, G. C. Frye and A. J. Ricco: J. Appl. Phys., **64**(1988), 5002.
- (12) R. M. White and S. W. Wenzel: Appl. Phys. Lett., **52**(1988), 1653.
- (13) F. Josse, Z. A. Shana, D. T. Haworth and M. Grunze: Sensors and Actuators, B, **9**(1992), 155.
- (14) Z. A. Shana and F. Josse: Anal. Chem., **66**(1994), 1955.