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

杉本岩雄^{1)*}・瀬山倫子²⁾・中村雅之³⁾・河西奈保子⁴⁾・真柴孝行¹⁾・安田享祐¹⁾

1) 東京工科大学 バイオニクス学部 〒192-0982 東京都八王子市片倉町 1404-1

2) NTTマイクロシステムインテグレーション研究所 3) NTT環境エネルギー研究所 4) NTT物性科学基礎研
究所 〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

Molecular Structures and Organic Gas Sorption Characteristics of Carbonaceous Films Prepared by Sputtering of Organic Molecules

Iwao Sugimoto^{1)*}, Michiko Seyama²⁾, Masayuki Nakamura³⁾, Nahoko Kasai⁴⁾,
Takayuki Mashiba¹⁾, Kyosuke Yasuda¹⁾

1) School of Bionics, Tokyo University of Technology, 1404-1 Katakura, Hachioji 192-0982, Japan

2) NTT Microsystem Integration Laboratories

3) NTT Energy and Environment Systems Laboratories

4) NTT Basic Research Laboratories, 3-1 Morinosato, Wakamiya, Atsugi, 243-0198, Japan

In this study, we have aimed to clarify the relationships between molecular structures and organic gas sorption characteristics of the carbonaceous films prepared by radio-frequency sputtering of biomaterials or synthetic polymers.

Comparing to monomeric biomolecules, polymeric biomolecules are likely to promote carbonization in the sputtered films. Even though the oxygen or nitrogen is not involved in the sputtering materials, both of the atoms are elemental constituents in the sputtered films and the atomic ratios of both atoms are less than 10% in most cases. Based on ESR and RBS/HFS analyses, a spin center is estimated to exist in every 400-500 carbons. The sputtered biomolecules has a major trend in their spin densities, which are smaller than those of the sputtered synthetic polymers. The sputtered films from monomeric biomolecules, such as amino acids and monosaccharides, have small sorption capacities over a wide range of organic gases. On the other, EVA and PE films have large sorption capacities. The combination of dissimilar films, which are highly orthogonal with each other, can offer the discriminative score plot of organic gases, which is capable for classification of functional groups, by principal component analysis.

Key words : sputtering deposition / carbonaceous film / chemical sensing / gas sorption / multivariate analysis

1. 緒 言

我々を取り巻く生活空間には、有機・無機を問わず、多種多様な気体状化合物が存在しており、それらで構成される雰囲気の状態を簡便かつ迅速に評価する手段が求められている。ニオイセンサやVOC

(揮発性有機化合物) センサは、雰囲気センサの代表的なものであり、環境ガスセンサとも称される。これら雰囲気センサにおける主要な動作原理は、感応膜にガス種が捕捉されることで誘起される膜物性(電気的、機械的、光学的諸特性など)の変化を把握することにある。

重量検出型センサは、検出部位(主に感応膜)がガス分子を吸着・溶解すること(収着現象)で生じられる質量負荷を、機械的共振特性の変化として捉

* Corresponding Author

Tel : 0426-37-2413 Fax : 0426-37-2118

e-mail : sugimoto@bs.teu.ac.jp

えることが基本構成となる。このシンプルな検出原理は、収着現象に誘導される副次的な物性変化や複雑な情報変換過程（光信号や電気信号への変換）を経て信号出力される他の検出原理のセンサに比べて、安定性にも優れ、広範囲な化学種に対応できるという特徴を有する。

感応膜（溶媒）のガス種（溶質）に対する親和性を溶解現象として捉え、溶解量（分配係数（ K ）を物理化学的分子パラメータの線形和（Linear Solvation Energy Relationships (LSER), (1) 式）で表せることを Abraham らが示した^{1,2)}。

$$\text{Log } K = C_0 + r \cdot R + s \cdot \pi + a \cdot \alpha + b \cdot \beta + l \cdot \log L^{16} \quad (1)$$

ここで、右辺の線形和式の中で、各積の左の変量は感応膜に関する項、右の変量はガス種に関する項である。 r および R は分極能、 s および π は双極子能を表す。 a および α は水素結合形成に際するプロトンの受容性と供与性に係る変量である。 b および β は水素結合形成に際するプロトンの供与性と受容性に係る変量である。 l および $\log L^{16}$ は溶質を溶媒和させるため溶媒分子ネットワークを再構成して空孔を形成するのに要するエネルギーおよび分散力により溶媒和されて安定化するエネルギーに係る変量である。特に、 L^{16} は298Kにおけるヘキサデカンへの脂溶性の指標であり、オストワルド（溶解）係数とも称される。 C_0 は定数である。実際、ガスクロマトグラフィーの手法により決定した種々のガス種の分子パラメータを基に、多変量解析することで回帰式（(1) 式）を導出し、感応膜における各分子間相互作用を特徴化できる。

我々は、主に高周波スパッタ法によるプラズマ製膜技術により、生体分子や合成高分子を原料として感応膜を作製し、ppbレベルの検出下限を有する水晶振動子式センサが実現できることを報告してきた³⁻⁵⁾。

プラズマを生体分子や合成高分子に作用させて得られた有機薄膜は、原料分子の結合解離と再結合を繰り返すことで、分子断片の脱離、分子骨格の組み替え、分岐・架橋構造の生成などの過程を経て、極めて複雑な構造の炭素質高分子骨格より成る薄膜が形成される。原料分子を構成する、炭素以外の水素・酸素・窒素などの元素は脱離されやすく、薄膜は炭素リッチな（炭素質）状態となる。また、結合解離で生じた未結合手がトラップラジカルとして存在することも、構造的特徴としてあげることができる。すなわち、プラズマ作用が進行していくにつれ

て、脱離を免れた酸素や窒素が組み込まれた複雑な炭素骨格より構成される炭素質がプラズマ有機薄膜の主な構成要素になって行く。

固体における有機分子へのプラズマ作用は、有機分子の集合状態に大きく依存する。生体低分子は固体状態において、静電的相互作用、双極子相互作用、水素結合、S-S結合、配位結合などにより会合し、複雑な分子ネットワークを形成することがある。また、生体高分子では、高分子構造に特有な分岐構造、分子鎖の絡み合い（フィブリル状態）、架橋構造などの主鎖が関与した高次構造が加わり、分子構造をより複雑にしている。この高分子に特有な状況は、合成高分子においても、基本的に同じである。これらの集合状態は原料の調整方法から影響を受けるものであり、プラズマ状態とともに、コントロールに注意を払う必要がある。

固体状態のアミノ酸、ポリペプチド、糖類、DNAなどにエネルギー粒子を作用させた場合、規則的な構造変化を起こすよう制御するのは困難であり、複雑な分解を起こしやすいものと一般的に認められている⁶⁾。これら生体分子の中で、一部のアミノ酸や多糖類は少なからぬ耐性を有し、アミノ酸⁷⁾やポリペプチド様分子⁸⁾の生成、多糖類の架橋によるゲル化⁹⁻¹¹⁾や改質^{12,13)}などの報告がなされている。

本研究では、生体分子を高周波スパッタリングすることにより有機薄膜を得るという我々がこれまで取り組んできた手法を基に、検討材料の範囲を広げて膜構造解析や有機ガス収着特性を調べ、それらの間の相関性を把握することに取り組んだ。高周波プラズマを作用させる生体分子を低分子のアミノ酸や単糖、高分子のポリペプチドや多糖と変えることにより、スパッタ有機薄膜の構造や有機ガス収着特性がどのような影響を受けるかを明らかにすることに焦点をあてた。また、合成高分子のスパッタ膜も、比較対照として同様の検討を加えた。スパッタ膜のスピニング濃度および構成元素比を電子スピン共鳴法およびX線光電子分光法で策定し、有機ガス収着特性と膜構造との相関を明らかにすることにも目標を置き、検討を加えた。

2. 実験

2.1 有機スパッタ膜の作製

平行平板型の高周波スパッタ装置により薄膜作製を行った。下部電極は整合器を介して高周波（13.56 MHz）電源に接続されており、下部電極上に設置されたターゲットに高周波電力を印加する。

ターゲットに用いた生体分子は、市販品（純度>

98%)をそのまま用いた。D-フェニルアラニン (Phe), D-チロシン (Tyr), DL-ヒスチジン (His), D-アラニン (Ala), D-グルタミン酸 (Gta), グリシン (Gly), アデニン (Ade), D-グルコース (Glu), D-ガラクトース (Gal) などの低分子はエタノールを, デキストラン (Dex), アガロース (Aga), カードラン (Cur), コラーゲン (Col) などの高分子は n -ヘキサンを, 各々加えて70℃に加熱し, けん濁状態にしたものをポリエチレン円板上に滴下して展開した。その後, 一昼夜かけて有機溶媒を蒸発除去したものをターゲットとした。また, 大気中での蒸発除去が不十分と判断された場合, 60℃の真空オーブンにて有機溶媒を除去した。合成高分子である, 高密度ポリエチレン (PE), 超高密度ポリエチレン (XHD-PE), ポリプロピレン (PP), エチレン-酢酸ビニル 共重合体 (EVA), スチレン-アクリロニトリル共重合体 (AS) は粒状原料を加熱・圧縮して多孔質焼結体 (孔径: 約20 μ m) として成型したものを用いた。

スパッタ膜を堆積する基板には, ATカットよりなる水晶円板の両面に金電極を形成した水晶振動子 (QCR, 共振周波数: 9MHz) を用い, 片面に0.5 μ mの厚みで両面に薄膜形成を行った。また膜構造解析のために, シリコンウエファも基板として用いた。

生体分子の場合はHeガスを, 合成高分子の場合はKrガスをスパッタガスに用い, Heガスでは20Pa, Krガスでは6.7Paの圧力でスパッタリングを行った。また, 投入パワーは, Heガスの場合は0.42W/cm², Krガスの場合は0.38W/cm²であった。

2.2 有機スパッタ膜の構造解析

スパッタ膜の主な分析はX線光電子分光 (XPS) 法および電子スピン共鳴 (ESR) 法によった。XPSは, Mg K α 線をX線励起源に, 円筒鏡型分光器を検出器に用いたX線光電子分光光度計 (島津製作所 (株) 製 ESCA-3400) による。測定試料の大気との接触による構造変化や汚染を極力避けるため, スパッタ製膜後, 直ちにXPS測定室に試料を移した。測定前の試料室の真空度は10⁻⁶ Pa以下であった。X線照射による膜構造の変化を抑制するため, 励起X線は100 Wの低出力で発生させた。また, 最表面を測定した後, 引き出し電圧0.5kV, イオン電流10mAにてAr⁺を試料表面に15秒間照射し, 最表面層の構造変化を調べた。Ar⁺照射中における, 試料室のガス圧は5 $\times$ 10⁻⁴ Paであった。

ESR測定は日機装 (株) 製 ES-10 により行った。スパッタ膜を石英基板上に堆積させたものを試料とし, 静磁場強度334.1mTを中心に, 走引幅 $\pm$ 12mTで大気中にて測定した。大気中でのラジカル種の失活を極

力避けるため, 製膜試料を大気中に取り出してから1時間以内に測定を行った。スピン濃度は4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (和光純薬工業 (株) 製) のベンゼン溶液を用いて作成した検量線により評価した。

2.3 有機ガスの収着測定

QCRの共振周波数のシフト量を評価基準とした水晶振動子法により, 有機スパッタ膜に収着した有機ガスの量を算出した。Sauerbrey式によると, 共振周波数のシフト量 (ΔF) とガス収着量 (ΔM) とは, (2) 式で示すような比例関係で表される。

$$\Delta F = -2 \cdot \Delta M \cdot F^2 / (A \cdot \mu^{1/2} \cdot \rho^{1/2}) \quad (2)$$

ここで, F はQCRの基本共振周波数, A は電極の面積, μ は水晶の弾性率 ($\mu = 2.947 \times 10^{13} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), ρ は水晶の密度 ($\rho = 2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) である。

本研究で検討した有機ガスの収着測定は, Fig. 1に示すような合成空気をキャリアーとしたガスフロー系で行った。配管は有機ガスに耐性があり, 内壁での付着・残留性が比較的低いテフロンチューブを用いた。有機ガスの発生はガス拡散管法に基づき, 一定流量の下, 一定濃度の有機ガスをQCRに定常的に供給できる。有機ガスの濃度はガス拡散管の温度とキャリアーガスの流量により設定でき, 本実験では200mL/min付近の流量により20ppmのガス濃度に調整した。また, QCRは内容量3 mLのアクリル樹脂製セル内に設置し, この容器を25℃の恒温状態に保った。ガス収着量の評価は以下の手順で行った。キャリアーガスのみをQCRに供給して, ΔF の変動量が $\pm 0.5 \text{ Hz}/10 \text{ min}$ に収まる時点をバックグラウンドレベルとする。このときのキャリアーガスの流量は純合成空気フローと有機ガスフローとで同じになるようマスフローコントローラーで調整しておく。純合成空気フローによりバックグラウンドレベルを確立した後, 四方弁を迅速に切り替えることにより, QCRセル内部のフローガスを純合成空気から有機ガスに瞬時に交換し, QCRのステップ応答を測定する。有機ガス雰囲気にてQCRを3時間曝す間の共振周波数の最大シフト量より, (2) 式を基に収着量を求める。また, QCRの共振周波数を0.1Hzの精度で測定できるように構成した。

2.4 統計処理

市販の統計処理ソフト (スリースカンパニー (株) 製 Mac版スタティスティカ3.0) を用い, 有機ガスの収着量 (親和性) を標準化した値を基に, スパッタ

Table 1 Atomic concentration of the sputtered films estimated by XPS

analyte	element	atomic ratios of elemental components in sputtered film (%)																
		monosaccharide		polysaccharide			amino acid				polypeptide		DNA base		synthetic polymer			
		Gal	Glu	Aga	Cur	Dex	Gly	His	Phe	Tyr	Col	Ade	Cyt	AS	EVA	PE	PP	XHD-PE
As-deposited film	carbon (C)	70.70	71.06	81.16	79.45	82.85	53.18	68.77	78.83	75.60	71.38	59.37	60.35	84.81	81.56	82.37	73.91	79.69
	oxygen (O)	28.56	27.70	17.40	16.71	15.70	16.22	14.53	14.62	16.49	12.41	6.16	13.51	13.71	11.75	10.85	13.84	13.19
	nitrogen (N)	0.74	1.24	1.44	3.84	1.45	30.60	20.70	6.55	7.91	16.21	34.46	26.14	1.49	6.69	6.78	12.24	7.11
Ar ⁺ -etched film	carbon (C)	82.32	73.59		80.47	89.44			80.22			64.37	59.42	86.77	83.09	85.83	86.27	90.86
	oxygen (O)	16.97	25.37		15.60	8.68			12.89			7.05	12.79	11.80	10.90	8.29	6.58	5.39
	nitrogen (N)	0.74	1.04		3.84	2.12			0.89			28.58	27.79	1.43	6.01	5.88	7.15	4.27

Fig. 1 Gas sorption measurement system based on diffusion tube method.

膜の間での類似性を階層的クラスター分析により評価した。その際、クラスター要素間の最遠距離を基にユークリッド距離を決定し、クラスター間の距離（類似度）を策定した。

また、数種のスパッタ膜における有機ガスの収着量を基に、有機ガスの分類を主成分分析により行った。市販の多変量解析入門書¹⁴⁾に添付されている、Excel上で動作するアドインソフトを用いて、相関行列より主成分を求めた。

3. 結果と考察

XPS分析より、全ての有機スパッタ膜について炭素、酸素、窒素によるシグナルが観測された。C_{1s}, O_{1s}, およびN_{1s}領域のピーク面積と光イオン化断面積より算定された相対感度係数により炭素・酸素・窒素の濃度を算出し、Table 1にまとめた。この際、バックグラウンドは直線法により差し引いた。スパッタ原料のアミノ酸をプレス法でペレット化したものを同様の方法で測定した場合、原料アミノ酸の化学量論比とほぼ同じ元素比が導き出せることより、本手法の有効性が確認できる。

概して、スパッタ膜の炭素濃度はスパッタ原料のそれに比べて増加している。これは光子、電子やイオンなどのプラズマ粒子の作用により原料分子の結合解離が生じ、分子骨格の解離で低分子種の脱離が進行していく。原料分子に含まれていた水素・酸素・窒素などのヘテロ元素と炭素原子との結合はプ

ラズマ作用によりホモリティックに解裂しやすく、ヘテロ元素を含んだ原子団は脱離される傾向にある。その結果、残留元素の中の炭素の占める割合が高くなり、炭素間での結合形成の機会が増える、すなわち炭化が進行するものと考えられる。また、原料分子自体には窒素が含まれていない糖類や合成高分子のスパッタ膜において、含有率が1割以下と小さいものの、窒素を含有していることが確認された。四重極質量分析法によりプラズマガスを分析した結果、窒素ガスの存在が顕著であることが明らかとなり、プラズマ中で発生した活性窒素がスパッタ膜の形成に関与していることが示された。

単糖類（Glu・Gal）膜は多糖類（Aga・Cur・Dex）膜と比較して、炭素濃度が低く、逆に酸素濃度が高い傾向があり、プラズマ粒子によりスパッタ原料の単糖類分子が炭化されにくいことが示唆される。アミノ酸類や核酸塩基類では、スパッタ膜の窒素濃度は原料の元素比を反映した傾向を示す。すなわち原料の窒素含有比の高い、Ade膜、Cyt膜、His膜における窒素濃度が高い。しかしGly膜では、窒素濃度が原料（Gly）より明らかに増大しており、酸素濃度の減少と相補的な関係にある。アミノ酸の側鎖が水素という特異な構造が脱炭酸反応を優先させ、残りのアミノメタン中間体が膜形成に関与して行った製膜ルートが想起される。また、このGlyをモノマー3分子単位ごとに1個含むポリペプチド構造から成るColのスパッタ膜における窒素濃度も比較的大きな値となっている。

原料の構造が類似したPhe膜とTyr膜を比較すると、酸素濃度と窒素濃度の両方で後者の方が前者より若干大きくなっている。Tyr分子のフェノール性水酸基は脱水素して比較的安定なフェノキシラジカルに変化するため、プラズマ分解が生じにくく、Tyr膜の酸素濃度や窒素濃度が比較的高くなることが考えられる。また、原料に酸素を含んでいないAde膜にも酸素が若干含まれることが確認されている。四重極質量分析法によるプラズマガス分析では、水分子も窒素と同様に、強いシグナルを示していることより、真空容器内に残存した空気や水蒸気などの大気成分がプラズマ作用により活性種を生み出し、酸素化や窒素化を生成物に誘起することが示唆される。

Table 2 Sputtered films estimated by ESR analysis

Sputtered film	Gal	Dex	Aga	Phe	Col	Cyt	PE	EVA	AS	PP	XHD-PE
Spin density ($\times 10^{16}$ spins/cm ²)	2.1	9.5	8.1	3.8	3.0	3.4	14	7.5	4.3	22	48

参考として、含フッ素ポリマーのスパッタ膜では、このような酸素化や窒素化は確認できない¹⁵⁾。この理由として、窒素化や酸素化を引き起こす活性種はスパッタリングで発生した活性フッ素種と反応して除去されたことが考えられる。また、これらの活性フッ素種によりスパッタ膜中に形成された窒素や酸素の原子団はエッチングされたことも可能性としてあげられるが、いずれにしてもフッ素活性種が存在する系内で形成された有機スパッタ薄膜の特徴である。

合成高分子では、原料に窒素を含んでいない場合を含め、全てのスパッタ膜について窒素が存在していることが確認されている。しかし、窒素を原料に含んでいるAS膜では、他の窒素を原料に含んでいない膜に比べて窒素濃度が低い特徴がある。ASの側鎖のシアノ基はハロゲン元素などと同様、水素化されて反応系外に排出されることが考えられる。一方、PP膜の窒素濃度が相対的に大きいことが指摘される。また、PE膜とEVA膜の構成元素濃度は概ね同じであることも、特徴としてあげられる。

Ar⁺エッチングを施した試料について、エッチングの効果を調べてみると、エッチング前に比べエッチング後では炭素濃度が増大していることが、全ての膜(Cyt膜を除く)で認められる。この結果は、酸素や窒素が最表面に偏在する特徴を示唆するものである。XHD-PE膜・PP膜・Gal膜に関しては、特にAr⁺エッチングによる炭化が顕著であり、酸素の濃度低下が著しい。

炭素、酸素、窒素および水素の結合形態に関して、XPSおよび赤外分光法より以下のものが有機スパッタ膜中に存在することが示される^{16, 17)}。O-H, N-H, C-H, C=O, C=C, C=Nなどの原子団である。また、原料にベンゼン環を有する場合を除き、新たにシアノ基が有機スパッタ膜に含まれる場合がある。これらは双極子能、分極能、水素結合形成能など分子間相互作用(収着現象)の担い手である。

有機スパッタ膜の特徴的な構成要素であるトラップラジカル(孤立電子)に関して、電子スピン共鳴(ESR)法にて分析を行い、Table 2に示す結果を得た。これら全ての膜について、マイクロ波吸収に関するブロードな微分曲線が観測され、g値は2.003~2.005、線幅はピーク間の半値幅で1.0~1.3mTであった。これらの結果より、炭素分子ネットワーク上

の孤立電子による寄与がESRシグナルの大部分であると考えられる。

生体分子と合成高分子とのスパッタ膜を比較すると、概して後者のスピン濃度が高く、特にXHD-PE膜・PP膜・PE膜では他のものより1桁も高くなっている。XHD-PE・PP・PEは、主鎖および側鎖がメチレン鎖で構成されているポリマーで、側鎖の数密度や側鎖の炭素長のみが異なる、共通の構造を有する炭化水素系ポリマー群と把握できる¹⁸⁾。メチレン側鎖が結合している主鎖上の炭素に結合している α 水素は脱離しやすく、比較的安定な四級炭素ラジカルを生じる。分岐構造を有するポリマーは、プラズマ作用により架橋構造の形成より結合解離を生じやすいといった報告があり¹⁹⁾、これらの知見に沿ってXHD-PE膜・PP膜・PE膜のスピン濃度が高くなったものと理解できる。

酸素存在下での輻射によるPPの代表的な分解スキームを以下に述べる^{20, 21)}。メチル基側鎖を有する炭素に発生した四級炭素ラジカルに酸素が結合して、ペロキシラジカルやアルコキシラジカルとなり、主鎖の結合解離(β -解離など)による低分子化を伴ってカルボニル化合物や水酸化化合物へと変化する。また、PPは大気環境下で自然酸化され、カルボニル基や水酸基が付与される報告もある²²⁾。これらの知見は本研究でのPP膜のスピン濃度が大きいことや、以下に述べるPP膜構成元素比(Table 1)の特徴と強い相関が認められる。すなわち、他の合成高分子のスパッタ膜と比較して、PP膜の炭素濃度が低く、相補的に酸素濃度や窒素濃度が高くなっている。これは膜構成分子中でのラジカルサイトが豊富であり、プラズマ中のラジカル活性種との反応で炭素化や窒素化が進行した結果と考えられる。また、これら酸素化もしくは窒素化された部位は、Ar⁺エッチングにより除去される傾向が顕著である。

XHD-PE膜はPP膜と同様の特徴を有するが、スピン濃度に関してはPP膜の2倍以上となり評価した膜中で最大であった。PPと同様に、PEは分子量が大きく高密度になるほど、電子線照射により大気酸化を受けやすいことが報告されている⁶⁾。ラジカルの発生機構として、電子線による直接分解でラジカルが生じることや活性酸素種による水素引き抜き反応により副次的にラジカルが発生することが指摘されている。プラズマ作用でも同様に結合解離によりラジカルが発生しやすいものと考えられる。特に分子ネットワーク内部に生じたラジカルは、分子ネットワークが高密度で低分子運動性のため安定なトラップラジカルとして存在することが指摘される。また、膜構成元素に関して、XHD-PE膜の窒素濃度はPP膜の

Table 3 Hydrogen ratios and atomic densities of the sputtered films estimated by RBS/HFS analysis

Sputtered film	Ala	Gta	Phe	PE	EVA
H/C atomic ratio	1.17	1.02	1.05	1.10	0.897
Atomic density ($\times 10^{23}$ atoms/cm ³)	1.02	1.02	1.04	1.45	1.50

それと比べて著しく低くなっていることが特徴としてあげられる。

一方PE膜は、XHD-PE膜やPP膜と比べてスピン濃度が小さく、また炭化が進行している。またPE膜のスピン濃度の半減期は70日であった⁵⁾。さらに原子間力顕微鏡で評価したPE膜の表面は、粒径10-30nmの粒塊（表面粗さ：4.53nm）が折り重なった状況にあり、最も深い谷から最も高い山までの高低差は50 nm以内に収まっていた²³⁾。合成高分子の中では、EVA膜とAS膜とのスピン濃度が低く、生体分子のスパッタ膜と同程度となっている。検討した合成高分子は全てメチレン鎖を主鎖としたものであるが、Asは側鎖にシアノ基やベンゼン環を側鎖に有し、EVAはアセチル基を有する構造上の特徴があり、両者ともに耐放射線に優れている⁶⁾。これらの側鎖はその共役構造により、輻射エネルギーや励起電子を非局在化して安定化させる機能を有するものと理解されている²⁰⁾。プラズマ作用に対しても同様に耐性を有するため、高分子の分解を抑制してスパッタ膜のスピン濃度を低く抑えたと考えられる。

生体分子では、糖類の中でポリマー（DexやAga）とモノマー（Gal）を比較すると、前者のスピン濃度が大きい。一般に、ポリマーはモノマーに比して、輻射による結合解離に要するエネルギーは小さいことが報告されており¹⁹⁾、同じエネルギー密度のプラズマ中では、モノマーよりポリマーの分解が進行するという傾向に沿った結果と理解できる。

さらに生体高分子（Dex・Aga・Col）を比較すると、スピン濃度および炭素濃度はCol膜<Aga膜<Dex膜の順に大きくなる（Table 1およびTable 2参照）。原料分子の特徴を以下に述べる。DexやAgaは環状のGlu骨格を構成単位とする高分子であり、後者は2本鎖が螺旋状に絡み合って繊維状となっている。またColは、モノマー3分子単位ごとにGlyを1個含むポリペプチドであり、通常3本の分子鎖が螺旋状に絡み合って束になり、さらに束が撚れ合い太い繊維を形成した状態にある。これらの分子鎖の絡み合いや会合性の程度は、Dex<Aga<Colの順に大きくなる。スパッタ原料分子の会合性の高いものは、その内部にプラズマ粒子から遮蔽される部位を多く含むと考えられ、主鎖の分解に起因する炭化が進行

し難いものと期待される。このような状況が、Col膜におけるスピン濃度および炭素濃度を特に低くしているものと考察される。

アミノ酸（Ala・Gta・Phe）膜および合成高分子（PE・EVA）膜に関して、He⁺をプローブ粒子としたラザフォード後方散乱分析（RBS）および水素前方散乱分析（HFS）を行い、水素元素数の炭素元素数に対する割合（H/C元素比）および原子数密度を評価した（Table 3）。全ての試料について、He⁺の照射により水素原子が脱離して行く現象が顕著であった。H/C元素比は、総じて1付近の値となり、スパッタ原料分子に関する依存性が認められない。この結果は、結合様式の高多様性を含んではいるものの、画一的な炭素質構造へとスパッタリングにより原料分子が変化していることを示唆している。

原子数密度に関してアミノ酸膜と合成高分子膜とを比較すると、後者が前者より大きくなる傾向が認められる。特にEVA膜では、原子数密度が大きく、逆にH/C元素比は若干小さい特徴が認められる。元来、高分子構造を有する原料から得られたスパッタ膜はスパッタ過程で架橋構造を発達させて、より緻密な分子ネットワークを構築するものと考えられる。

ここまで評価したスピン密度（Table 2）と原子数密度（Table 3）より、総原子数の0.1%のスピンが含まれることになる。XPSの元素比（炭素の元素比=0.8）およびHFSの水素比（H/C=1）を考慮すると、400~500炭素原子に1個の割合でスピンの存在していると見積もることができる。

Fig. 1に示したガス収着量評価装置を用い、20ppm濃度の各種有機ガスの収着量を算定し、Table 4にまとめた。ガス分子の分子量やスパッタ膜の膜厚による影響を排除するため、収着量は水晶振動子法により決定した各種有機ガスの収着モル数をスパッタ膜の体積で除して膜中モル濃度として表した。スパッタ膜全般にわたり、炭化水素類に代表される非極性分子に対する収着量は、極性分子のそれと比較して小さくなる傾向を示す。

炭化水素類に対して、EVA膜・PE膜・Dex膜などの炭素含有比の大きな膜の収着量が大きく、炭化水素の炭素数が大きくなると収着量も増大する傾向を示す。また、これら炭化水素類に対して相対的に高い親和性を有する膜は、極性分子の収着量も大きいことが認められる。ケトン類や直鎖アルコール類に対しては、炭素数と収着量との相関関係は正負に分かれ、直鎖アルコール類の中で最大の収着量を示すアルコールには最適な炭素数が存在する。

クロロカーボン類に関しては、CCl₄やC₂Cl₄など対

Table 4 Sorption amounts of organic gases on the sputtered films

gas category	test gas	sorption amount of organic gas in sputtered film (mmol/L)															
		monosaccharide				polysaccharide				amino acid				polypeptide			
		Gal	Glu	Aga	Cur	Dex	His	Phe	Tyr	Col	Adc	Cyt	AS	EVA	PE	PP	XHD-PE
Hydrocarbons	<i>n</i> -hexane		0.99	5.48		14.57	3.20	3.28	3.33	6.33	4.35		59.22	50.78	2.97	4.48	
	<i>n</i> -heptane		0.78	15.72		18.36	1.96	2.68	2.62	9.40	2.57		90.60	74.77	5.43	8.07	
	<i>n</i> -octane	2.96	0.87	10.17	5.93	16.64	2.24	4.30	4.23	5.17	3.07	12.30	8.82	110.22	82.81	5.88	9.81
Aromatics	cyclohexane		0.34	6.27		6.42	1.56	1.88	1.56	3.70	2.23		5.72	6.06	1.52	2.03	
	benzene	4.48	0.82	20.16	18.55	33.82	1.93	3.05	3.46	8.48	2.60	21.54	27.66	102.16	109.78	6.55	10.64
	toluene	4.39	0.69	27.92	18.78	42.01	2.14	4.15	7.82	4.16	2.88	18.89	38.76	186.33	183.18	12.50	18.52
	<i>o</i> -xylene		0.80	22.35		21.76	2.10	6.73	7.48	5.93	3.01			120.30	103.72	15.15	24.46
	<i>m</i> -xylene		0.60	29.93		32.68	1.36	5.85	8.10	4.89	2.13			188.29	158.91	15.75	24.80
	<i>p</i> -xylene		0.80	33.89		42.29	1.54	6.17	8.64	6.67	2.50			225.68	190.25	14.62	24.60
	ethylbenzene		0.27	29.06		39.66	0.62	4.49	5.25	8.87	0.96			199.44	170.77	12.21	20.97
Ketones	chlorobenzene		0.38	67.35		87.60	0.47	4.41	12.30	5.77	0.82			335.97	315.91	16.06	30.19
	acetone	3.35	2.08	176.54	72.43	252.78	3.39	15.39	86.44	3.35	4.70	8.65	111.33	130.00	161.35	37.05	78.31
	2-butanone	5.18	1.18	160.27	60.09	236.00	2.64	9.50	45.43	15.67	3.68	19.49	133.08	250.09	276.72	34.84	63.49
	2-hexanone		4.18	106.00		132.39	12.05	26.23	45.95	15.56	16.60			395.09	402.86	59.50	82.08
	methylisobutylketone		2.69	23.97		36.21	7.86	14.58	14.88	35.33	10.44			61.23	63.67	25.72	32.89
	cyclohexanone		3.25			39.18	8.69	22.42	20.03	25.54	12.33			94.43	98.90	62.12	70.31
	methylacetate		3.06			271.39	3.01	15.95	87.67	3.42	3.79			126.20	147.41	43.94	102.64
Esters	ethylacetate	4.08	0.72	118.79	40.56	178.40	2.01	4.51	20.73	3.83	2.57	16.78	132.70	199.01	202.62	13.89	30.40
	<i>n</i> -butylacetate		0.85			82.64	2.31	10.09	11.56	13.14	3.23			307.54	270.15	20.24	35.57
	acetaldehyde	12.71	6.92		89.29	268.97	1.64	84.59	179.60	53.22	2.30	38.62	32.91	183.30	325.62	294.78	369.14
	N,N'-dimethylformamide		31.04			577.25	4.75	150.08	315.82	34.91	8.44			781.55	805.22	123.67	205.24
	tetrachloromethane		0.14			1.53	0.26	0.61	0.53	1.90	0.41			6.30	4.87	1.25	1.40
	chloroform	1.31	1.19	27.87	5.79	36.87	2.80	4.03	9.53	2.12	3.86	6.03	23.10	102.56	123.63	7.71	15.10
	tetrachloroethylene		0.34			19.45	0.71	2.04	3.38	2.31	1.04			114.55	95.01	3.62	8.23
Chlorocarbons	trichloroethylene		0.76	62.42		78.90	1.45	3.17	10.85	6.23	1.84			202.59	198.23	8.04	19.20
	<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene		4.68			255.33	3.18	15.73	104.25	8.37	4.43			135.85	150.31	76.17	169.69
	<i>cis</i> -1,2-dichloroethylene		4.75			269.00	5.75	14.45	70.12	4.82	7.89			211.12	234.06	34.08	85.73
	methanol	88.76	77.99	240.40	193.49	290.43	23.98	269.24	306.34	345.79	54.64	28.46	74.25	257.29	366.44	557.25	592.43
	ethanol	20.04	36.22	373.92	157.22	438.76	4.13	322.46	488.35	70.58	5.77	28.39	176.41	60.93	98.68	344.35	317.28
	1-propanol	0.92	8.15	88.47	46.31	313.42	8.42	66.54	203.65	35.93	10.93	25.41	131.89	311.29	388.26	63.73	111.05
	1-butanol	8.79	5.37			215.72	3.90	52.88	124.50	16.59	5.70	18.70	130.89	455.41	520.35	56.81	99.77
Alcohols	1-pentanol	10.57	3.22	383.08	38.70	171.10	4.92	62.52	107.86	21.92	8.07	32.01	107.39	527.06	604.93	98.73	148.65
	1-heptanol		4.28	133.84		81.77	8.76	73.55	79.50	18.70	13.93			224.48	259.55	110.55	153.90
	cyclohexanol		6.83			61.28	16.83	65.74	54.05	51.41	24.55			76.85	108.60	146.59	167.87
	nerolidol		9.69			109.62	8.82	161.01	151.55	31.77	17.55			87.65	183.02	199.31	210.51
	2-methoxyethanol	19.47	22.27		203.46	882.14	3.02	170.05	521.19	56.92	5.13	34.97	418.08	590.25	728.94	255.87	410.00

称性の高い分子の収着量が低くなっている。また、 $C_2H_2Cl_2$ のように分極能と双極子能とが分子内で局在化している分子に対する収着量が大いことが全体的な傾向として認められる。また、六員環骨格を有するシクロヘキサンに対する収着量は極めて低く、骨格の変形が制限されている環状分子では、収着に際して最適構造を取ることを抑制されることが低収着量の理由として考えられる。一方、シクロヘキサノンやシクロヘキサノールに関しては、極性基（カルボニル基や水酸基）がシクロヘキサン骨格に付随することでシクロヘキサンに比較して収着量が増大するようになる。

一連の有機ガスに対する収着量に関して、特徴的な傾向を抽出し、そのスパッタ膜の構造的特徴と関連づけて考察を行った。XHD-PE膜やPP膜は、炭素数の小さな直鎖アルコール分子に対して特異的に大きな収着量を示す。また、単糖のGlu膜やGal膜は多糖のDex膜やAga膜に比べて、有機ガス全般的に収着量が小さく、XHD-PE膜やPP膜と同様にメタノールやエタノールなど低級アルコールに対して特異的な親和性を有す。

ここで注目した低級アルコール分子に対する特異的な親和性を有する（XHD-PE・PP・Gal）膜は、最表面での炭素濃度が他の膜と比較して明確に小さく、逆に酸素濃度や窒素濃度が高くなっている。また、これらの膜に関して Ar^+ エッチングによる最表面

の酸素や窒素の脱離が顕著であり、 Ar^+ エッチングを受けた他の膜とはほぼ同程度にまで Ar^+ エッチング後は炭素濃度が増大している。

この膜表面で生じた酸素化部位や窒素化部位の局在化は、以下に述べる有機スパッタ膜の構造的特徴により理解できる。すなわち、膜表面と比べて膜内部は酸素や窒素を含んだ原子団が少ないにもかかわらず、これらの極性原子団が膜表面から内部へ移動すること無く、表面近傍に表出したままの状態になっている。これは空気と界面を形成する表面において、エネルギー的に不利な状況であるが²⁴⁾、架橋構造の発達や大きな原子数密度により分子ネットワークの運動性が低いため、局在化された状況にあるものと考えられる。PP膜およびXHD-PE膜の表面近傍での酸素化や窒素化の発達は、輻射による原料ポリマーの結合解離の起こりやすさから理解できる⁶⁾。これらの構造的特徴との関連が深い原子数密度やスピ密度がPP膜およびXHD-PE膜において極めて大きいことから以上の考察は支持される。

このような膜分子構造は、低級アルコールに対する特異的な収着モデルを提供するものである。すなわち、低級アルコール分子が表面近傍の酸素や窒素を含んだ極性部位を核にした凝集作用で収着量が大きくなるが、アルコールの炭素数が増大すると凝集力が低下し、また膜内部への拡散が抑制されているため吸収も起こりにくく収着量が低下したものと考

Table 5 Gas sorption capabilities of the sputtered films

Group	Score	Film (score)				
I	0.4 <	PE (0.506)	EVA (0.430)	Dex (0.403)		
II	0.2 ~ 0.4	Aga (0.323)	XHD-PE (0.280)	Tyr (0.258)	PP (0.238)	
III	0.1 ~ 0.2	As (0.193)	Phe (0.154)	Cur (0.132)	Col (0.103)	
IV	< 0.1	Cyt (0.042)	Gal (0.030)	Glu (0.027)	Ade (0.020)	His (0.011)

えられる。

種々の有機ガスに対する有機スパッタ膜の収着能力を総合的に評価するため、全ての膜に関して収着量を評定できた有機ガスの収着量を基に収着スコアを策定した。すなわち、n-octane, benzene, toluene, acetone, 2-butanone, ethyl acetate, chloroform, methanol, ethanol, 1-propanol, 1-pentanol を評価ガスとして抜粋し、これらの収着量の総和を各膜のガス収着総量とし、このガス収着総量を規格化した値を各膜の収着スコアとしてTable 5にまとめた。このTable 5の中では、収着スコアにより膜をグループ化した。グループIはPE膜やEVA膜など合成高分子から作製された膜が占め、極めて大きなスコアを有す。また、Dex膜やAga膜など、多糖類より得られた膜も高スコアを有す。逆に生体低分子に分類できるCyt・Gal・Glu・Ade・Hisより作製された膜（グループIV）の収着能力は低いことが特徴付けられた。また生体低分子由来の膜では、ベンゼン環を有するTyrやPheからのスパッタ膜が収着スコアが大きい傾向を示す。

炭化水素系ポリマー由来の膜では、PE膜が大きなスコアを示した。PE・XHD-PE・PPはメチレン鎖を主鎖とし、分岐形態のみ異なるものとして把握できるポリマー群であるが、これら原料分子の分岐構造に起因した一次構造の差異によっても、スパッタ膜の収着能力が大きく影響されることが示された。生体高分子ではタンパク質（Col）に比べ、多糖類（Dex・Aga・Cur）より得られた膜の収着能力が大きい傾向があることも明らかになった。これは、Colが3本鎖を形成して会合性が高いためにプラズマ作用粒子が遮蔽される部位が多く、スパッタ膜において相互作用点の形成が抑制された結果と考えられる。この考察はスパッタ膜のスピン濃度や炭化の発達抑制されていることから理解される。

次に、種々の有機ガス分子に対する膜の収着量（親和性）よりスパッタ膜を特徴化し、膜間の類似性をクラスター分析により評価した。収着スコア

（Table 5）を算出した際に抜粋した有機ガスの収着量を説明変量とし、全ての膜に対する類似性をデンドログラム（樹状図）としてFig. 2に示す。最も類似性の低い膜間の距離を最大距離とし、それに対する各膜間の距離の百分率を横軸として表示している。

有機ガスに対する親和性に基づき、有機スパッタ膜の類似性（Fig. 2）を概説すると以下ようになる。同種の原料から作製されたスパッタ膜の中では、Glu膜とGal膜、Dex膜とAga膜のように高い類似性を示すものがある。一方、Phe膜とTyr膜、XHD-PE膜とPE膜のように、同種の原料からのスパッタ膜ではあるが類似性が低い場合も見られる。

次に、各膜同士を詳細に比較して類似性の高い組み合わせを取り上げる。窒素含有比の高いHis膜とAde膜、さらに原料が単糖類であるGlu膜とGal膜の類似性が極めて高い。さらに、これら2組の類似性も高く、Cyt膜を加えて広くグループ化が可能である。このグループはTable 1に示した膜構成元素濃度を照会すると、膜最表面での炭素濃度が概ね70%以下と小さいことで特徴付けられる。逆に、炭素濃度が概ね80%以上と高いAga膜とAS膜、さらにはDex膜を加えてグループ化が可能である。その他、炭素濃度が79%近傍のPhe膜とCur膜、82%近傍のPE膜とEVA膜、なども類似性が高く、膜構成元素の炭素濃度が有機ガス親和力の類似性（傾向）を評価する際の重要な指標となる。しかし、この指標が顕著に異なるにもかかわらず、類似性の大きな組み合わせも認められる。例えば、Col膜は、Phe膜&Cur膜と併せてグループ化できるが、濃度分布は離れている。さらにPP膜とXHD-PE膜も元素濃度分布が乖離しているにもかかわらず類似性が高く、Tyr膜を加えてグループ化できる。しかし、Ar⁺エッチングを施すことにより両膜（PP膜とXHD-PE膜）ともに炭素濃度が大きく増大するといった共通した特徴も有し、膜内部構造がガス吸収特性を大きく左右することも示唆する。さらに、Table 2に示したスピン濃度が大きいことも特徴としてあげることが可能で、スピン濃度も収着特性に影響を与えることが示唆される。

最後に収着スコアの高い膜の特徴をあげておく。収着スコアの非常に高いPE膜とEVA膜は類似性が高くグループ化されるが、その他の膜との類似性が低い。これらPE膜やEVA膜に追従して収着スコアの高いDex膜とAga膜も類似性が高くグループ化が可能である。しかし、これら2組のグループ間での類似性は極めて低く、収着スコアが高いグループの間でも有機ガスに対する親和性に大きな隔たりがあることが示された。

本研究で検討した16種類の全ての有機スパッタ膜

Fig. 2 Dendrogram depicting relative link distance derived from cluster analysis for 16 films.

に関して評価した11種の抜粋ガスの収着量を説明変量としてクラスタリングさせた結果がFig. 2である。これに対して、有機ガスの種類を最大数の36種に拡大して（説明変量を最大数にして）、すなわちTable 4に記載された全ての有機ガスについて収着量を評価した11種類の膜を抜粋してクラスター分析した結果がFig. 3である。両デンドログラムを比較してみると、若干の結合距離の変動とPhe膜を無視すると、Fig. 3の配置はFig. 2の中で対応する膜の配置と相似性を有し、両図はほぼ同義と解釈することが可能である。またFig. 3においては、Phe膜とTyr膜との類似性がFig. 2と比較して高くなっており、原料の分子構造や膜構成元素分布からも、両膜の類似性が十分に高いことが理解できる。Fig. 2と比べて、Fig. 3はより広範な有機ガス収着量を基に解析した結果であり、より精度の高い結果を出力したものと考えられる。しかし、Fig. 2とFig. 3とでは、相対的な膜配置が極めて類似した結果となっていることより、Fig. 2やTable 5を策定する際に抜粋した有機ガスはそのガス収着量より膜を特徴化する代表的なものであり、Fig. 2やTable 5は有機スパッタ膜の有機ガスに対する収着特性を反映できたものと考えられる。

次に、類似性に基づきスパッタ膜を組み合わせ、ガス収着量を主成分分析することにより、代表的な有機ガス分子の種類によるクラス分けを検討した。収着量を調べた各ガス種の中から、以下の指針でもって各ガス種を代表する有機ガスを選び、Table 6に示した。すなわち、総炭素数が3以上を目安に、ガス種の間で総炭素数の隔たりを少なくすること。また、ガス種の種類を特定する原子団以外に、そのガス分子の収着特性に多大な影響力を与える置換基を含まないこと。また、Fig. 3のクラスター分析の結果を基に、膜の組み合わせを選定した。まず膜の類似性の高いものとして、His膜・Ade膜・Glu膜の組み合わせ（類似性群）を選んだ。Table 4やTable 5より、こ

Fig. 3 Dendrogram depicting % relative distance derived from cluster analysis for 11 films.

れらの膜はガス種の区別無く全般的に収着量が低いことが指摘される。一方、類似性が低いものの組み合わせとして、デンドログラム (Fig. 3) の中の配置が均等に隔たりのある、Dex膜・Phe膜・EVA膜を選んだ。これらは、膜の収着挙動を特徴化する分子パラメータ空間 (LSER空間) において、直交性が高く (直交性群)、収着特性が相互に乖離していると言えることができる。直交性の高い膜を組み合わせることにより、ガス種を鮮鋭に特徴化できることが期待され、明瞭なガス識別機能を有するアレイ化センサ型電子鼻 (Electronic Nose) を構築する際の指針となる²⁵⁾。

Table 6の有機ガスの収着量を主成分分析した結果をFig. 4～6に示す。類似性群の3種の膜によるものをFig. 4に、直交性群の3種の膜によるものをFig. 5に、Fig. 3に示した11種全ての膜によるものをFig. 6に、各々散布図として表す。相似性群に係るFig. 4では、炭化水素・芳香族・エステル・塩素化エチレンが第3象限の狭い領域に圧縮されて分布しており、これらを分離するのが困難な状態である。この結果は、異なった種類と同じ種類のガス種の間で相関が同程度であり、類似性の高い膜を組み合わせることに起因するものと言える。

一方、直交性群によるFig. 5では、Fig. 4で分離が困難であったガス種が主に第4象限に移って、ガス種の間で分離性が大きく向上している。これは、同じガス種間の相関は高く、異なったガス種間の相関は低くなったことを反映しており、各ガス種を顕著に特徴化できた結果と考えられる。 π 性、双極子能、分極能など多様な分子間相互作用に富んだ塩素化エチレンはカルボニル化合物や芳香族の領域に広範囲に分布し、異なったガス種とのクロスオーバーを起こしやすいことが示された。第一主成分は、一級アルコールが大きな値を示し、逆に飽和炭化水素で小さな値を有す。このことから、水素結合形成能や分極能などが関与する凝集エネルギーや蒸発熱²⁶⁾ (Table 6) などの分子パラメータが第一主成分と高い

Table 6 Test gases for principal component analysis

Group	Compound	Symbol	Heat of vaporization (Kcal/mol)
Hydrocarbons	<i>n</i> -hexane	1	7.36
	<i>n</i> -heptane	2	8.67
	<i>n</i> -octane	3	9.22
Aromatics	benzene	4	9.20
	toluene	5	8.76
	<i>o</i> -xylene	6	10.00
	<i>m</i> -xylene	7	9.90
	<i>p</i> -xylene	8	9.81
Ketones	acetone	10	7.64
	2-butanone	11	8.15
	2-hexanone	12	12.36
Esters	methyl acetate	13	7.73
	ethyl acetate	14	8.30
	<i>n</i> -butyl acetate	15	10.48
Ethylene Chlorides	tetrachloroethylene	16	9.24
	trichloroethylene	17	8.31
	<i>cis</i> -1,2-dichloroethylene	18	7.42
	<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene	19	7.24
Alcohols	1-propanol	20	10.86
	1-butanol	21	10.97
	1-pentanol	22	12.50
	1-heptanol	23	13.92

Fig. 4 PCA score plot of organic gases depicted in Fig. 6 by sorption amounts of three kinds of similar films.

相関を有していることが示唆される。さらに、各ガス種の中では炭素数が大きくなるに従って第二主成分が大きくなる傾向を示し、分極能との正の相関が認められる。最後に、全ての膜による散布図 (Fig. 6) を見ると、Fig. 5 と類似したものではあるが、炭化水素・芳香族・塩素化エチレンのガス種間のクロスオーバーが顕著になり、分離性が若干低下している。この比較より、全ての膜で分析するより、類似性が低く直交性の高い膜だけを抜粋して組み合わせの方が、ガス種を鮮鋭に特徴化でき、分離良くクラス分けされた結果が得られることが明らかとなった。

4. 結 言

生体分子や合成高分子を原料とする高周波スパッタ法により作製した炭素質薄膜について、分子構造

Dex-Phe-EVA films (Orthogonal group)

Fig. 5 PCA score plot of organic gases depicted in Fig. 6 by sorption amounts of three kinds of dissimilar films.

Eleven films (Non-selection group)

Fig. 6 PCA score plot of organic gases depicted in Fig. 6 by sorption amounts of eleven kinds of films.

と有機ガス収着特性について調べ、以下の結果を得た。

原料と比較して、スパッタ膜では炭化が進行するが、モノマーはポリマーに比べて、炭化を受けにくい。400～500炭素原子に1個のスピが含まれていると見積もられる。原料に含まれていない窒素や酸素がスパッタ膜分子に含まれ、その含有量は全元素量に対する元素比で各々1割未満である。アミノ酸類や核酸塩基類のスパッタ膜では、原料の窒素含有率を反映した窒素濃度となる。PP膜は酸素化が顕著で酸素量が1割を超える。また、スピ密度もXHD-PE膜とともに、他の膜より1桁大きく 10^{19} spins/cm³台となる。生体分子膜のスピ密度は、合成高分子膜のそれと比べて小さく、概ね 10^{18} spins/cm³台前半の値を示す。

これら有機スパッタ膜の有機ガスに対する収着量は、概して、非極性ガス分子よりも極性ガス分子の方が大きい値となる。また、環状のシクロヘキサン骨格を有するガス分子の収着量は小さくなる傾向を示す。Ar⁺エッチングにより酸素や窒素の濃度が低く

なるXRD-PE膜・PP膜・Gal膜については、エッチングによる影響を受けない他の膜に比べて収着能力が低くなる。これらの3種の膜は膜分子の運動性が低く表面近傍に酸素や窒素が偏在していることが示唆される。有機ガス全般にわたり収着能力の高いものとして、合成高分子ではPE膜やEVA膜が、生体分子ではDex膜やAga膜があげられる。また、生体低分子のスパッタ膜の収着能力は、概して小さい。有機ガス収着特性を基に、有機スパッタ膜の類似性をクラスター分析により評価した結果、スパッタ原料の類似性を必ずしも反映しないものとなった。スパッタ膜の収着能力と分子構造の両側面より類似性を整理する必要がある。さらに、類似性が高い膜のグループより、類似性の低い(直交性の高い)膜のグループのほうが、有機ガス種を鮮鋭に特徴化することが可能であり、官能基に基づく有機ガスのクラス分けが明瞭となることから、主成分分析により確認できた。

文 献

- 1) Grate JW, Abraham MH : *Sensors and Actuators B*, **3**, 85-111 (1991)
- 2) McGill RA, Abraham MH, Grate JW : *CHEMTECH*, **27-37** (1994)
- 3) Kasai N, Sugimoto I, Nakamura M, Katoh T : *Biosensors & Bioelectronics*, **14**, 533-539 (1999)
- 4) 杉本岩雄, 小川茂樹, 中村雅之, 瀬山倫子, 加藤 忠 : *環境化学*, **8**, 831-840 (1998)
- 5) Sugimoto I, Nakamura M, Ogawa S, Seyama M, Katoh T : *Sensors and Actuators B*, **64**, 216-223 (2000)
- 6) 幕内恵三 : 「ポリマーの放射線加工」, ラバーダイジェスト社 (2000)
- 7) 小林憲正, 金子竹男, (故) Ponnampuruma C, 大島泰郎, 柳川弘志, 斉藤 威 : *日本化学会誌*, 823-833 (1997)
- 8) Hollahan J, Emanuel CF : *Biochim. Biophys. Acta*, **208**, 317-327 (1970)
- 9) Fei B, Wach A, Mitomo H, Yoshii F, Kume T : *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 278-283 (2000)
- 10) Wach RA, Mitomo H, Yoshii F, Kume T : *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 285-295 (2002)
- 11) Rosiak JM, Janik I, Kadlubowski S, Kozicki M, Kujawa P, Stasica P, Ulanski P : *Nucl. Instr. and Meth. B*, **208**, 325-330 (2003)
- 12) Hua ZQ, Sitaru R, Denes F, Young RA : *Plasmas and Polymers*, **2**, 199-224 (1997)
- 13) Poncin-Epaillard F, Legeay G, Brosse J-C : *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1513-1522 (1992)
- 14) 菅 民郎 : 「Excel で学ぶ多変量解析入門」, オーム社 (2001)
- 15) Sugimoto I, Nakamura M, Kuwano H, Shimada R : *Thin Solid Films*, **310**, 303-309 (1997)
- 16) Sugimoto I, Nakamura M, Kuwano H : *Anal. Chem.*, **66**, 4316-4323 (1994)
- 17) Kasai N, Sugimoto I : *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1869-1877 (1999)
- 18) 岩政健司 : *化学と教育*, **46**, 502-505 (1998)
- 19) Cleland MR, Parks LA, Cheng S : *Nucl. Instr. and Meth. B*, **208**, 66-73 (2003)
- 20) Fink D, Hosoi F, Omichi H, Sasuga T, Amaral L : *Radiation Eff. and Def. in Solids*, **132**, 313-326 (1994)
- 21) Normand F, Granier A, Leprince P, Marec J, Shi M K, Clouet F : *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **15**, 173-198 (1995)
- 22) Massey S, Roy D, Adnot A : *Nucl. Instr. and Meth. B*, **208**, 236-241 (2003)
- 23) Sugimoto I : *Analyst*, **123**, 1849-1854 (1998)
- 24) 梶山千里 : *科学と工業*, **77**, 322-332 (2003)
- 25) Pearce TC, Schiffman SS, Nagle HT, Gardner JW ed. : "Handbook of Machine Olfaction", WILEY-VCH, Weinheim (2003)
- 26) Lide D R ed. : "CRC Handbook of Chemistry and Physics 72nd Ed.", CRC Press, Boca Raton (1991)

(Received 31 May 2004 ;

Accepted 3 September 2004)