

論文

揮発性有機物 (VOC) 測定用センシングシステムの開発

紋川 亮^{*1)} 中川 朋恵^{*1)} 杉森 博和^{*2)} 加沢 エリト^{*3)}武井 孝^{*4)} 春田 正毅^{*4)}

Sensing system for volatile organic compounds (VOC)

Akira Monkawa^{*1)}, Tomoe Nakagawa^{*1)}, Hirokazu Sugimori^{*2)}, Erito Kazawa^{*3)},
Takashi Takei^{*4)}, Masatake Haruta^{*4)}

Volatile organic compounds (VOC) are emitted as vapors from certain solids or liquids, including a variety of chemicals with short- and long-term adverse health effects. Therefore, it is important to monitor the concentration of the vapors to safeguard the health of the workers, and also to keep atmospheric emissions under control in order to avoid environmental hazards. Optical sensors based on localized surface plasmon resonance (LSPR) for detecting of VOCs are possibly applied to a wide range of the field due to a simple construction and low cost. In this study, we describe the high sensitive and wide range (1-26000 ppm) LSPR sensor employing Au dot pattern with porous silica film.

キーワード : VOC, 局在プラズモン共鳴 (LSPR), 金ナノパターン, 多孔質シリカ

Keywords : VOC, Localized surface plasmon resonance (LSPR), Gold nanopattern, Porous silica

1. はじめに

VOCは大気中で気体状となる有機化合物の総称であり、トルエン、キシレン、酢酸エチルなど多種多様な物質を含む。VOCは光化学オキシダントの二次生成粒子や浮遊粒子状物質 (SPM) の原因物質とされている。光化学オキシダントは高濃度になると、目やのどの粘膜を強く刺激するなど健康被害を引き起こす。また、SPMは呼吸器系の沈着する事で、喘息などのアレルギー疾患を引き起こす可能性が指摘されている。VOCは塗料や接着剤などの溶媒として用いられており、コーティングや乾燥過程で、気化したVOCガスが大気中に放出される。また、ガソリンや工業用洗浄剤などの中にも含まれており、これらを扱うガソリンスタンドや中小工場など、近隣に住宅地が存在する固定発生源の存在が指摘されている。近年、この様な健康被害に対して、工場等の固定発生源からのVOC排出及び飛散に関する排出規制、自主的取組の促進が進んでいる。排出基準としては、工場の種類に応じて異なるが、600~1400 ppmC (トルエン換算85~200 ppm) である。

現状、固定発生源を有する工場などは、吸着処理、触媒分解、生物処理など様々な方法を用いて、発生したVOC

を排出基準以下にする事が求められている。VOC除去装置の除去効率向上のためには、例えば、工場から排出されるVOC総量をモニタリングする事ができるVOCセンサやVOC除去装置から排出された清浄空気に規制値を超えたVOC量が混入した場合にそれを検知し、警報装置や及び安全装置を作動させるVOCセンサなど規制値以上のVOC量を連続モニタリングする技術が必要である。

VOCのモニタリングは、水素炎イオン化検出器 (FID)、光イオン化検出器 (PID)、赤外線式ガス分析計 (NDIR) などのモニタリング機器が、用いられている。これらの装置は、携帯性、可燃ガスを用いる危険性、測定に用いる光源の寿命や価格、物質の認識性などに課題があった。そこで、処理装置への組み込みや作業現場での測定に有利な小型センサの開発が進められている。VOCセンサに求められる性能としては、感度、選択性、簡便性、迅速性、信頼性、安定性が挙げられる。小型センサの代表である半導体式ガスセンサは、多孔質酸化スズ (SnO₂) に吸着した酸素が還元性物質で消費される際に発生する電気抵抗などの電気的性質変化を利用してガス濃度を測る事ができるセンサが提案されている¹⁾。しかしながら、従来用いられてきた酸化半導体センサには、検出感度が不十分、高い作動温度 (300~500℃)、長期劣化、ガス種の識別能等の点で多くの問題点がある。

そこで、本研究では、1 ppm~飽和蒸気濃度のVOCを連続計測可能なセンサの開発を目指し、研究を進めてきた。今回、センシング技術として、プラズモニクスを用いた光

事業名 平成22,23,24年度 都市課題解決のための技術戦略プログラム

*1) バイオ応用技術グループ

*2) 環境技術グループ

*3) 電子半導体技術グループ

*4) 首都大学東京

センシング技術に注目した。プラズモニクスは、光が照射された金属ナノ粒子が、局在プラズモン(LSPR)現象により、特定の波長の光を強く散乱すると同時に、粒子近傍に強い近接場を作る現象を制御・利用する技術の総称であり、近年、特にナノテクノロジーの発展に伴って様々な高機能光デバイスへの展開が期待されている⁽²⁾⁽³⁾。特に、光センサへの応用は、従来から利用されてきたセンサと比較して、高感度化が期待できる。更に、実用化が進んでいるLEDを光源として用いる事で、長寿命かつ消費電力の低い光センサを開発する事が可能である。本研究では、プラズモニクスを利用した高感度光センシングシステムとして、金ナノパターンに多孔質シリカをコーティングしたLSPR基板を開発し、環境汚染物質を迅速かつ正確に検出できる認識システムの構築に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 金ナノパターン基板の作製方法 金ナノパターンは、石英ガラス基板表面に、電子線ビームリソグラフィ法により作製した。基板は、洗浄液(70% H_2SO_4 及び30% H_2O_2)に浸漬させ、30分間超音波洗浄した。洗浄基板にスパッタ法により金属Crを厚さ2 nm堆積させ、次に電子線レジスト(ZEP-520A)を厚さ350 nmになる様にスピコートした。フォトリソをコーティングした基板は、180℃で3分間ベーキングした後、電子線描画装置ELS-7500EX(エリオニクス)を用いて電子線を照射し、現像処理する事で直径100 nm~1000 nmの大きさの微細開口を形成した。スパッタ法を用いて金属Auを厚さ40 nmまで堆積させた後、レジスト剥離液に8時間浸漬し、超音波加振する事によりレジストを除去し、石英基板上にAuナノドット構造を得た。

2.2 多孔質シリカ薄膜の作製方法 金ナノパターン基板表面への多孔質シリカ薄膜の形成方法を図1に示す。多孔質シリカ前駆体は、まず、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB) 12.15 gを蒸留水111 gに温めながら溶解し、硝酸を加え、pHを2に調製した。この溶液にテトラエトキシシラン(TEOS) 55.55 gを室温で攪拌しながら加えた。室温で3時間程度攪拌する事により透明な多孔質シリカ前駆体溶液が得られた。

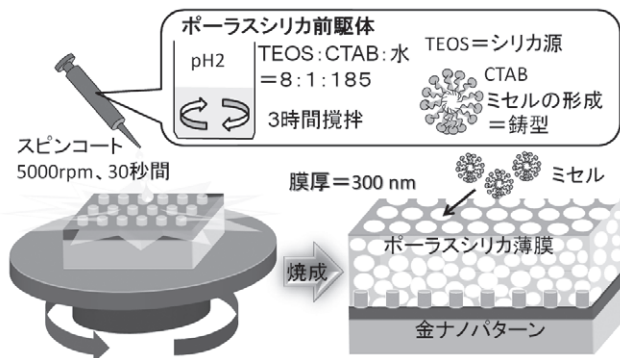


図1. 多孔質シリカ薄膜の形成方法

金ナノパターン基板をスピンコータに固定し、調製した前駆体溶液を数滴垂らし、回転速度5000 rpmで60秒間回転させ、多孔質シリカ前駆体薄膜を作製した。多孔質薄膜中に存在する界面活性剤を除去するため、電気炉中で450℃、1時間焼成した。昇温速度は20℃/分とした。

2.3 作製基板の評価方法 金ナノパターン基板は、原子間力顕微鏡(AFM) SFT3500(島津製作所)により、パターン形状を評価した。多孔質シリカコート金ナノパターン基板における多孔質シリカ薄膜の膜厚は、基板を切断し、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM) S-4800(日立ハイテクノロジー)を用いて測定した。多孔質シリカ薄膜の窒素吸着等温線及び比表面積、細孔径は、自動比表面積/細孔分布測定装置BellSorp-max(日本ベル)により測定した。

2.4 VOCガス発生システム 本研究では、VOCのモデルガスとして、トルエンを用いた。1 ppm~飽和蒸気圧までのトルエンガスを発生させるために、高濃度のトルエンガス(100~20000 ppm)を発生させる事が可能なバブリング法と低濃度のトルエンガス(1~100 ppm)を発生させる事が可能な拡散法を組み合わせたVOCガス発生システムを構築した。バブリング法によるガス濃度の調整方法は、トルエン液体に乾燥空気をバブリングする事で得たトルエン飽和蒸気を乾燥空気希釈するものである。拡散法は、パーミエータPD-1B-2(ガステック)により、濃度を調整した。トルエンガス濃度は、ガスクロマトグラフィーGC-2010(島津製作所)を用いて校正した。センサシステムに導入したトルエンガスの流速は、マスフローコントローラで0.2 l/minに調整した。

2.5 VOCセンシングシステム 金ナノパターン基板を用いたVOCセンシングシステムを図2に示す。基板を検出チャンバ内に固定し、光ファイバを用いて、ハロゲンランプ、基板、紫外可視近赤外分光器USB-4000(オーシャンフォトニクス)の順に接続した。検出チャンバ内にVOC発生装置によって濃度を調整したVOCガスを導入し、センサシステムの性能を評価した。

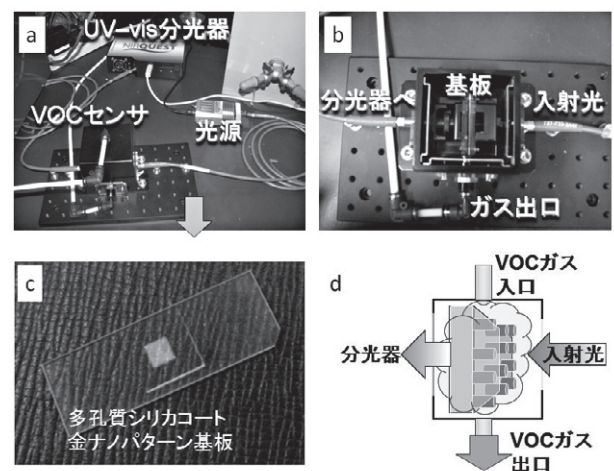


図2. VOCセンシングシステム

3. 結果と考察

3.1 金ナノパターン基板の評価 図3にナノサーチ顕微鏡で測定した多孔質シリカコーティング前の金ナノパターン基板のAFM写真を示す。金ナノパターンはドット形状であり，ドット径が約400 nm，ドット中心の間隔が800 nm，ドットの高さが約50 nmであった。多孔質シリカコート金ナノパターン基板は，AFM測定の結果，金ドットパターンを観察する事ができなかった。これは，パターン表面が多孔質シリカ薄膜でおおわれている事を示唆している。また，FE-SEM観察の結果，多孔質シリカの膜厚は，約300 nmであった。

図4に自動比表面積／細孔分布測定装置を用いて測定した多孔質シリカ薄膜の窒素吸着等温線の結果を示す。この結果から求めた多孔質シリカ薄膜の比表面積と細孔径は，それぞれ797.9 m²/gと2.67 nmであった。これらの結果は，ガス吸着能の高いメソポーラスシリカやゼオライトの比表面積や細孔径に比較的近い⁽⁴⁾。

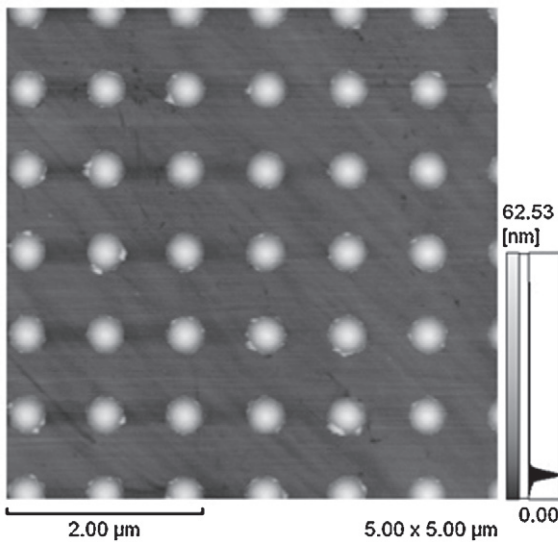


図3. 金ナノパターン基板のAFM画像

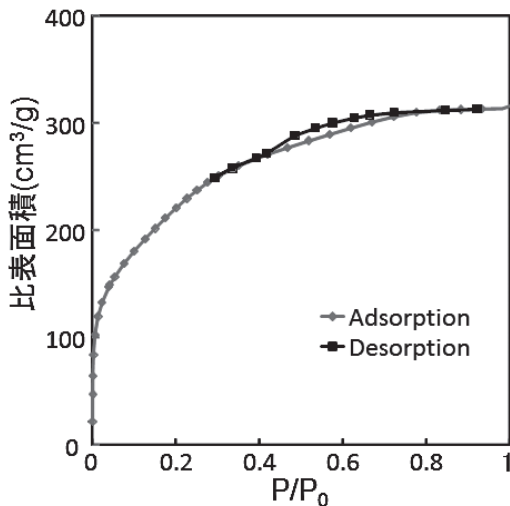


図4. 多孔質シリカ薄膜の窒素吸着等温線

図5に，多孔質シリカコート金ナノパターン基板のLSPRスペクトルを示す。ピーク位置は1232 nmで，半値幅が約50 nmであった。比表面積測定及びスペクトル測定の結果，作製した基板が，ガス吸着に最適な多孔質構造を持ったLSPR測定基板である事が明らかになった。

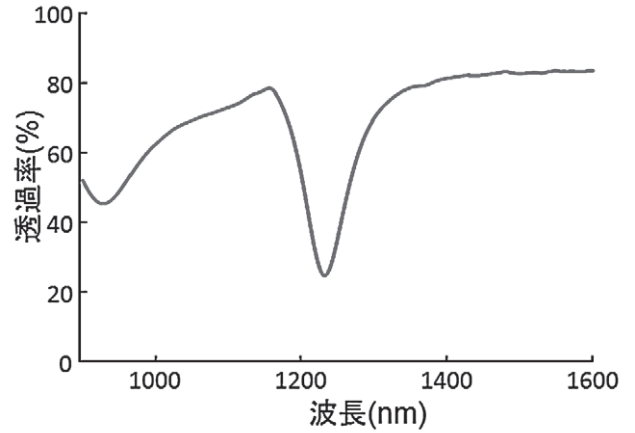


図5. 多孔質シリカコート金ナノパターン基板のLSPRスペクトル

3.2 VOCセンサの検出原理 多孔質シリカコート金ナノパターン基板を用いたVOCの検出原理を以下に示す。LSPRによるVOCガスの検出原理は，金ナノパターン表面に空気より屈折率の高いVOCガスが吸着する事で，LSPRスペクトルが，高波長側にシフトする事を利用している。本研究では，多孔質シリカ薄膜を金ナノパターン表面にコーティングし，低濃度ガスを効率よく金ナノパターン表面に誘引する基板を作製し，低濃度のVOCガスの検出を目指した。

図6にトルエン濃度とLSPRスペクトルの関係を示す。その結果，トルエンガスの流入と共に，LSPRスペクトルが高波長側にシフトする事が明らかになった。シフト量に関しては，VOC濃度が高いほど大きくシフトする事がわかった。このような現象をVOCセンサとして利用する場合，ピークトップのシフト量でセンシングする方法と任意波長におけるカウント数変化でセンシングする方法が考えられる。

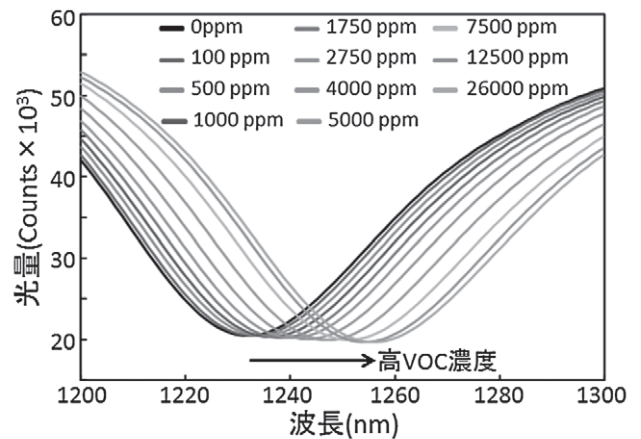


図6. 多孔質シリカコート金ナノパターン基板によるトルエン濃度とLSPRスペクトルの関係

ピークトップのシフト量を利用する場合、シフト量が最大になる飽和トルエンガスであっても、シフト量は約22 nmであった。そのため、高感度でのガス計測には、波長分解能が高い分光器を用いる必要があり、装置の大型化、高価格化が問題となる。一方、カウント数変化を利用した場合、1200~1300 nmにおける波長ごとの飽和トルエンガスと空気のカウント数の差は、1265 nmにおける差が最も大きく、 1.3×10^4 カウントであった。これは、シフト量を利用する場合と比較して、より低濃度のトルエンガスを検出できる事を示唆している。そこで、本研究では、波長を1265 nmに固定して、カウント数の増減をリアルタイム計測する事により、VOC濃度を測定した。

3.3 VOCセンサを用いたリアルタイム計測 図7に250 ppmのトルエンガス繰り返し計測の結果を示す。最初、空気を流している際は、カウント数の変化が起こらず、一定であったが、トルエンガスの導入に伴って、カウント数の減少がみられた。これは、金ナノパターン表面にコーティングした多孔質薄膜にVOCが捕捉され、LSPRピークがシフトした事を示している。トルエンガスを100秒間流し続けた後、300秒間乾燥空気を導入するとトルエンガス導入前の透過率まで復帰した。これは、多孔質に吸着していたトルエンが脱着した事を示している。この操作を5回繰り返し、センサの繰り返し精度を求めた。その結果、カウント数の差は、平均1136カウントで、繰り返し測定誤差は、約1%であった。

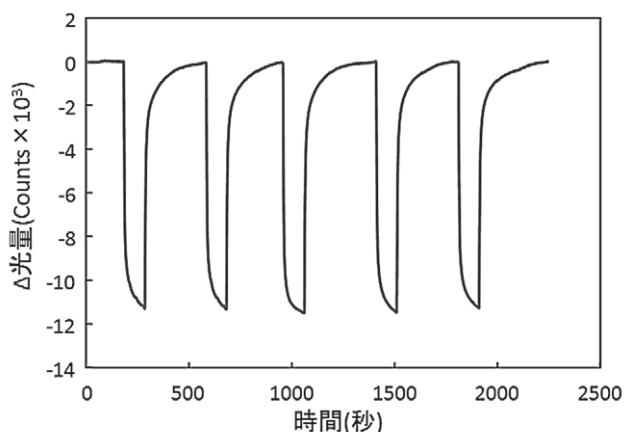


図7. トルエンガスのon-offに伴うVOCセンサの応答性

3.4 VOCセンサを用いた高感度計測 図8に1 ppmのトルエンガスの測定結果を示す。トルエンガス導入後、約70カウント減少した。この結果は、開発したセンサシステムが、低濃度のVOCガスを捉える事ができる事を示している。これまで、LSPR現象を利用したVOCセンサが報告されているが、その検出濃度は、メタキシレンで660 ppmであった⁽⁵⁾。トルエンは、メタキシレンより揮発しやすく、低濃度のトルエンガスを金ナノパターン表面に補足する事は難しい。そのため、従来の方法では、高濃度のトルエンガスの検出しかできないと考えられる。本センサは、金ナノパターン表面に多孔質シリカをコーティングする事で、非常

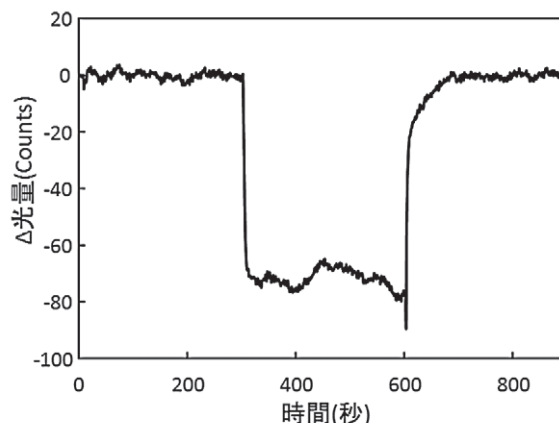


図8. VOCセンサによるトルエンガス1 ppmの測定結果

に低濃度のトルエンガスを検出できる事が明らかになった。多孔質シリカをコーティングする前には、透過率の変化がみられなかった事から、本センサが、動的環境下において有用である事が証明された。金ナノパターンのみの場合、ほとんど透過率の変化は観察されない事から、多孔質薄膜が、本センサの感度向上に大きな役割を果たしていると考えられる。

4. まとめ

本研究では、多孔質シリカコート金ナノパターン基板を用いたトルエンガスのリアルタイム計測に関して報告した。リアルタイム計測の結果は、金ナノパターン表面にコーティングした多孔質シリカ薄膜にトルエンガスが捕捉され、金ナノパターン表面の屈折率が変化し、LSPRピークがシフトしている事を示唆している。また、トルエンガスの濃度と透過率の減少量との間に相関関係があり、VOCの濃度変化をリアルタイムで検出できる事が明らかになった。開発したセンサシステムは、VOC除去装置やハンディタイプのVOC測定器としての利用が期待される。

謝辞

本研究は、東京都の「都市課題解決のための技術戦略プログラム」の支援により実施した。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月13日再受付)

文 献

- (1) N. Barsan, D. Koziej and U. Weimar: "Metal oxide-based gas sensor research: How to?" *Sens. Actuat. B*, 121, pp.18-35 (2007)
- (2) J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W.R.G. Baeyens, and A.M. Garcia-Campana: "Recent developments in nanomaterial optical sensors." *Trends Anal. Chem.*, 23, pp.351-360 (2004)
- (3) A.J. Haes, D.A. Stuart, S. Nie, R.P. Van Duyne: "Using Solution-Phase Nanoparticles, Surface-Confined Nanoparticle Arrays and Single Nanoparticles as Biological Sensing Platforms." *J. Fluoresc.*, 14, pp.355-367 (2004)
- (4) M. Ogawa and T. Kikuchi: "Microporous and Mesoporous Mater" Vol.38, pp.35-41 (2000)
- (5) Y. Chena and C. Lu: "Surface modification on silver nanoparticles for enhancing vapor selectivity of localized surface plasmon resonance sensors" *Sens. Actuat. B*, 135, pp.492-498 (2009)