マイクロ波プラズマ CVD 法により作製した疎水性微細凹凸構造薄膜の化学センサーへの応用

呉 雲影^{*,**}, 井吉めぐみ^{***}, 杉村博之^{***}, 高井 治^{*}, 黒澤 茂^{****}

^{*}名古屋大学 理工科学総合研究センター (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^{**}科学技術交流財団(〒460-0002 愛知県名古屋市中区丸の内2-4-7)

^{***}名古屋大学大学院 工学研究科(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^{****}(独)産業技術総合研究所(〒305-8561 茨城県つくば市東1-1)

Nanotextured Hydrophobic Thin Films Prepared by Microwave Plasma CVD : Application to Chemical Sensors

Yunying WU^{*,**}, Megumi IYOSHI^{***}, Hiroyuki SUGIMURA^{***}, Osamu TAKAI^{*} and Shigeru KUROSAWA^{****}

^{*}Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

^{**}Aichi Science & Technology Foundation (2-4-7, Marunouchi, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460-0002)

^{***}Department of Materials Processing Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

^{****}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8561)

A thin film prepared from trimethylmethoxysilane by means of microwave plasma chemical vapor deposition have been applied to chemical sensors for organic substances. The film with a proper nanotexture and a hydrophobic surface terminated with methyl groups, and which consequently showed ultra water-repellency, was deposited on a quartz crystal microbalance (QCM) sensor. We evaluated changes in resonance frequency, that is, mass changes, of the QCM sensor due to adsorption of organic molecules. Organic substances, for example, formaldehyde, methanol, ethanol, acetone, toluene and hexane, preferentially adsorbed on the film, while the adsorption of water vapor was restricted due to the hydrophobic nature of the film. The amount of the adsorbed organic molecules seemed to depend on the polarity of each organic molecule. That is a less polar organic molecule adsorbed more preferentially to the film surface. The nanotexture of the film was crucial in order to enhance sensitivity of the chemical sensors through the increase in effective surface areas for the adsorption of organic molecules. Our chemical sensor is expected find applications in environmental sensors. This sensor selectively detects toxic organic substances that are not easily influenced.

Key Words : Microwave Plasma-Enhanced CVD, Ultra Water-Repellent Films, Formaldehyde, Chemical Sensor, QCM

1. 結 言

有害人工物質によって、目まいや頭痛などのアレルギー症状がしばしば人体に引き起こされる。たとえば、建材から放出されるホルムアルデヒドの毒性は、いわゆるシックハウス症候群として、大きな社会問題になっている。これらの問題を解決するためには、問題の発生している現場で、環境中にどの程度の原因物質が存在するかを、直接測定することが重要となる。そのために、コンパクトでポータブルな分析システムの開発は必要不可欠である。現在、大気中の化学物質の濃度を測定する方法として、検知管法、蒸気拡散式分析法、化学発光法、電気化学分析法などがある。しかし、これらの方法は、精密な分析装置と高度な測定技術が必要で、結果を出すまでに時間がかかるなどの欠点があり、現場でのその場測定には不向きである。

水晶振動子(quartz crystal microbalance, QCM)上に感応膜を被覆し、感応膜に吸着する物質量を振動子の発振周波数の変化から測定する QCM センサーは、感度が高く吸着量を正確に数値化できるため、化学センサーやバイオセンサーへと応用する研究が進んでいる^{1)~3)}。しかし、上記の有害化学物質は極めて微量でも深刻な症状を引き起こす。たとえば、ホルムアルデヒドは濃度 0.5 ppm で、目、喉に刺激を感じるようになる。このような極微量物質のセンサーには、該物質に対する検出感度が高いことばかりではなく、検出の化学選択性が高いことが求められる。さまざまな環境下でも正確に測定できることが必要である。特に、環境湿度の影響を受けずに、正確に測定できる化学センサーの開発が望まれている。

われわれの研究グループは、これまでに、マイクロ波プラズマ CVD 法によって、微細凹凸構造を有する疎水性薄膜の

合成について報告してきた⁴⁾。このプラズマCVD膜は、ナノメートルレベルの微細凹凸構造を有し比表面積が大きい。したがって、化学センサー感応膜に使用すれば、センサーへの吸着物質質量が大きい、すなわち検出感度の高い化学センサーとなるものと期待される。また、膜表面がメチル基で終端化されているために、疎水性が高く水分子の吸着は抑制されている。水蒸気濃度(湿度)依存性の少ない感応膜として機能する可能性を有している。このプラズマCVD膜はメチル基終端による低表面エネルギー化と微細凹凸構造によって、超はっ水性を示すこともその特徴の一つである。本論文では、マイクロ波プラズマCVD法によって作製した超はっ水性薄膜の化学センサー機能について報告する。

2. 実験方法

2.1 マイクロ波プラズマCVDによるセンサー感応膜被覆

両面に金電極を設けてある市販のQCMセンサー(固有周波数=9 MHz, ATカット)の片面あるいは両面に、マイクロ波プラズマCVD(microwave plasma CVD, MWPCVD)によりセンサー膜を被覆した。マイクロ波プラズマCVD装置およびプロセスの詳細については、すでに報告済み⁴⁾であるので、ここでは簡潔に述べる。アルゴンで希釈したトリメチルメトキシシラン(TMMOS(CH_3)₃SiOCH₃)を真空チャンバー内に供給し、マイクロ波出力300Wでプラズマを発生させた。アルゴンおよびTMMOSの分圧は、それぞれ独立に制御した。成膜中の基板温度はほぼ室温レベル(25~30°C)である。QCMセンサーが熱によって変質・破壊されることは無い。プラズマ内で、TMMOS分子が重合し気相中で微粒子を形成する。この微粒子が基板上に降り積もることによって、微細な凹凸のある薄膜が形成される。堆積膜の表面は疎水性のメチル基で終端化されている。その凹凸構造は成膜条件、特に成膜圧力に強く依存し、圧力が100 Pa以上になると凹凸構造がある程度大きくなり、水滴接触角150°以上となる超はっ水性を示す。比較のため、表面が平坦でかつメチル基で終端化されているQCMセンサー試料も作製した。基電極上に、気相法によってオクタデシルトリメトキシシラン(octadecyltrimethoxysilane, ODS)を化学吸着させ、疎水性のODS膜で被覆した⁵⁾。

2.2 有機分子検出特性の評価

図1に化学センサー特性評価システムの概念図を示す。容積500 mLのテフロン容器内に、QCMセンサーおよび湿度計が取り付けられている。この容器全体を、24°C・湿度14%に制御された恒温槽内に設置してある。容器内に、有機化合物と水の混合液(体積混合比1/10)を1 mL注入し、QCMセンサーの吸着質量変化を測定した。注入した試料液はすべて気化し、テフロン容器内は有機分子および水蒸気で満たされる。20分後、乾燥窒素を注入し容器内をパージした。以上の操作を数回繰り返した。QCMセンサーは、発振周波数9 MHzに対して1 Hzの周波数変化を検出可能であり、質量感度に換算するとおよそ1 ngの物質吸着の変化を検出可能な感度に相当する。今回実験に用いた有機化合物は、ホルムアルデヒド(37%水溶液)、メタノール(99.5%)、エタノール(99.5%)、アセトン(99.5%)、トルエン(99.5%)、ヘキサン

Fig. 1 Schematic diagram of the evaluation system for QCM chemical sensors.

(99.5%)の6種類であり、市販品をそのまま用いた。

2.3 表面分析

シリコン基板上にセンサー膜を被覆し、その表面形状を、電界放射型走査電子顕微鏡(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, 日本電子JSM-6330 F)および原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM セイコーインスツルメンツ SPA-300 HV+SPI-3800 N)によって測定した。FE-SEM測定に際しては、試料表面に膜厚10 nm以下の白金コートを施した。AFM測定は、先端半径15 nmのSiカンチレバー(Nanosensor)を用い、ダイナミックモードで行った。10 μm角および5 μm角の領域を、走査速度0.5 Hzで観察し、画像処理によって表面粗さを求めた。膜の微細な凹凸構造を考慮すると、カンチレバー探針の先端はその凹凸構造の底までは到達していないと考えられる。AFMによる測定だけでは真の凹凸構造を得ることはできず、AFMによって求めた表面粗さはあくまでも目安である。しかし、その値の大小と凹凸構造の間には一定の関係が存在し、表面粗さにより凹凸構造の状態をある程度表現できると考えられる。

比表面積の測定では、自動比表面積/細孔分布測定装置(島津 トライスター3000)を用いた。超はっ水性膜を被覆したと被覆しないガラスビーズ(直径1 mm)を測定サンプルとして上記の装置で表面積測定を行った。BET法によって比表面積を求めた。

3. 結果と考察

3.1 MWPCVD膜の表面微細構造

図2にQCMセンサー上の金電極、ODS化学吸着膜、MWPCVD膜のFE-SEM像を、表1に各表面の物性を示す。図2 a), b)はそれぞれ、QCMセンサーの金電極表面および金電極表面に化学吸着したODS膜のFE-SEM像を示す。化学吸着ODS膜の膜厚は10 nm以下であり、SEM像から吸着によってほとんど表面粗さは変化していないことがわかった。ODS膜によって金電極の表面はメチル基で覆われており、その接触角は106°であった。一方、MWPCVD膜の表面には図2 c), d)に見られるように微細な凹凸構造があ

る。その表面粗さは成膜中の圧力に依存し、圧力 50 Pa (TMMOS : Ar=20 : 30) では表面粗さ 30 nm, 圧力 133 Pa (TMMOS : Ar=103 : 30) では表面粗さ 70 nm となった。膜の組成は, C : Si : O=0.45 : 0.22 : 0.33 であり, 最表面はメチル基で終端化されている⁶⁾。ODS 膜, MWPCVD 膜双方ともその表面はメチル基で終端されているため, 表面エ

ネルギーに大きな差は無いと考えられるが, 表面粗さの違いによって接触角は大きく異なる。50 Pa 成膜では水滴接触角 92°であったのに対して, 133 Pa 成膜では水滴接触角 150°という超はっ水性を示した。図 3 にそれぞれの表面の化学構造を模式的に示す。また, 図 4 に, この超はっ水性膜を被覆した QCM センサーと被覆していない QCM センサーの写真を示す。超はっ水性被覆によって, その上に滴下した水滴が丸くなっている(図 4 b)。

ODS 膜および MWPCVD 膜間の表面粗さの違いは, これらの膜の比表面積の差となる。比表面積の測定結果から MWPCVD 膜(全圧 133 Pa)を被覆した場合, 比表面積は 440 cm²/g であり, 平坦表面(33 cm²/g) より比表面積が 13 倍増加したことを示した。

図 1 のシステムを用い, 各 QCM センサーへの水分子吸着量を測定し, 比表面積の違いによる水吸着量依存性を調べた。水を注入する前, 系内湿度が約 14% で, 水を注入すると, 湿度が 90% へと増加した。水注入後, 1200 秒経過したとき

Table 1 Thickness, roughness and water contact angle of the samples.

Type of surface	Film thickness (nm)	R _{rms} ¹⁾ (nm)	Contact angle (°)
Au electrode	—	—	<50
ODS chemisorbed layer	<10	<10	106
MWPCVD film (deposition pressure : 50 Pa)	110	30	92
MWPCVD film (deposition pressure : 133 Pa)	550	70	150

¹⁾ Root mean square roughness

Fig. 2 FE-SEM images of a) a naked Au electrode surface of a QCM sensor, b) the chemisorbed ODS layer surface on the electrode, c) MWPCVD film surface prepared at 50 Pa and d) MWPCVD film surface prepared at 133 Pa.

Fig. 3 Schematic illustrations for chemical structures of the surfaces corresponding to Fig. 2 a), b), c) and d).

Fig. 4 Photographs of water drops on QCM sensors a) uncoated and b) coated with the ultra water repellent MWPCVD film.

の周波数シフト(質量増加)は、それぞれ 85 Hz(未被覆 QCM 素子)、44 Hz(ODS 膜)、120~240 Hz(MWPCVD 膜(全圧 50~133 Pa))であった。未被覆 QCM 素子の面積を 1 として簡単に計算すると、水膜を被覆した QCM 素子の単位面積当たり水の吸着量は低かった。特に MWPCVD 膜を被覆した場合、比表面積が著しく増大したにもかかわらず、水の吸着が少なかった。

3. 2 MWPCVD 膜被覆 QCM センサーによるホルムアルデヒドの検出

片面および両面に超はっ水 MWPCVD 膜を被覆した QCM センサーへの、ホルムアルデヒド吸着挙動を調べた。3.1 節とは別の QCM センサーを用いているため、吸着量の絶対量は異なっている。37%ホルムアルデヒド水溶液 1 mL を 10 mL の水で希釈し、この希釈溶液 1 mL を測定容器に注入した。注入後の QCM センサーの発振周波数の時間変化を測定した。結果を図 5 に示す。気化した試料溶液がセンサーに吸着することで、発振周波数が減少している。周波数変化は 1200 秒でほぼ飽和した。このときの周波数シフト量は、片面コートでは 250 Hz、両面コートでは 318 Hz であった。これに対し、未コートの場合シフト量は 30 Hz 以下であった。各面の MWPCVD 膜の物性を完全に均一化することができなかったため、両面コートでも片面コートの倍の周波数シフトにはならなかったが、比表面積の大きい MWPCVD 膜を被覆することによって、検出感度を 10 倍以上高めることに成功した。表 2 に、周波数シフトのホルムアルデヒド濃度依存性をまとめた。ホルムアルデヒド濃度の増加につれて周波数シフトが大きくなった。濃度 2.5×10^{-4} mol/L では、周波数は 238 Hz シフトした。水だけを吸着させた場合 (27 Hz) と比べ、大きな周波数シフトを示した。この 2 点での実験では、注入された水の量はほぼ等しい。それにもかかわらず、ホルムアルデヒドが存在する場合は約 10 倍の周波数シフトを示している。このことから、超はっ水性膜は、水分子の吸着が抑制され、ホルムアルデヒドに対して選択的に応答し、センサーとして機能することが明らかとなった。なお、 2.5×10^{-4} mol/L 以上の濃度のホルムアルデヒドを注入しても、周波数シフトの増加はさほど顕著ではない。濃度 2.5×10^{-4} mol/L で、ホルムアルデヒドの吸着がほぼ飽和していることを示している。

Fig. 5 Frequency shift of QCM sensors to formaldehyde.

Table 2 Results frequency shift of formaldehyde in various concentration solutions.

Concentration [$\times 10^{-4}$ mol/L]	Frequency shift [Hz]
0	27
2.5	238
25	250
125	274
250	318

吸着実験後に、乾燥窒素によって測定容器内を 20 分間パージすることで、発振周波数はほぼ元の値に復元した。注入/パージのサイクルを 30 回繰り返しても、同程度の周波数シフト値が得られること、開始状態へと復元することも確認しており、超はっ水膜被覆 QCM センサーは繰り返し使用できることがわかった。このことから、MWPCVD 膜へのホルムアルデヒド分子の吸着は、化学吸着ではなく物理吸着であると考えられる。

同量の水だけを注入した場合の周波数シフト量は、両面コートの場合においても、わずか 27 Hz であった。超はっ水膜被覆 QCM センサーへの水の吸着量は、ホルムアルデヒドと比べて極めて小さい。本センサーのホルムアルデヒド/水-感度比を計算すると、300 以上となる。1 mL の水を注入した測定容器内の湿度は 90% を超えている。このような

Fig. 6 Frequency shift of QCM to organic matter.
a) commercial organic, b) organic : H₂O=1 : 10 (Vol.)

高湿度環境でも、水分子の吸着量が有機分子に比べ極めて小さかったことから、超はっ水性被覆 QCM センサーは環境湿度の影響を受けにくい有機化合物センサーとして使用できる可能性がある。

3. 3 MWPCVD 膜の各種有機化合物に対する感受性

MWPCVD 膜への有機分子吸着機構を探るため、ホルムアルデヒド以外のさまざまな有機分子の吸着挙動を調べた。その吸着結果は図 6 に示す。アルコール類としてメタノールとエタノールを、ケトン類としてアセトンを、芳香族炭化水素としてトルエンを、直鎖状飽和炭化水素としてヘキサンを選択し、それぞれの吸着挙動を調べた。各有機化合物溶液 1 mL (水 : 有機物の体積比 10 : 1) を測定容器に注入し、QCM 素子 (すべての素子は、圧力 133 Pa で作製した MWPCVD 膜を片面コード) への吸着物質質量を計測した。すべての有機化合物で、吸着による周波数シフトを示している。有機分子だけの場合でもそれぞれ測定したが、水を添加した場合とで、周波数シフトは大きな差がなかった (比表面積の差による影響をなくすため、同一素子を用いた)。たとえば、トルエンだけの場合、周波数シフトは約 625 Hz、水/トルエンの場合、周波数シフトは 645 Hz であった。したがって、超はっ水膜被覆 QCM センサーは、これらの有機化合物センサーとして機能することがわかった。ホルムアルデヒドの場合と同様に、環境湿度の影響も小さいと考えられる。

各有機物の周波数シフトを比較するために溶液注入後 20 分経過し、吸着量がほぼ飽和した時点での周波数シフト量を表 3 に示す。ホルムアルデヒドの場合は 37% 水溶液の 10 倍希釈溶液での結果である。これらのデータはすべて同一の QCM 素子で測定したものである。また、N₂ で十分に脱離して吸着実験の再現性を確認を行った。したがって比表面積の影響と残留物の存在の影響は排除できると考えられる。

周波数シフトは、検出分子の分子量が大きくなると高くなる傾向が見られる。これは、質量検出を用いているため当然であるが、それ以外にも分子の極性によって変化する傾向が見られる。極性の大きな分子 (ホルムアルデヒド、メタノール、エタノール)、極性の小さい分子 (トルエン、ヘキサン) 。

Table 3 Chemical sensitivity of a MWPCVD film to various organic substances.

Substance	Molecular weight	Concentration (mol/l)	Frequency shift (Hz)
Formaldehyde	30.03	0.025	441
Methanol	32.04	0.049	542
Ethanol	46.07	0.034	636
Acetone	58.08	0.027	860
Toluene	92.14	0.019	1114
Hexane	77.10	0.016	1531

これらの中間 (アセトン) の 3 群に分類できる。無極性のヘキサンで最大の周波数シフトが得られた。極性の小さな有機分子は、疎水性表面と相互作用が大きく、吸着量が大きかったものと考えられる。逆に、極性の大きな、ホルムアルデヒド、メタノール、エタノールでは吸着量がヘキサンよりも小さかった。

4. まとめ

マイクロ波プラズマ CVD 法により、微細な凹凸構造を有しかつその表面が疎水性官能基で終端化されている薄膜を形成し、薄膜化学センサーへと応用した。プラズマ CVD 膜の凹凸構造を制御し、超はっ水性が現れるのに十分な凹凸構造を持たせることによって、比表面積を増やし有機分子検出感度をあげることに成功した。超はっ水性膜を QCM センサー上に被覆し、CVD 膜への有機分子吸着による質量変化を測定した。ホルムアルデヒド、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、ヘキサンの吸着挙動を調べ、極性の小さい分子ほど吸着分子量が大きいことがわかった。この疎水性プラズマ CVD 膜の表面には、これらの有機分子は優先的に吸着するが、逆に水分子の吸着は抑制された。したがって、環境湿度の影響の小さい有機分子化学センサー感応膜として機能することが期待される。

謝 辞

本研究は財団法人科学技術交流財団先導的科学技術研究プロジェクトと日本科学技術振興会未来開拓学術研究推進事業・研究プロジェクト「バイオミメティック材料プロセス開発」により行われた。

(Received February 15, 2003 ; Accepted September 8, 2003)

文 献

- 1) I. Sugimoto, M. Nakamura, H. Kuwano and R. Shimada ;
Thin Solid Films, **310**, 303 (1997)

- 2) 杉本岩雄 ; 表面技術, **50**, 602 (1999)
3) Y. H. Kim and K. J. Choi ; *Sensors and Actuators B*, **6360**, 1 (2002)
4) Y. Wu, H. Sugimura, Y. Inoue and O. Takai ; *Chem. Vap. Deposition*, **8**, 47 (2002)
5) H. Sugimura A. Hozumi, T. Kameyana and O. Takai ; *Surf. Interf. Analysis*, **34**, 550 (2002)
6) Yuning Wu, Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai ; *Proc. Materials Research Society (U. S. A.) 2001 in Boston*, **711**, 283 (2001)