

東京農工大学大学院博士課程

博士論文

ポリマーカンチレバーを用いた  
共振式 VOC センサの開発

白石直規

博士（工学）

（機械システム工学専攻）

指導教員 安藤泰久

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究の背景.....	1
1.1.1 VOCによる健康被害.....	1
1.1.2 工場におけるVOCモニタリング.....	2
1.2 VOCのセンシング方法.....	5
1.3 共振式センサの動特性.....	6
1.3.1 共振周波数.....	6
1.3.2 Q値.....	9
1.3.3 周波数応答を用いたQ値の導出.....	12
1.3.4 共振式センサの振動子の設計思想.....	14
1.4 共振式VOCセンサの研究・開発状況.....	20
1.4.1 共振式VOCセンサの振動子の研究・開発状況.....	20
1.4.2 共振式VOCセンサの研究・開発状況.....	20
1.5 本研究の必要性.....	21
1.5.1 シリコンカンチレバーの問題とポリマー適用による環境負荷低減.....	21
1.5.2 ポリマー適用の可能性.....	21
1.5.3 研究の目的.....	22
1.6 本論文の構成.....	23
第2章 ポリマーカンチレバーの基本特性の評価.....	24
2.1 はじめに.....	24
2.2 ポリマーカンチレバーの加工.....	25
2.2.1 ホットエンボスによるポリマーカンチレバーの加工.....	25
2.2.2 レーザーによるポリマーカンチレバーの加工.....	30
2.2.3 ポリマーカンチレバーの加工のまとめ.....	32
2.3 ポリマーカンチレバーの振動特性の評価.....	33
2.3.1 評価方法.....	33
2.3.2 結果.....	35
2.4 考察.....	39
2.4.1 ポリマーカンチレバーのQ値の考察.....	39
2.4.2 ポリマーカンチレバーを用いた共振式VOCセンサの構成の考察.....	42
2.4.3 ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式VOCセンサの実現可能性の考察.....	43
2.5 おわりに.....	50
第3章 ポリマーカンチレバーセンサの開発と基本特性の評価.....	51
3.1 はじめに.....	51
3.2 ポリマーカンチレバーセンサを用いたVOCセンシングの原理.....	52
3.3 ポリマーカンチレバーセンサの作製.....	54
3.4 PVDFを利用したポリマーカンチレバーの共振周波数の検出.....	57

3.5	ポリマーカンチレバーセンサによる VOC の検出 .....	63
3.5.1	センサ評価システムの構築 .....	63
3.5.2	ポリマーカンチレバーセンサによる VOC の検出 .....	66
3.6	考察.....	69
3.6.1	ポリマーカンチレバーセンサの周波数変動の標準偏差の考察 .....	69
3.6.2	ポリマーカンチレバーセンサのトルエンセンシング原理の考察.....	70
3.7	おわりに.....	72
第4章	ポリマーカンチレバーセンサの高感度化・高精度化.....	73
4.1	はじめに.....	73
4.2	ポリマーカンチレバーセンサの高感度化 .....	74
4.2.1	高感度ポリマーカンチレバーセンサの作製.....	74
4.2.2	高感度カンチレバーセンサの振動特性の評価 .....	78
4.2.3	ポリマーカンチレバーのサイズと振動特性の考察 .....	82
4.3	ポリマーカンチレバーの温度特性.....	86
4.3.1	ポリマーカンチレバーの温度特性の評価 .....	86
4.3.2	ポリマーカンチレバーの温度特性の考察 .....	91
4.4	ポリマーカンチレバーセンサの並列化.....	93
4.4.1	高感度並列 PC カンチレバーセンサの作製.....	93
4.4.2	高感度並列 PC カンチレバーセンサの振動特性.....	96
4.5	高感度ポリマーカンチレバーセンサによる VOC の検出.....	98
4.5.1	センサ評価システムの改良 .....	98
4.5.2	評価方法.....	99
4.5.3	結果.....	101
4.5.4	ポリマーカンチレバーセンサの VOC センシング感度の考察.....	106
4.5.5	感応膜レスポリマーカンチレバーセンサの考察.....	108
4.6	おわりに.....	111
第5章	結論.....	112
	参考文献.....	114
	謝辞.....	118

---

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 VOC による健康被害

VOC (volatile organic compounds, 揮発性有機化合物) とは, 印刷インクや塗料の溶剤, 石油, 洗剤に含まれるトルエン, オクタン, エタノールなど有機溶剤の総称である. 1970 年代に VOC が工場労働者の健康に与える影響が注目され[1], 1990 年代以降では屋外の生活環境やオフィス, 家庭などの屋内においても VOC による健康被害が指摘されている[2,3]. 近年の日本では建築部材として用いられる合板・壁紙・塗料に含まれるホルムアルデヒド・トルエンなどの VOC が引き起こすシックハウス症候群が問題となり, VOC を放散する建材の使用が法により規制されている[4,5]. VOC が人体に与える影響が明らかになるに従い[6,7,8,9,10], 様々な基準の設定が進んでおり, 屋外環境においては有害大気汚染物質(ベンゼン等)に係る環境基準(環境基本法)[11], 工場の作業環境においては作業環境評価基準(労働安全衛生法)が定められている[12].

VOC は多量に摂取すると人体に有害な物質である. 一方で, 特に, 印刷・塗装, 半導体, 石油分野の工場においては製品の生産に必要な物質でもある. 印刷・塗装工場では印刷インクや塗料の溶剤として, 半導体工場では洗浄工程などに VOC が使用されている. 石油工場では石油そのものが VOC を含有している. それぞれの工場において VOC 使用量削減の取り組みを進めているが, VOC の使用をやめることは出来ない.

そこで, VOC を使用する工場では, ポンプ・ファンを用いた排気システムにより作業環境の VOC 濃度を許容濃度以下に保つことで作業員の安全を保証している. ポンプ・ファンを用いた排気システムの排気量は許容濃度と VOC 使用量により定められ, 作業員の安全のために就業中は常時排気している. 許容濃度とは, 労働者が 1 日 8 時間, 週間 40 時間程度, 肉体的に厳しくない労働強度で有害物質に暴露される場合, 当該有害物質の平均暴露濃度がこの数値以下であれば, ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響が見られないと判断される濃度である. 許容濃度は OSHA (米国安全衛生局) が PEL (Permissible exposure limits) として JSOH (日本産業衛生学会) が勧告値として示している[13,14,15]. 表 1.1 に許容濃度をまとめて示す.

表 1.1 許容濃度

	OSHA-PEL <sup>*1)</sup>	JSOH <sup>*2)3)</sup>
Toluene	200 ppm	50 ppm
Octane	300 ppm	300 ppm
Ethanol	1000 ppm	-

\*1) [13] 米国安全衛生局, ” Chemical Sampling Information” , <https://www.osha.gov/>

\*2) [14] 日本産業衛生学会日許容濃度委員会, 「許容濃度等の勧告 (2014)」, 産業衛生学雑誌 56 (2014), pp.162-188.

\*3) [15] 管理濃度等検討会, 「作業環境測定対象物質の管理濃度・許容濃度等一覧」, 平成 20 年 8 月 8 日.

## 1.1.2 工場における VOC モニタリング

工場の作業環境の安全衛生管理は正しく行われ, 作業員の安全が守られるべきである. 一方で, 近年は工場における節電が求められている. 工場の設備におけるポンプ・ファンの消費電力割合は大きく, 表 1.2 に示す経済産業省の 2014 夏の節電メニューでは, ポンプ・ファンの運転方法の見直しが工場の設備における節電対策の中で節電効果がもっとも高いと試算されている[16]. しかし, VOC を用いる作業環境下においてはポンプ・ファンの排気量を一律で低減しては作業員の安全を保証できない. そこで, 作業員の安全の保証と消費電力の低減を両立するために, VOC センサを用いて工場の作業環境の VOC 濃度をモニタリングし, VOC 濃度に見合った排気を行う対応が考えられる.

VOC センサを用いた工場の環境モニタリングのイメージを図 1-1 に示す. VOC センサは工場の作業環境に設置し, ポンプ・ファンを用いた排気システムと接続している. VOC センサは作業環境の VOC 濃度を常時モニタリングし, VOC 濃度に応じてポンプ・ファンの流量を制御する. 図 1-2 に VOC センサを用いた排気システム制御による工場の節電イメージを示す. 現在の排気システムは常時一定の流量を排気している. 一方, VOC センサを用いれば VOC センサの出力に対応した排気流量の制御を行うことが可能となる. よって, VOC センサを用いれば常時一定の流量の排気を行う必要がなくなり排気量が低減されるため, 排気システムの消費電力が低減される. さらに, 例えば, 事故等により VOC が想定値よりも多く放散されてしまった状態においてはその状況を把握することが可能となる. VOC センサを用いた排気システム制御は工場の節電だけではなく, 作業員の安全に果たす役割も大きい.

工場の消費電力の低減と作業員の安全の保証を両立するために, VOC センサを用いた工場の環境モニタリングは有効な対策である. 現在, 環境モニタリングに関わる研究が進んでおり, 電流・磁界センサを用いた工場や店舗の連続的な電力量モニタリングが行われている[17,18]. しかし, 工場の VOC 濃度の連続的なモニタリングは行われていない. その理由と

して、工場の作業環境モニタリングに適した小型・低消費電力の VOC センサが市販されていないことが挙げられる。工場の作業環境はセンサを取り付けるスペースが限られており、サイズの大きい VOC センサを常時設置することはできない。また、消費電力の低減のためのセンサが大きな電力を消費しては工場の節電にならない。そこで、小型・低消費電力の VOC センサの開発が必要とされている。

表 1.2 節電メニューと節電効果 [16]

生産設備の節電メニュー		機械・設備毎の 節電効果
<ul style="list-style-type: none"> <li>不要又は待機状態にある電気設備の電源オフ及びモーター等の回転機の空転防止を徹底する。</li> <li>電気炉、電気加熱装置の断熱を強化する。 (節電効果：保温施工の実施例)</li> </ul>		-
		7%
ユーティリティ設備の節電メニュー		
<ul style="list-style-type: none"> <li>使用側の圧力を見直すことによりコンプレッサの供給圧力を低減する。 (節電効果：単機における0.1MPa低減時)</li> </ul>		8%
<ul style="list-style-type: none"> <li>コンプレッサの吸気温度を低減する[設置場所の室温と外気温を見合いする]。 (節電効果：単機における吸気温度10℃低減時)</li> </ul>		2%
<ul style="list-style-type: none"> <li>負荷に応じてコンプレッサ・ポンプ・ファンの台数制御を行う。 (節電効果：コンプレッサ5台システムでピーク負荷60～80%の場合)</li> </ul>		9%
<ul style="list-style-type: none"> <li>インバータ機能を持つポンプ・ファンの運転方法を見直す。 (節電効果：弁の開閉状態の確認・調整によりインバータ機能を活用し全圧が80%となった場合)</li> </ul>		15%
<ul style="list-style-type: none"> <li>冷凍機の冷水出口温度を高めめに設定し、ターボ冷凍機・ヒートポンプ等の動力を削減する。 (節電効果：利用側の状況を確認しながら7℃→9℃へ変更した場合)</li> </ul>		8%

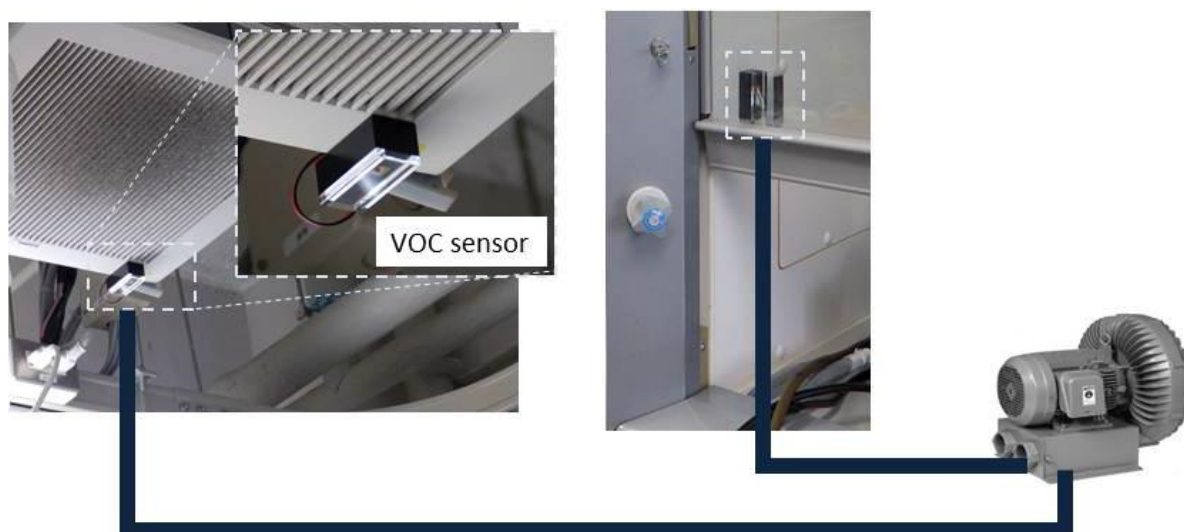


図 1-1 VOC センサを用いた工場環境モニタリングのイメージ

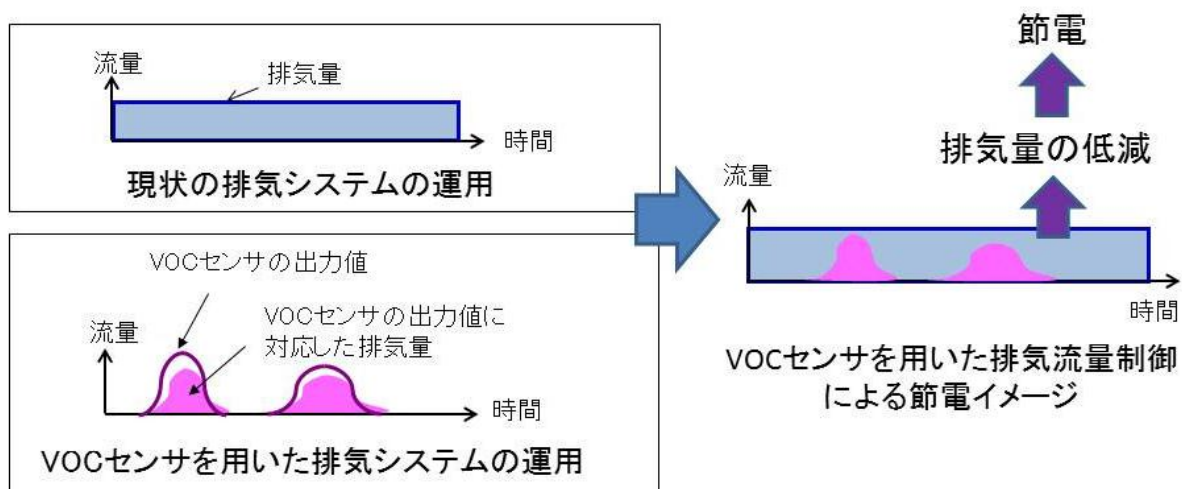


図 1-2 VOC センサを用いた排気流量制御による節電イメージ

## 1.2 VOC のセンシング方法

VOC 種の特定，VOC 濃度の測定はキャニスター若しくは捕集管により採取した試料をガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法が採用されている[19]．一方で，VOC を使用する設備における工程管理や VOC 等排出削減の自主的取組みを目的とした持ち運び可能な大きさのハンディタイプの VOC センサの開発が進んでいる．現在，研究・開発が進められているハンディタイプの VOC センサの VOC 検出原理を図 1-3 に示す．

イオン化式センサ（図 1-3(a)）は，紫外光・水素炎によりイオン化した VOC の電荷量を VOC 濃度に換算する原理の VOC センサであり，VOC のイオン化光源もしくは水素ボンベと検出器が必須の構成要素である[20,21,22]．干渉増幅反射式センサ（図 1-3(b)）は，VOC の吸収による高分子膜の膜厚・屈折率の変化量を光の反射と干渉により検出して VOC 濃度に換算する原理の VOC センサであり，光源と検出器が必須の構成要素である[23,24,25]．イオン化式センサと干渉増幅反射式センサは構成要素が複数あるため小型化に向いていない．半導体式センサは 2 つの方式が研究・開発されている．一つは金属酸化物半導体を用いた熱抵抗式センサ（図 1-3(c)），一つは半導体プロセスで作製した振動子を用いた共振式センサ（図 1-3(d)）である．熱抵抗式センサは，VOC の燃焼による金属酸化物半導体の抵抗の変化を VOC 濃度に換算する原理の VOC センサであり，金属酸化物半導体表面に酸素を補足した状態にするための熱負荷が必須である [26,27,28,29,30]．熱を利用する原理のセンサは一般的に消費電力が高くなるという特徴がある．共振式センサは，感応膜の VOC 吸着による振動子の共振周波数の変化を VOC 濃度に換算する原理の VOC センサであり，熱源が必要ない．よって，工場の環境モニタリングに用いる小型・低消費電力の VOC センサとしては共振式センサが最適であると考えられる．

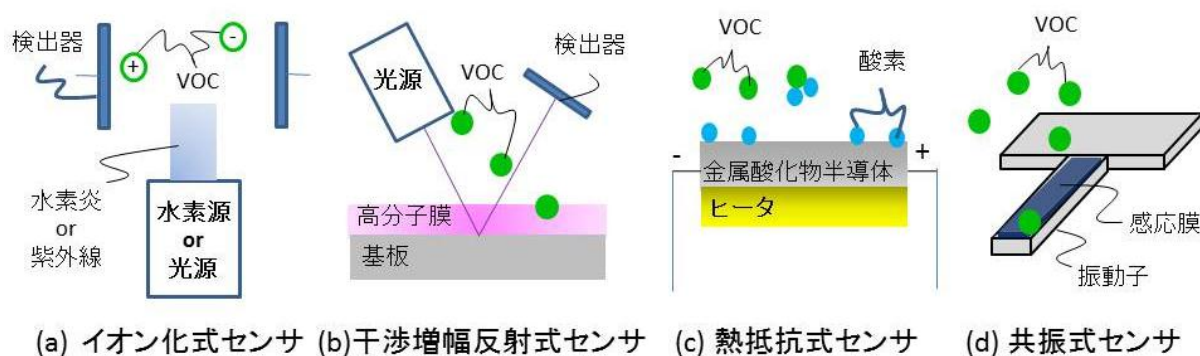


図 1-3 VOC センサの VOC 検出原理



## 1.3 共振式センサの動特性

共振式 VOC センサは振動子の共振周波数の変化により質量としての VOC を検出する共振式センサである。共振式 VOC センサの開発，特に振動子の設計のため，振動子の動特性を検証する[31]。まず，共振式センサの振動子の性能の指標とされている共振周波数， $Q$  値を振動理論を用いて説明する。さらに， $Q$  値を評価する手段について述べる。最後に，質量検出性能の高い共振式センサを開発するための振動子の設計思想について述べる。

### 1.3.1 共振周波数

共振周波数の概念を理解するため，1 自由度不減衰振動系の力学モデルの振動理論について述べる。振動の基本は図 1-4 に示すような 1 自由度不減衰振動系で説明できる。自由度とは系の状態を決定するために必要な変数の数である。1 自由度不減衰振動系の動特性は質量  $m$  と剛性  $k$  で決定される。質量は単位加速度に対する抵抗力の大きさを表され，慣性力として振動子が状態の変化に抵抗する。剛性は変形を伴う変位に対する抵抗力で表され，復元力として単位量の変化に抵抗する。外部から何の作用もない状態における力学モデルにおいては 2 種類の力以外は存在しないため力がつりあっているため，その状態は下記運動方程式で表される。

$$m\ddot{x}(t) + kx(t) = 0 \quad (1-1)$$

式(1-1)を満足する関数は振動数  $\Omega$  で振動する下記周期関数で表される。

$$x(t) = X_1 e^{j\Omega t} + X_2 2e^{-j\Omega t} \quad (1-2)$$

$X_1$  と  $X_2$  は未定数である。変位である  $x(t)$  を時間  $t$  で微分すると

$$\dot{x}(t) = j\Omega(X_1 e^{j\Omega t} - X_2 2e^{-j\Omega t}) \quad (1-3)$$

$$\ddot{x}(t) = (j\Omega)^2(X_1 e^{j\Omega t} + X_2 2e^{-j\Omega t}) = -\Omega^2 x(t) \quad (1-4)$$

式(1-4)を式(1-1)に代入すると

$$(-\Omega^2 m + k)x(t) = 0 \quad (1-5)$$

任意の時刻  $t$  で式(1-5)が成立するためには

$$-\Omega^2 m + k = 0 \quad \text{または, } x(t) = 0 \quad (1-6)$$

$x(t)=0$  は系が常に静止していることを表す．系が時間と共に振動するためには式(1-6)の左方の式が成立しなければならない．よって,

$$\Omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1-7)$$

式(1-7)は振動中に常に力がつりあうための条件であり， $\Omega$  を不減衰角振動数という．また，円を一周する角度は  $2\pi(\text{rad})$  であるから， $\Omega$  を  $2\pi$  で割ると 1 秒間に何周繰り返すかという量になり，下記の式(1-8)で表される．

$$f_n = \frac{\Omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1-8)$$

$f_n(\text{Hz})$  を不減衰固有振動数という．式(1-8)は，自由振動の下では，図 1-4 に示す系は必ずこの固有振動数で周期運動をし，その振動数は系の質量と剛性で決定されることを意味する．固有振動数は，力のつりあいを保ちながら自由振動できる振動数である．

実際に系が振動するためには外力による加振力  $f(t)$  が作用している．加振力が作用する 1 自由度不減衰系の力学モデルを図 1-5 に示す．系に存在する力は慣性力，復元力，加振力であり，これらは常につりあっている．振幅  $F$ ，角振動数  $\omega$  で振動する加振力  $f(t)$  を想定すると，その状態は下記運動方程式で表される．

$$m\ddot{x}(t) + kx(t) = Fe^{j\omega t} \quad (1-9)$$

系も加振力と同じ振動数で応答すると想定して式(1-9)の解の形を式(1-10)と仮定する． $X$  は変位応答の振幅かつ複素数である．

$$x(t) = Xe^{j\omega t} \quad (1-10)$$

式(1-10)を微分すると

$$\dot{x}(t) = j\omega Xe^{j\omega t} \quad (1-11)$$

$$\ddot{x}(t) = -\omega^2 Xe^{j\omega t} \quad (1-12)$$

式(1-11)と式(1-12)を式(1-9)に代入する．

$$(-\omega^2 m + k)Xe^{j\omega t} = Fe^{j\omega t} \quad (1-13)$$

式(1-13)を  $X$  について解くと

$$X = \frac{F}{(-\omega^2 m + k)} \quad (1-14)$$

整理して式(1-7)を代入すると

$$X = \frac{\frac{F}{m}}{(\Omega^2 - \omega^2)} \quad (1-15)$$

さらに変形すると

$$X = \frac{\frac{F}{m} \times \frac{m}{k}}{(1 - \frac{\omega^2}{\Omega^2})} = \frac{\frac{F}{k}}{(1 - \frac{\omega^2}{\Omega^2})} \quad (1-16)$$

ここで、加振力振幅  $F$  を加えたときの変位振幅を  $X_{st} = F/k$ 、さらに、 $\beta = \omega/\Omega$  とおき、振幅  $X$  を大きさで表現すると、

$$\frac{|X|}{X_{st}} = \frac{1}{(1 - \beta^2)} \quad \left( \beta = \frac{\omega}{\Omega} \right) \quad (1-17)$$

式(1-17)に示す 1 自由度不減衰振動の振幅を図 1-6 に示す。加振力が作用する 1 自由度不減衰系では加振の開始と共に、強制振動と自由振動が同時に発生する。強制振動は加振源と振動系の間のエネルギーのやり取りであり、エネルギーの注入と押し戻しの繰り返しである。一方、自由振動は振動系の内部でのエネルギーのやり取りであり、系はこれに対しては抵抗しない。両者の周波数が異なるときには両振動は別物として互いに無関係に推移するが、振動数が同じ ( $\omega = \Omega$ ) になると系は両方の振動の区別がつかなくなり、系は強制振動に対しても抵抗を示さず、加振源が系に注入するエネルギーを全て受け入れるようになる。この現象を共振といい、そのときの振動数が共振周波数である。

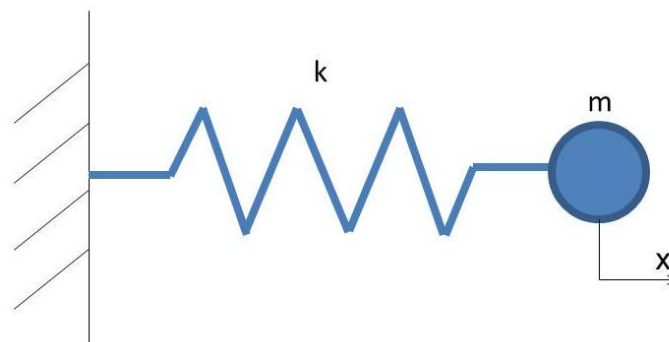


図 1-4 1 自由度不減衰振動系の力学モデル

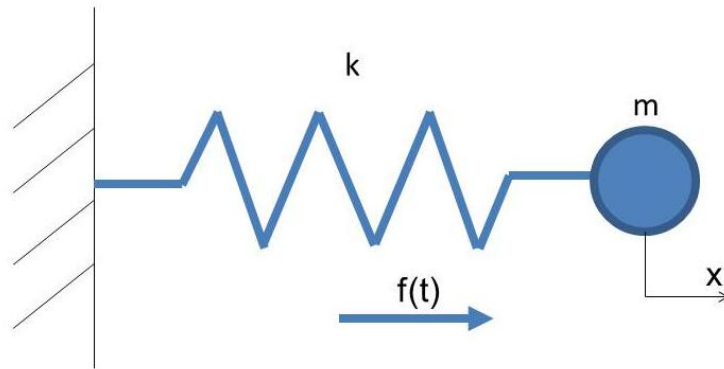


図 1-5 加振力が作用する 1 自由度不減衰系の力学モデル

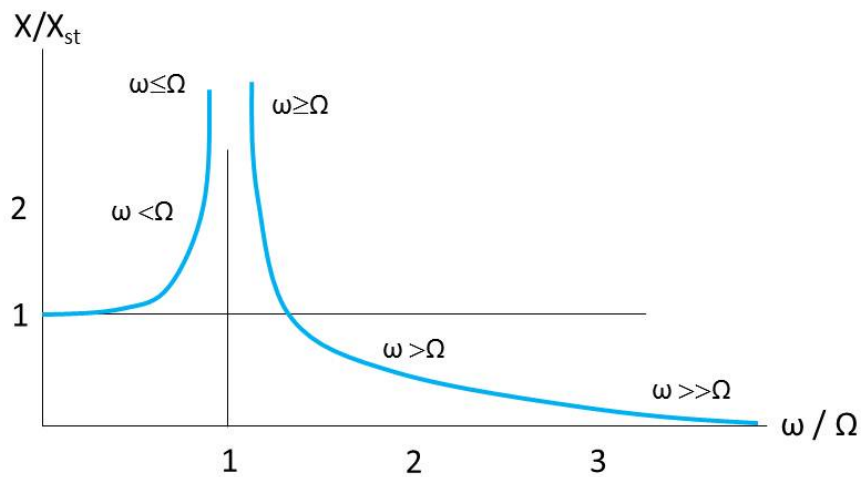


図 1-6 1 自由度不減衰振動の振幅

### 1.3.2 Q 値

Q 値の概念を理解するため、1 自由度減衰振動系の力学モデルの振動理論について述べる。1 自由度減衰振動系の力学モデルを図 1-7 に示す。1.3.2 では振動の基本を説明するため質量と剛性が作用する系を用いたが、振動子の動特性は質量  $m$ 、剛性  $k$ 、粘性  $c$  により決定する。粘性は単位速度に対する抵抗力で表され、粘性抵抗力として位置の変化つまり速度に抵抗する。図 1-7 の力学モデルにおいては、力がつりあっているため、その状態は下記運動方程式で表される。

$$m\ddot{x}(t) + c\dot{x}(t) + kx(t) = Fe^{j\omega t} \quad (1-18)$$

式(1-18)の解の形を式(1-10)と仮定し、式(1-11)と式(1-12)を式(1-18)に代入する.

$$(-\omega^2 m + j\omega c + k)Xe^{j\omega t} = Fe^{j\omega t} \quad (1-19)$$

式(1-19)の両辺を  $ke^{j\omega t}$  で割ると

$$(-\omega^2 \frac{m}{k} + j\omega \frac{c}{k} + 1)X = \frac{F}{k} \quad (1-20)$$

ここで、式(1-21), 式(1-22)で定義される臨界減衰係数  $c_c$  と減衰比  $\zeta$  を導入する.

$$c_c = 2\sqrt{mk} = 2m\sqrt{\frac{k}{m}} = 2m\Omega \quad (1-21)$$

$$\zeta = \frac{c}{c_c} \quad (1-22)$$

式(1-7), 式(1-21), 式(1-22)より

$$\frac{m}{k} = \frac{1}{\Omega^2}, \quad \frac{c}{k} = \frac{2c}{2\sqrt{mk}} \sqrt{\frac{m}{k}} = 2 \frac{c}{c_c} \frac{1}{\Omega} = 2\zeta \frac{1}{\Omega} \quad (1-23)$$

式(1-23)を式(1-20)に代入すると

$$\left\{ -\left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 + 2j\zeta \frac{\omega}{\Omega} + 1 \right\} X = \frac{F}{k} \quad (1-24)$$

加振力振幅  $F$  を加えたときの変位振幅を  $X_{st} = F/k$ , さらに,  $\beta = \omega/\Omega$  において変形すると

$$\frac{X}{X_{st}} = \frac{1}{1 - \beta^2 + 2j\zeta\beta} \quad (1-25)$$

式(1-25)の分母が実数になるように変形する.

$$\frac{X}{X_{st}} = \frac{1 - \beta^2 - 2j\zeta\beta}{(1 - \beta^2 + 2j\zeta\beta)(1 - \beta^2 - 2j\zeta\beta)} = \frac{1 - \beta^2 - 2j\zeta\beta}{(1 - \beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2} \quad (1-26)$$

式(1-26)を実部と虚部に分けて

$$X = X_R + jX_I \quad (1-27)$$

ここで、式(1-26)と式(1-27)より

$$\frac{X_R}{X_{st}} = \frac{1 - \beta^2}{(1 - \beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2}, \quad \frac{X_I}{X_{st}} = \frac{-2\zeta\beta}{(1 - \beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2} \quad (1-28)$$

$X$  は変位応答の振幅かつ複素数であるから

$$\frac{|X|}{X_{st}} = \sqrt{\left(\frac{X_R}{X_{st}}\right)^2 + \left(\frac{X_I}{X_{st}}\right)^2} = \sqrt{\frac{(1-\beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2}{\{(1-\beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2\}^2}} = \frac{1}{\sqrt{(1-\beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2}} \quad (1-29)$$

式(1-29)で表現される応答の変位振幅の極値を求めるため、独立変数  $\beta$  で微分すると

$$\frac{\partial \left( \frac{|X|}{X_{st}} \right)}{\partial \beta} = 2\beta \left\{ (1-\beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} (1-\beta^2 - 2\zeta^2) \quad (1-30)$$

式(1-30)を零にする  $\beta$  は、

$$\beta = \sqrt{1-2\zeta^2} \quad (1-31)$$

となる。式(1-30)が零となるとき、式(1-29)が極値をとる。式(1-31)を式(1-29)に代入すると

$$\left( \frac{|X|}{X_{st}} \right)_{\max} = \frac{1}{2\zeta\sqrt{1-\zeta^2}} \quad (1-32)$$

$\zeta$  が小さい場合には

$$\left( \frac{|X|}{X_{st}} \right)_{\max} \approx \frac{1}{2\zeta} = Q \quad (1-33)$$

共振ピークの大きさと静負荷時の応答の大きさの比として定義されている式(1-33)を  $Q$  値という。 $Q$  値は振動の状態を示す無次元数である。 $Q$  値が高いほど系に蓄えられるエネルギーが大きく、系から散逸するエネルギーが少ない。 $Q$  値は共振式センサにおける振動子の有するエネルギーの指標であり、 $Q$  値が大きいほど振動が安定であるといえる。

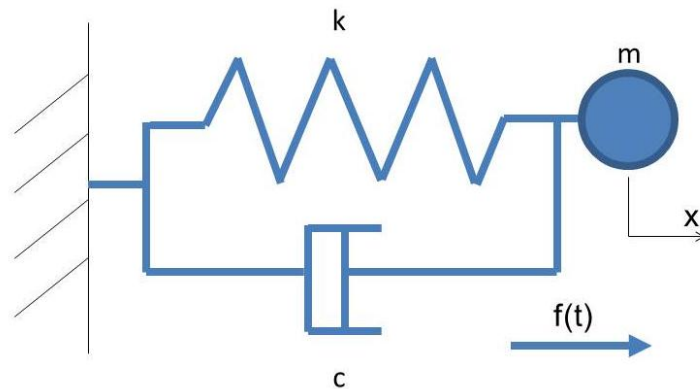


図 1-7 加振力が作用する 1 自由度減衰振動系の力学モデル

### 1.3.3 周波数応答を用いた Q 値の導出

式(1-33)より明らかなように Q 値は減衰比を用いて導出することが可能である。しかし、減衰は、粘性流体、材料損失、摩擦など多様な要因が絡み合っているため、定式化することが困難である。そこで、周波数応答を用いた半値幅法により Q 値を導出する方法がある。半値幅法では Q 値は周波数応答のピークの周波数  $f_r$  とピークの出力の半値 (-3dB) のバンド幅  $\Delta f_{-3dB}$  より、下記の式(1-34)で算出する。

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{-3dB}} \quad (1-34)$$

以下に式(1-34)が式(1-33)と同意であることを示す。系が周波数によって変化する入力（加振力）をうけ、それに応じる信号を出力（応答）するとき入力と出力の比を周波数応答関数といい出力が変位、入力が力の場合の比をコンプライアンス  $G(\omega)$  という。式(1-25)に  $X_{st}=F/k$  を代入するとコンプライアンス  $G(\omega)$  は式(1-35)になる、

$$G(\omega) = \frac{X(\omega)}{F} = \frac{1/k}{1 - \beta^2 + 2j\zeta\beta} \quad \left( \beta = \frac{\omega}{\Omega} \right) \quad (1-35)$$

式(1-35)を実数と虚部に分けて表現すれば

$$G(\omega) = G_R(\omega) + jG_I(\omega) \quad (1-36)$$

ここで、式(1-35)と式(1-36)より

$$G_R(\omega) = \frac{(1 - \beta^2)/k}{(1 - \beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2}, \quad G_I(\omega) = \frac{-2\zeta\beta/k}{(1 - \beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2} \quad (1-37)$$

$G(\omega)$  は複素数であるから

$$|G| = \frac{1/k}{\sqrt{(1 - \beta^2)^2 + (2\zeta\beta)^2}} \quad (1-38)$$

図 1-8 に式(1-38)で表されるコンプライアンス曲線を示す。この図を用いて、その頂点の角振動数  $\omega_f$  と大きさ  $|G|_{\max}$  を読み取る。また、大きさ  $|G|$  が  $|G|_{\max}$  の -3dB（エネルギーが半分）となる 2 点間の角振動数幅  $\Delta\omega$  を読み取る。ここで、角振動数  $\omega_f$  は変位が最大となる角振動数であり、式(1-39)より下記で表される。

$$\omega_f = \Omega \sqrt{1 - 2\zeta^2} \quad (1-39)$$

ここで、減衰比  $\zeta$  があまり大きくないとき  $\omega_f \approx \Omega$  と近時できる。さらに共振ピークを左右対

称とすると大きさ $|G|$ が $|G|_{\max}$ の-3dB（エネルギーが半分）となる2点の角振動数は $\Omega \pm \Delta\omega/2$ になる。したがって、 $\Delta\beta = \Delta\omega/\Omega$ とおけば、

$$\beta^2 = \left( \frac{\Omega \pm \frac{\Delta\omega}{2}}{\Omega} \right)^2 = \left( 1 \pm \frac{\Delta\beta}{2} \right)^2 = 1 \pm \Delta\beta + \frac{\Delta\beta^2}{4} \cong 1 \pm \Delta\beta \quad (1-40)$$

式(1-40)を式(1-38)に代入して逆数をとれば

$$\frac{1}{|G|} = \frac{\sqrt{2}}{|G|_{\max}} = k \sqrt{(\mp \Delta\beta)^2 + 4\zeta^2(1 \pm \Delta\beta)} \cong k \sqrt{\Delta\beta^2 + 4\zeta^2} \quad (1-41)$$

ただし、 $\zeta$ も $\Delta\beta$ も小さいので $\zeta^2 \Delta\beta \cong 0$ としている。

一方、 $\beta \cong 1$ のときにコンプライアンスは最大値 $|G|_{\max}$ になるから式(1-38)より

$$|G|_{\max} \cong \frac{1}{2k\zeta} \quad (1-42)$$

式(1-42)を式(1-41)に代入すると

$$2\sqrt{2}k\zeta = k\sqrt{\Delta\beta^2 + 4\zeta^2} \quad (1-43)$$

したがって

$$\zeta = \frac{\Delta\beta}{2} = \frac{\Delta\omega}{2\Omega} \quad (1-44)$$

ここで、 $\Delta f_{-3dB} = \Delta\omega/2\pi$ であるから

$$\Delta f_{-3dB} = \frac{2\Omega\zeta}{2\pi} = 2f_r\zeta \quad (1-45)$$

式(1-45)を変形すると

$$\frac{f_r}{\Delta f_{-3dB}} = \frac{1}{2\zeta} \quad (1-46)$$

式(1-33)、式(1-46)より、

$$\frac{f_r}{\Delta f_{-3dB}} = \frac{1}{2\zeta} = Q \quad (1-47)$$

よって、 $Q$ 値は周波数応答のピークの周波数 $f_r$ とピークの出力の半値（-3dB）のバンド幅 $\Delta f_{-3dB}$ を測定することにより導出することができる。



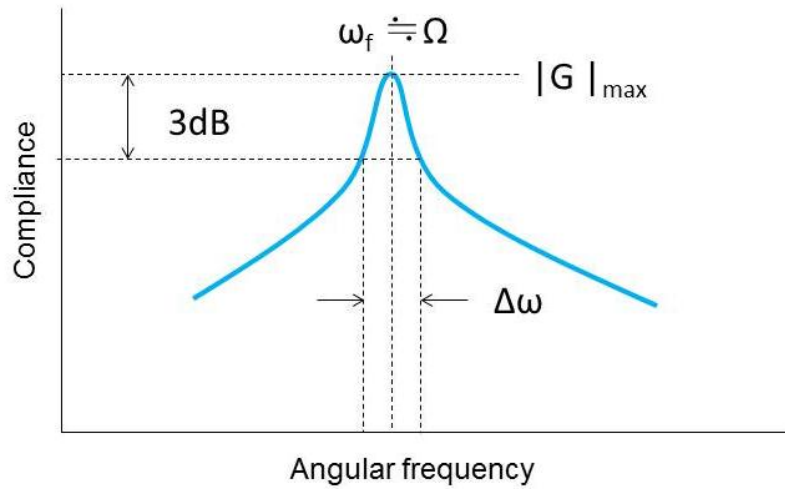


図 1-8 コンプライアンス曲線

#### 1.3.4 共振式センサの振動子の設計思想

共振式 VOC センサは質量を検出するための共振式センサである。共振式 VOC センサの振動子は外部振動部材により共振周波数で発振させられ、質量としての VOC が吸着することによる振動子の共振周波数の変化を検出する。ここまで、共振式センサの性能の指標とされている共振周波数、 $Q$  値を振動理論を用いて説明してきた。式(1-8)から明らかなように共振式 VOC センサの振動子の質量が小さい方が、つまり振動子の共振周波数が高い方が VOC の吸着量の変化に対して感度が高いセンサであることが分かる。また、 $Q$  値は共振式センサにおける振動子の有するエネルギーの指標であり、 $Q$  値が高いほど振動が安定であるといえる。振動が安定していることは質量検出の分解能が高く、より小さな質量を検出可能であることを示す。 $Q$  値が振動のエネルギーを表わす指標であることに着目し、質量検出性能の高い共振式センサを開発するための振動子の設計思想について述べる。

運動方程式 (1-1)を変位で積分すると

$$\int m \ddot{x} dx + \int k x dx = E \quad (1-48)$$

式(1-48)の左辺第 1 項は質量が有する運動エネルギー、左辺第 2 項はばねが有するひずみエネルギーである。右辺の  $E$  は定数であり、外部から系に流入し、振動の発生源となったエネルギーの大きさである。式(1-48)に下記の式(1-49)の関係を代入すれば

$$dx = \frac{dx}{dt} dt = \dot{x} dt \quad (1-49)$$

$$m \int \ddot{x} \dot{x} dt + k \int x \dot{x} dt = E \quad (1-50)$$

式(1-50)の積分を実行すれば

$$m \frac{\dot{x}^2}{2} + k \frac{x^2}{2} = E \quad (1-51)$$

式(1-51)を変形して

$$m \frac{\dot{x}^2}{2} = E - k \frac{x^2}{2} \quad (1-52)$$

左辺は正または零であるから

$$E \geq k \frac{x^2}{2} \quad (1-53)$$

変位  $x$  の最大値と最小値は

$$\pm(x_{\max}) = \pm \sqrt{\frac{2E}{k}} = \pm x_0 \quad (1-54)$$

$x_0$  を振幅という．速度は  $x=0$  のとき，最大値と最小値をとるため

$$\pm(\dot{x}_{\max}) = \pm \sqrt{\frac{2E}{m}} = \pm \sqrt{\frac{k}{m}} \sqrt{\frac{2E}{k}} = \pm \Omega x_0 \quad (1-55)$$

式(1-51)，式(1-54)，式(1-55)より

$$\left( \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \right)_{\max} = \frac{1}{2} m^2 \Omega x_0^2 = \left( \frac{1}{2} k x^2 \right)_{\max} = \frac{1}{2} k x_0^2 = E \quad (1-56)$$

式(1-56)より固有角振動数はエネルギー保存の法則を満たしながら質量とばねがエネルギーやり取りする振動数であることを示している．質量が有する運動エネルギーは固有角振動数に依存し，固有角振動数が高い方が共振周波数において系の有するエネルギーが大きい．系の有するエネルギーが大きいということは  $Q$  値が高いことを意味している．よって，固有振動数，つまり共振周波数が高い振動子を設計することにより，VOC の吸着量の変化に対して感度が良く，且つ振動が安定したセンサを実現できる可能性がある．

固有振動数の高い振動子とするためには，式(1-8)から明らかなように剛性が高く，質量の高い物質を用いて振動子を作製する手段と高次の固有振動数を用いる手段がある．これまで，振動の基本を理解するために系内にある一つの状態を指定すれば系全体の状態が確定する 1 自由度系の力学モデルを用いてきた．実際の構造物は多自由度系として表現される．まず，2 自由度の系を例に挙げ，固有角振動数を説明する．

2 自由度不減衰振動系の力学モデルを図 1-9 に示す．図 1-9 の力学モデルにおいては，力が

つりあっているので，その状態は下記運動方程式で表される．

$$\begin{cases} -m_a\ddot{x}_a - k_a x_a - k_b(x_a - x_b) = 0 \\ -m_b\ddot{x}_b - k_b(x_b - x_a) = 0 \end{cases} \quad (1-57)$$

式(1-57)を行列とベクトルで表せば

$$\begin{bmatrix} m_a & 0 \\ 0 & m_b \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \ddot{x}_a \\ \ddot{x}_b \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} k_a + k_b & -k_b \\ -k_b & k_b \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_a \\ x_b \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (1-58)$$

複素指数を仮定して

$$x_a = X_a e^{j\Omega t}, \quad x_b = X_b e^{j\Omega t} \quad (1-59)$$

$X_a, X_b$  は振幅であり時刻  $t$  に無関係な定数である．式(1-59)を  $t$  で微分して

$$\ddot{x}_a = -\Omega^2 X_a e^{j\Omega t}, \quad \ddot{x}_b = -\Omega^2 X_b e^{j\Omega t} \quad (1-60)$$

式(1-60)と式(1-59)をまとめてベクトルの形に書くと

$$\begin{Bmatrix} \ddot{x}_a \\ \ddot{x}_b \end{Bmatrix} = -\Omega^2 \begin{Bmatrix} X_a \\ X_b \end{Bmatrix} e^{j\Omega t}, \quad \begin{Bmatrix} x_a \\ x_b \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} X_a \\ X_b \end{Bmatrix} e^{j\Omega t} \quad (1-61)$$

式(1-61)を式(1-58)に代入して両辺を  $e^{j\Omega t}$  で割れば

$$\left( -\Omega^2 \begin{bmatrix} m_a & 0 \\ 0 & m_b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k_a + k_b & -k_b \\ -k_b & k_b \end{bmatrix} \right) \begin{Bmatrix} X_a \\ X_b \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (1-62)$$

式(1-62)を変形すれば

$$\begin{bmatrix} -\Omega^2 m_a + k_a + k_b & -k_b \\ -k_b & -\Omega^2 m_b + k_b \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} X_a \\ X_b \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (1-63)$$

式(1-63)が静止状態  $X_a = X_b = 0$  以外の解を有するためには

$$\begin{bmatrix} -\Omega^2 m_a + k_a + k_b & -k_b \\ -k_b & -\Omega^2 m_b + k_b \end{bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (1-64)$$

式(1-64)を変形すると

$$(-\Omega^2 m_a + k_a + k_b)(-\Omega^2 m_b + k_b) - k_b^2 = 0 \quad (1-65)$$

$\Omega^2 = 1/p$  において展開して整理すると

$$k_a k_b p^2 - (m_a k_b + m_b k_a + m_b k_b) p + m_a n_b = 0 \quad (1-66)$$

$p$  に関する 2 次方程式を解くと

$$p = \frac{(m_a k_b + m_b k_a + m_b k_b) \pm \sqrt{(m_a k_b + m_b k_a + m_b k_b)^2 - 4 k_a k_b m_a m_b}}{2 k_a k_b} \quad (1-67)$$

ここで,  $m_a k_a + m_b k_b + m_b k_b = g$ ,  $k_a k_b = d$ ,  $m_a m_b = h$  と置くと,

$$p = \frac{g \pm \sqrt{g^2 - 4dh}}{2d} \quad (1-68)$$

質量と剛性は正の物理であるから必ず正であるから

$$g^2 - 4dh = (m_a k_b + m_b k_a + m_b k_b)^2 - 4 k_a k_b m_a m_b = (m_a k_b - m_b k_a - m_b k_b)^2 + 4 m_a m_b k_b^2 > 0 \quad (1-69)$$

さらに, 明らかに

$$g > \sqrt{g^2 - 4dh} \quad (1-70)$$

よって, 式(1-68)に示す 2 通りの  $p$  はいずれも正になる. これを大きいほうから  $p_1$ ,  $p_2$  と書く

$$\Omega_1 = \sqrt{\frac{1}{p_1}}, \quad \Omega_2 = \sqrt{\frac{1}{p_2}} \quad (1-71)$$

2 自由度の系を解析的に解いた結果,  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  のように 2 つの固有の角振動数が得られた. これらを固有角振動数という. 固有角振動数を  $2\pi$  で割ると

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{p_1}}, \quad f_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{p_2}} \quad (1-72)$$

となる.  $f_1$ ,  $f_2$  を固有振動数という. また, 固有振動数では質量と剛性で決まる特定の振動の形をとる. これらを固有モード (振動モード) という.

さらに, 粘性と加振力を考慮した  $N$  自由度の力学モデルに拡張する. 加振力の加わる  $N$  自由度の減衰振動系の力学モデルを一般化した形で図 1-10 に示す. 図 1-10 の力学モデルの状態を式(1-58)のように表すと

$$[M]\{\ddot{x}\} + [C]\{\dot{x}\} + [K]\{x\} = \{f\} \quad (1-73)$$

$[M]$ ,  $[C]$ ,  $[K]$  はそれぞれ各要素が質量, 剛性, 粘性の  $N$  行  $N$  列の正方行列である.  $\{f\}$  は各

自由度に作用する外力を縦に並べた列ベクトルである． $N$  自由度では振動モードは  $N$  通り存在する．また， $N$  通りの振動モードではそれぞれの固有振動数で共振する．振動モードの次数を  $i$  ( $1 \sim N$ ) とおき，加振力の加わる  $N$  自由度の減衰振動系の周波数応答を図 1-11 に示す． $N$  自由度の周波数応答は  $1 \sim N$  次の各応答を重ね合わせたような応答になる．図 1-11 に示すように高次の振動モードを用いれば同一の連続体をより高い共振周波数を有する振動子として使用することが可能であることが分かる．

以上より，VOC の吸着量の変化に対して感度が高く質量検出性能の高い共振式センサを開発するためには振動子の高次の振動モードを用いる設計思想が有効であると考えられる．しかし，一般的に，振動子に蓄えられるエネルギーは振動モードに依存し，エネルギーの損失は粘性流体，材料内部損失に依存する．よって，共振式センサの振動子を開発するためには，実際に振動子を作製して振動特性を評価し，その特性をフィードバックした設計を行うという一連の取り組みが必要となる．

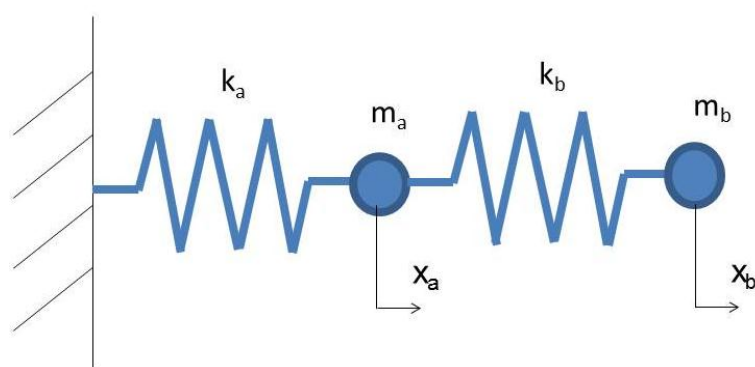


図 1-9 2 自由度不減衰振動系の力学モデル

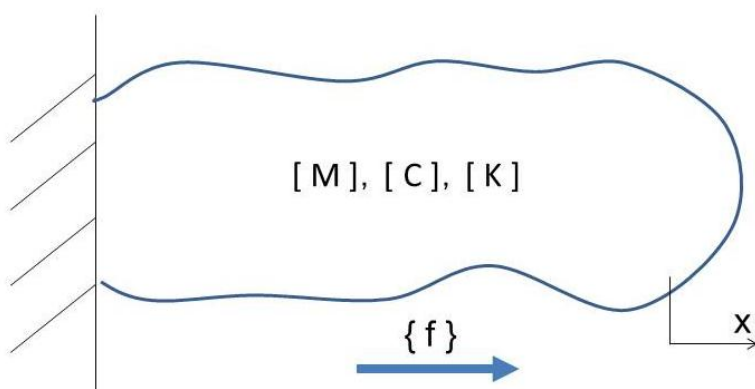


図 1-10 加振力が作用する  $N$  自由度減衰振動系を一般化した力学モデル

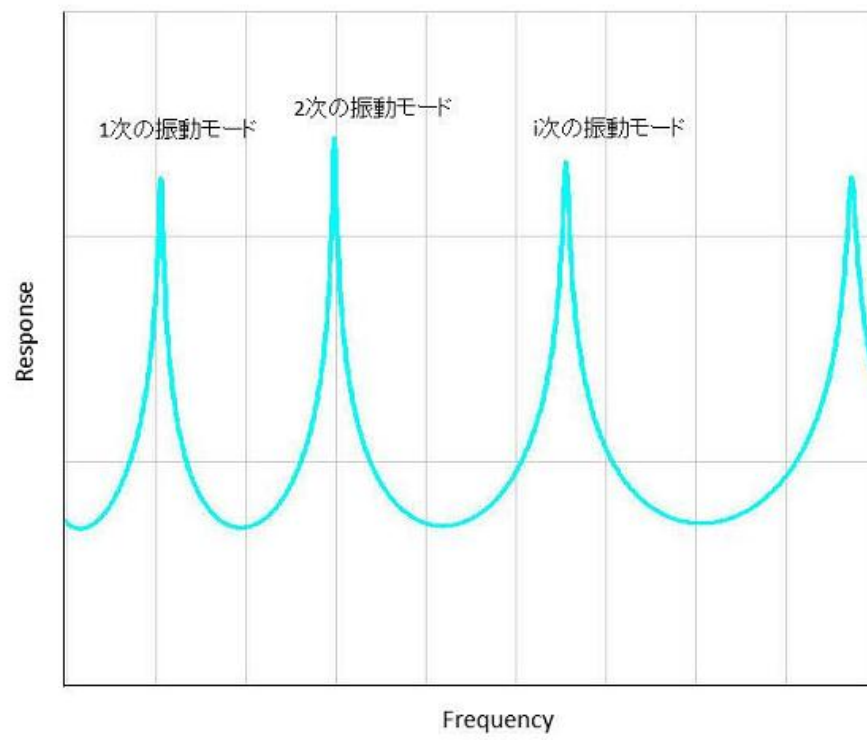


図 1-11 加振力が作用する  $N$  自由度減衰振動系の周波数応答

### 1.4 共振式 VOC センサの研究・開発状況

#### 1.4.1 共振式 VOC センサの振動子の研究・開発状況

共振式センサを半導体式と分類したように、現在までに研究・開発が進められてきた共振式 VOC センサは振動子として半導体プロセスで作製したシリコン系材料のカンチレバーが用いられている。その要因として、シリコン系材料で作製したカンチレバーは高い  $Q$  値を有していることが挙げられる[32,33]。シリコン系カンチレバーの振動特性の評価に関する研究は広く行われており、振動特性と形状、寸法、振動モードの関係が明らかになっている。Blom らはシリコンカンチレバーの  $Q$  値に関する研究により、シリコンカンチレバーの  $Q$  値が空気の粘性に支配されている可能性を示している[32]。Ikehara らは大気中におけるシリコンカンチレバーの振動モードと共振周波数・ $Q$  値の関係をレーザードップラ振動計で測定し、シリコンカンチレバーの共振周波数と  $Q$  値は振動モードが高次になるに従い高くなることを明らかにしている[33]。Lu らはシリコンカンチレバーの寸法、振動モードと共振周波数、 $Q$  値の関係をシリコンカンチレバーと一体に形成されたピエゾゲージにより検出している[34]。以上の研究を通じて、シリコンカンチレバーは共振式 VOC センサの振動子として優れた特性を有していることが明らかとなっている。

#### 1.4.2 共振式 VOC センサの研究・開発状況

シリコン系材料の振動特性が明らかになるに従い、シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサの開発も進んでいる。Maute らは窒化シリコンカンチレバーにポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane, PDMS) を成膜した構成の共振式 VOC センサを作製し、 $n$ -オクタン ( $n$ -octane) を 0.0988 Hz/ppm のセンシング感度で検出している[35]。Langa らはアレイ化したカンチレバーに異なる感応膜を成膜し、VOC 検出の選択性を有するセンサを作製している[36]。Mihara らはシリコンカンチレバーにポリブタジエン (polybutadiene, PBD) を成膜した構成の共振式 VOC センサを作製し、トルエン (toluene) を 0.67 Hz/ppm のセンシング感度で検出している。さらに吸着管を用いたトルエンの濃縮によりトルエンの検出感度を 514Hz/ppm に向上させている[37,38]。Ikehara らは共振式 VOC センサの VOC 検出精度を保証するためにシリコンカンチレバーの共振周波数の温度補正を行っている[39]。Spitzer らは感応膜としてポリマー系材料を用いず、シリコンカンチレバー表面を酸化チタンファイバーで覆った構成の共振式 VOC センサを作製し、トリニトロトルエン (2-methyl-1,3,5-trinitrotoluene, TNT) を検出している[40]。以上の研究を通じて、共振式 VOC センサは小型・低消費電力・高感度な VOC センサと成り得る可能性が示されている。

## 1.5 本研究の必要性

### 1.5.1 シリコンカンチレバーの問題とポリマー適用による環境負荷低減

シリコンカンチレバーは振動子としての優れた特性を有している一方で、作製プロセスの環境負荷が大きいという欠点を有する。シリコンカンチレバーは半導体プロセスにより作製される。半導体プロセスは成膜とエッチングを繰り返して構造体を加工するプロセスであり、ドライエッチング装置に代表されるような消費電力が大きい設備を多数必要とする。例えば、ある半導体工場では半導体プロセスを担う生産設備に毎年約 15GWh の非常に大きな電力を消費している[41]。さらに、半導体プロセスは一般に VOC、酸、アルカリなどの化学物質を多量に使用する。つまり、シリコンカンチレバーを用いた共振式センサには、作業員の安全衛生と工場の消費電力の低減を目的としたセンサを作製するプロセスそのものが大きな電力を消費する環境負荷の高いプロセスであり、多種多量の化学物質を使用するという課題がある。

半導体プロセスを使わずに共振式 VOC センサを作製するために、共振式 VOC センサのカンチレバーをポリマー材料で作製する手段が考えられる。ポリマー材料は一般的に熱粘弾性特性を有しており、その特性を利用して加熱したモールド（金型）を用いたホットエンボスによる成形が可能である。半導体プロセスにおける成膜とエッチングの両プロセスをホットエンボスの単一プロセスで担えるため生産設備に消費する電力が低減できる。さらに、ホットエンボスは VOC、酸、アルカリなどの化学物質を必要としない。

環境負荷の 1 つの指標である CO<sub>2</sub> 排出量について、ホットエンボスを用いたポリマー加工と半導体プロセスを用いたシリコン加工について比較検証した報告によれば[42]、同一のマイクロミラーデバイスをホットエンボスと半導体プロセスで作製した場合、ホットエンボスを選択することにより、4 インチウエハ 1 枚あたりの CO<sub>2</sub> 排出量を半導体プロセスと比較して 90%以上削減できることが示されている。ポリマーはシリコン系材料と比較して低環境負荷なプロセスで加工できるという強い利点を有している。

### 1.5.2 ポリマー適用の可能性

ポリマー材料は低環境負荷なプロセスで加工できるという強い利点を有しており、現在、ポリマー材料とその加工法に関してさまざまな研究が行われている。Suter らはホットエンボスを応用したプロセスにより、基板に成膜したポリマー薄膜の成形を行い、長さ 30 $\mu$ m-300 $\mu$ m、厚さ 3 $\mu$ m のメタクリル酸メチル（Polymethyl methacrylate, PMMA）カンチレバーを加工している[43]。また、Amaya らはホットエンボスと接合と研磨を応用したプロセスにより、PMMA



で最小線幅約 10 $\mu\text{m}$ , 厚さ約 50 $\mu\text{m}$  の櫛歯型静電アクチュエータを作製している[44]. Mouaziz らは SU8 カンチレバーと電極との一体形成を行い[45], Calleja らは SU8 カンチレバーのアレイ化を行っている[46]. さらに, Takamatsu らは圧電ポリマー材料のポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene difluoride, PVDF) を加工してエナジーハーベスタデバイスを作製している[47]. 以上のように, ポリマー材料はホットエンボス を基本としたプロセスにより多様な構造体が成形可能である.

ポリマー材料は低環境負荷なプロセスで多様な機能を有する構造体を作製可能であるが, ポリマー材料を基材とした振動子の研究は報告されていない. その理由として, ポリマー材料は一般的に粘弾性特性を有しており, 共振式センサの振動子に向かないと考えられていることが挙げられる[48,49,50,51]. Lochon らはシリコンカンチレバーにポリイソブチレン (poly(isobutylene), PIB) を成膜することにより, PIB が有する粘弾性特性によりシリコンカンチレバーの  $Q$  値が低下することを明らかにしている[52]. しかし, ポリマーカンチレバーの材料, 寸法, 振動モードと共振周波数,  $Q$  値の関係は研究されていないため, ポリマーカンチレバーを共振式センサの振動子としての適用できる可能性は否定されていない. さらに, シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサにおいては VOC を吸着するための感応膜が必須の構成要素であるが, ポリマー材料はそれ自身が VOC を吸着するため, シリコンカンチレバーでは実現不可能な感応膜レス共振式 VOC センサの実現可能性もある. さらにまた, 半導体プロセスにおける成膜とエッチングの両プロセスをホットエンボスの単一プロセスで担えるため, 生産設備管理や電力に消費する工場の運用コストが低減できる. つまり, 共振式 VOC センサの低コスト化が可能となり, センサの市場への普及が加速される可能性もある.

### 1.5.3 研究の目的

そこで, 本研究では低環境負荷なプロセスを実現するホットエンボスによる小型のポリマーカンチレバーの加工法を確立し, 超音波帯域におけるポリマーカンチレバーの材料, 寸法, 振動モードと共振周波数,  $Q$  値の関係を明らかにする. また, 振動子, 振動検出部材, 感応膜にポリマーを用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサ (ポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサ) の原理検証により, ポリマーカンチレバーセンサによる VOC センシングが可能であることを明らかにする. さらに, ポリマーカンチレバーセンサの高感度化・高精度化により, ポリマーカンチレバーセンサが環境モニタリング用の VOC センサと成り得ることを示す.

以上の研究を通じて, ポリマーカンチレバーセンサが工場の消費電力の低減と作業員の安全の保証を両立するための VOC センサとして十分に実用的であることを示す.

## 1.6 本論文の構成

本論文では、工場の消費電力の低減と作業員の安全の保証を両立するため、工場の環境モニタリングに着目し、低環境負荷なプロセスで作製するポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサに関わる研究を進めた。

第 1 章は序論であり、産業的な背景と過去の研究を概観し、本研究の目的を述べる。

第 2 章「ポリマーカンチレバーの基本特性の評価」では、ホットエンボスを応用したポリマーカンチレバーの加工法を確立する。また、ポリマーカンチレバーの振動特性を評価し、超音波帯域におけるポリマーカンチレバーの材料、寸法、振動モードと共振周波数、 $Q$  値の関係を明らかにする。さらに、ポリマーカンチレバーの  $Q$  値の損失を引き起こす要因とポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサの構成を考察するとともにポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式 VOC センサの実現可能性を示す。

第 3 章「ポリマーカンチレバーセンサの開発と基本特性の評価」では、振動子に PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサ（ポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサ）を開発し、基本特性の評価と VOC センシングに関わる研究を進める。まず、PC カンチレバーの高次の共振を PVDF 圧電フィルムの出力として直接検出可能であることを示す。次に、共振式 VOC センサの VOC センシング感度評価装置を構築する。最後に、VOC 暴露によりポリマーカンチレバーの共振周波数がダウンシフトすることを明らかにし、ポリマーカンチレバーセンサを用いた VOC センシングが可能であることを実験的に示す。

第 4 章「ポリマーカンチレバーセンサの高感度化・高精度化」では、ポリマーカンチレバーセンサの高感度化・高精度化について述べる。センサの高感度化のために小型のポリマーカンチレバーを有する高感度ポリマーカンチレバーセンサを作製し、共振周波数と  $Q$  値を評価することにより、ポリマーカンチレバーの小型化によりセンサが高感度化することを実験的に示す。次に、センサの高精度化のためにポリマーカンチレバーセンサの高次の振動モードの共振周波数の温度依存性を検証する。続いて、高感度ポリマーカンチレバーセンサを用いたトルエン、オクタン、エタノールの検出を行い、それぞれの許容濃度を検出可能であることを示す。最後に、センサにおける振動子としてのポリマーカンチレバーが感応膜としての機能を有していることを示し、感応膜レスポリマーカンチレバーセンサを用いた工場の環境モニタリングの可能性について述べる。

第 5 章「結論」では、本研究を通じて得られた知見をまとめ、ポリマーカンチレバーセンサが、工場の消費電力の低減と作業員の安全の保証を両立するための環境モニタリング用共振式 VOC センサとして十分に実用的であることを示す。

---

## 第2章 ポリマーカンチレバーの基本特性の評価

### 2.1 はじめに

ポリマーカンチレバーはシリコンカンチレバーに比べ、特に、製造工程における環境負荷が小さいという強い利点を有する。一方、ポリマー系材料は、一般に、粘弾性特性を有しており、シリコン系材料に比べて振動エネルギーの損失が大きいという欠点を有する。質量検出のための共振式センサの振動子においては、高感度、低検出限界を達成するために高い共振周波数と高い  $Q$  値が求められる[33]。そのため、共振式センサの振動子としてはシリコン系材料が広く応用されており、ポリマー材料の振動子としての応用可能性に関わる研究が十分に行われていない。

そこで、ポリマーカンチレバーの加工法の確立とその振動特性の評価に関わる研究を進め、ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式 VOC センサの実現可能性を明らかにする。

## 2.2 ポリマーカンチレバーの加工

ポリマー材料は一般的に熱粘弾性特性を有しており、その特性を利用して加熱したモールド（金型）を用いたホットエンボスによる成形が可能である。モールドは大口径化が可能であるため、ホットエンボスは製品化時の低コスト大量生産に適した加工法である。一方で、ホットエンボスにはモールドが必須であり、その形状は容易に変更できないため、プロトタイプのような少量多種の加工に向かない。少量多種の加工に適した加工法としてレーザー加工法が考えられる。しかし、光の透過率の良いポリマー材料をレーザーにより加工するためには加工条件の検討が必要である。そこで、本研究では、製品化時の低コスト大量生産に適したホットエンボスを応用した加工と少量多種のプロトタイプに適したレーザーによる加工の2種の手段によるポリマーカンチレバーの加工法の確立を進めた。

ポリマーカンチレバーの寸法の目標値を設定する。シリコンカンチレバーを用いた共振式VOCセンサの研究では、長さ500 $\mu\text{m}$ 、幅100 $\mu\text{m}$ 、長さ5 $\mu\text{m}$ のカンチレバーを用いて高感度にVOCを検出している[37]。また、シリコンカンチレバーの共振周波数の実験値は、下記の式(2-1)より得た理論値と一致していることが明らかになっている[32]。

$$f_n = \frac{\kappa_n^2 T}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (2-1)$$

式(2-1)の $\kappa_n$ は $n$ 次振動モードの係数であり、カンチレバーの曲げモードの係数は $\kappa_1=1.875$ である。 $L$ と $T$ はそれぞれカンチレバーの長さと厚さである。シリコンのヤング率 $E$ を130 GPa、密度 $\rho$ を $2.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ とすれば[54]、長さ500 $\mu\text{m}$ 、幅100 $\mu\text{m}$ 、長さ5 $\mu\text{m}$ のシリコンカンチレバーの1次の共振周波数は約24 kHzである。ここで、ポリマー材料としてメタクリル酸メチル（Polymethyl methacrylate, PMMA）を使用し、その共振周波数が式(2-1)に一致すると仮定する。シリコンカンチレバーと同じ約24 kHzの1次の共振周波数となるカンチレバーをPMMAで作製するためには長さ500 $\mu\text{m}$ 、幅100 $\mu\text{m}$ 、長さ25 $\mu\text{m}$ のカンチレバーを成形する必要がある。PMMAのヤング率 $E_p$ は2.90 GPa、PMMAの密度 $\rho_m$ は $1.20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ とした[54]。さらに、設計自由度を考慮すると厚さ10 $\mu\text{m}$ 程度のカンチレバーを成形可能な加工法を確立することが望ましい。よって、長さ500 $\mu\text{m}$ 、幅100 $\mu\text{m}$ 、厚さ10 $\mu\text{m}$ のポリマーカンチレバーをターゲットとして加工法の確立を進める。

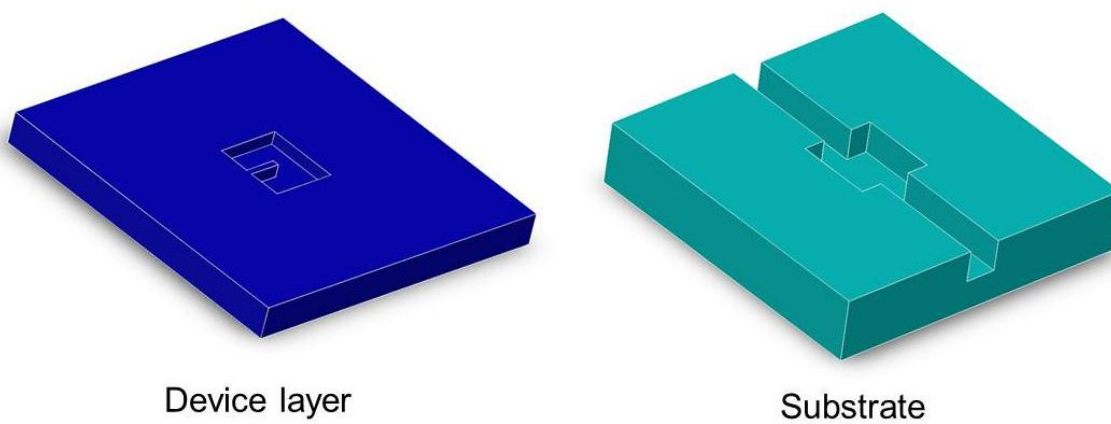
### 2.2.1 ホットエンボスによるポリマーカンチレバーの加工

長さ500 $\mu\text{m}$ 、幅100 $\mu\text{m}$ 、厚さ10 $\mu\text{m}$ のポリマーカンチレバーをホットエンボスにより成形する手段として、ガラス基板にPMMA薄膜を成膜して基材とする手段とバルクのPMMAを

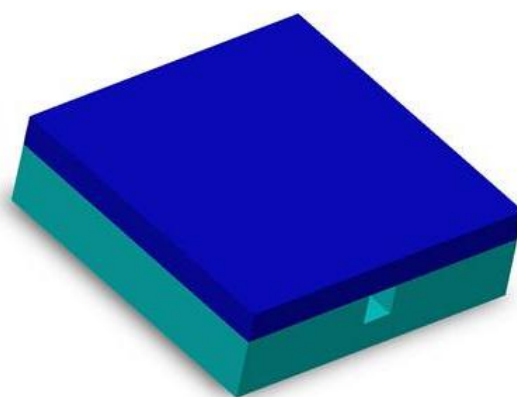
基材とする手段がある[43,44,55]. 共振式 VOC センサの低コスト化の観点では, 成膜工程を必要としないバルクの PMMA を基材とする手段が最適である. しかし, バルクの PMMA を基材とした厚さ  $50\mu\text{m}$  以下の構造体の加工の報告はない. そこで, 本研究では厚さ  $10\mu\text{m}$  程度のカンチレバーをバルクの PMMA を基材としたホットエンボスにより成形する加工法を確立する. ポリマー材料は, メタクリル酸メチル樹脂 (Polymethyl methacrylate, PMMA, CLAREX, 日東樹脂工業株式会社)を選択した. さらに, 加工法の汎用性を検証するためポリカーボネート (polycarbonate, PC, PC-1000, 積水成型工業株式会社)を選択した.

ホットエンボスを応用した加工法は, ホットエンボスと接合と研磨の三段階の加工工程からなる. 図 2-1(a), (b), (c)にホットエンボスを応用したポリマーカンチレバーの成形工程を示す. 第一の工程はデバイス層と基板のホットエンボス工程である (図 2-1(a)). デバイス層と基板はそれぞれ個別にホットエンボスにより成形される. 表 2.1 にホットエンボスの成形温度, 成形圧力, 加圧時間を示す. デバイス層にはシリコンモールドのホットエンボスによりカンチレバーが成形される. 基板には金属モールドのホットエンボスのよりキャビティが成形される. 第二の工程はデバイス層と基板の接合工程である (図 2-1(b)). PMMA においては, 表面活性化接合法によりデバイス層と基板を接合した. 接合面を真空紫外線 (VUV) / オゾン (波長  $172\text{nm}$ ) で 10 分間処理し, その後  $23\pm 2^\circ\text{C}$  の温度で  $40\text{ kgf/cm}^2$  の圧力を 10 分間加えることにより, デバイス層は基板に直接接合される. PC チップにおいては, 接着剤 (F7064, フロン工業 (株)) を用いてデバイス層と基板を接合した. 第三の工程は, ポリマーの研磨工程である (図 2-1(c)). デバイス層に成形されたカンチレバーをリリースするために, デバイス層のバックレイヤーを研磨工程によって除去した. 研磨工程ではカンチレバー厚さの均一性を保つため, キャビティに溶剤を充填させている. 研磨剤は BAIKALOX (BAIKOWSKI JAPAN 株式会社) を用いた.

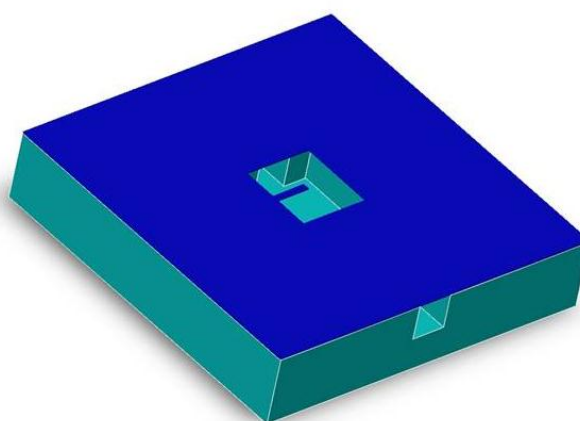
加工終了時の PMMA カンチレバーチップアレイを図 2-2 に示す. ホットエンボスを応用した加工法では 9 種のカンチレバーチップが一度の工程で同時に作製される. 図 2-3 に個片化された PMMA カンチレバーチップを示す. PMMA カンチレバーチップのサイズは, 約  $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 2\text{mm}$  である. PMMA カンチレバーチップの中央には PMMA カンチレバーが成形されている. また, カンチレバーが振動可能となるように深さ  $500\mu\text{m}$  のキャビティが成形されている. PMMA カンチレバーの顕微鏡写真の一例を図 2-4 に示す. PMMA カンチレバーの長さは  $498.5\mu\text{m}$ , 幅は  $100.8\mu\text{m}$ , 厚さは  $12.1\mu\text{m}$  である. PC カンチレバーの顕微鏡写真の一例を図 2-5 に示す. PC カンチレバーの長さは  $495.8\mu\text{m}$ , 幅は  $99.4\mu\text{m}$ , 厚さは  $15.2\mu\text{m}$  である.



(a) The device layer and substrate were formed using hot embossing



(b) The device layer and substrate were bonded



(c) The remaining layer was removed by polishing to release movable cantilever

図 2-1 ホットエンボスを応用したポリマーカンチレバーの加工工程

表 2.1 ホットエンボスの成形温度，成形圧力，加圧時間

		PMMA	PC
Device layer	Molding temperature	180℃	160℃
	Molding force	1500N	4500N
	Pressurization time	10min	10min
Substrate	Molding temperature	180℃	170℃
	Molding force	600N	700N
	Pressurization time	15min	15min

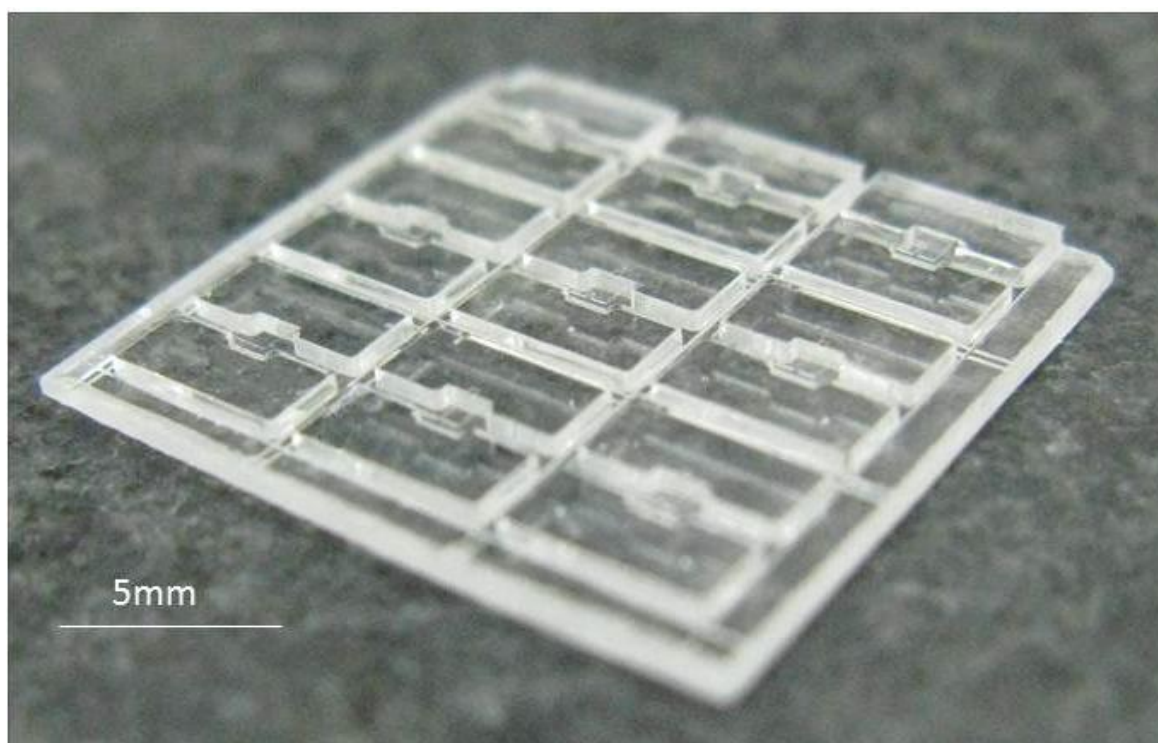


図 2-2 ホットエンボスを応用した加工法により成形された PMMA カンチレバーチップアレイ

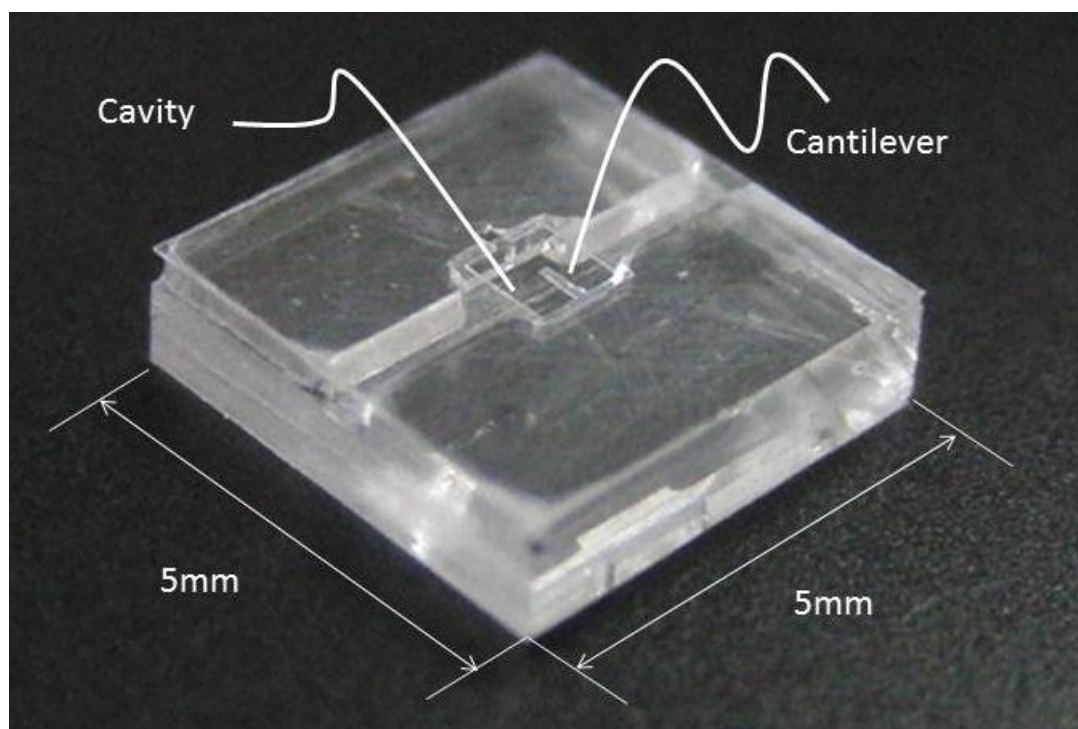


図 2-3 ホットエンボスを応用した加工法により成形された PMMA カンチレバーチップ

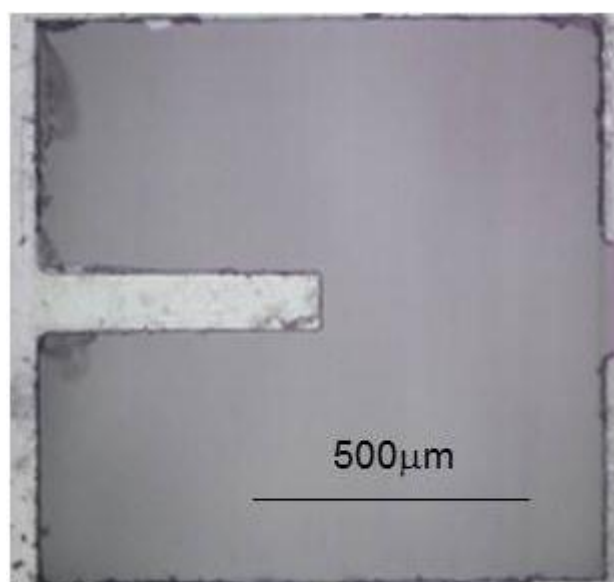


図 2-4 ホットエンボスを応用した加工法により成形された PMMA カンチレバー



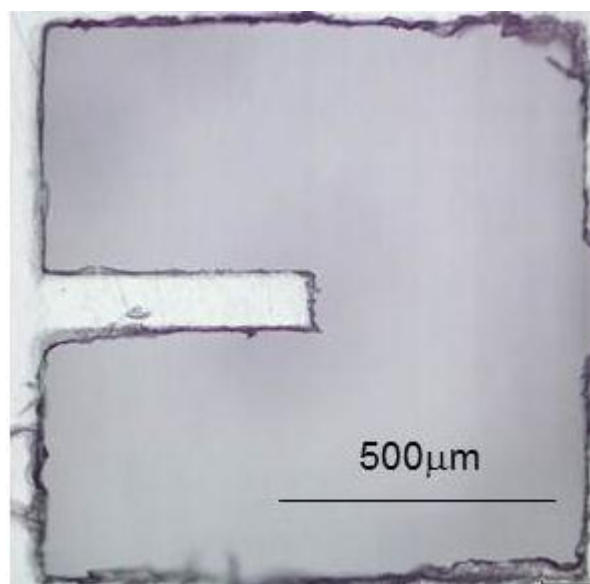


図 2-5 ホットエンボスを応用した加工法により成形された PC カンチレバー

### 2.2.2 レーザーによるポリマーカンチレバーの加工

光の透過率の高いポリマー材料をレーザーにより加工するための加工条件を確立する．ポリマー材料として，2.2.1 と同一の PMMA（CLAREX，日東樹脂工業株式会社）を選択した．さらに，圧電ポリマー材料のポリフッ化ビニリデン（PolyVinylidene DiFluoride，PVDF，1-1003702-7，東京センサ株式会社）圧電フィルムを用いた．PVDF 圧電フィルムの層構成は Ni/Cu/PVDF/Cu/Ni となっている．PVDF 圧電フィルムは 28 $\mu$ m の PVDF 圧電薄膜を 10nm の Ni と 70nm の Cu 電極で挟み込んだ形態である．PVDF 圧電フィルムは金属電極を有するためホットエンボスによる成形が困難な材料である．

レーザーを用いたポリマーカンチレバーの加工法の検討のために図 2-6 に示すチップを準備した．PMMA チップは 1.2mm $\times$ 1.2mm $\times$ 0.5mm のキャビティを成形した 5mm $\times$ 5mm $\times$ 2mm の PMMA の基板に PMMA のデバイス層が接合されている．PMMA のデバイス層の厚さは 15.2 $\mu$ m である．PVDF チップは 1.2mm $\times$ 1.2mm $\times$ 0.5mm のキャビティを成形した 5mm $\times$ 5mm $\times$ 2mm の PMMA の基板に PVDF のデバイス層が接合されている．PVDF の厚さは 28 $\mu$ m である．

レーザーは KrF エキシマレーザーを用いた．KrF エキシマレーザーの波長は 248nm，発振方式はパルス（パルス幅 30ns）である．PMMA チップのデバイス層には 11J/cm<sup>2</sup> の加工面エネルギーの 248nm 波長 KrF エキシマレーザーを 270shot 照射し，PMMA カンチレバーを加工した．PVDF チップのデバイス層には 11J/cm<sup>2</sup> の加工面エネルギーの 248nm 波長 KrF エキシ

マレーザーを 270shot 照射し、PVDF カンチレバーを加工した。

KrF エキシマレーザーにより PMMA チップのデバイス層に加工された PMMA カンチレバーを図 2-7 に示す。PMMA カンチレバーの長さは  $474\mu\text{m}$ 、幅は  $101\mu\text{m}$ 、厚さは  $15.2\mu\text{m}$  である。加工終了時の PVDF チップを図 2-8、レーザーにより PVDF のデバイス層に加工された PVDF カンチレバー部の拡大図を図 2-9 に示す。 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 2\text{mm}$  の PVDF チップの中央には PVDF カンチレバーが加工されている。PVDF カンチレバーの長さは  $501\mu\text{m}$ 、幅は  $103\mu\text{m}$ 、厚さは  $28\mu\text{m}$  である。

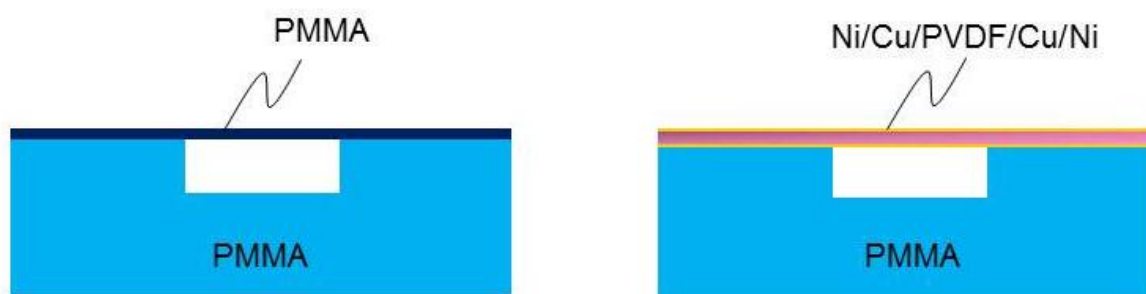


図 2-6 レーザー加工法の検討に用いた PMMA チップと PVDF チップ

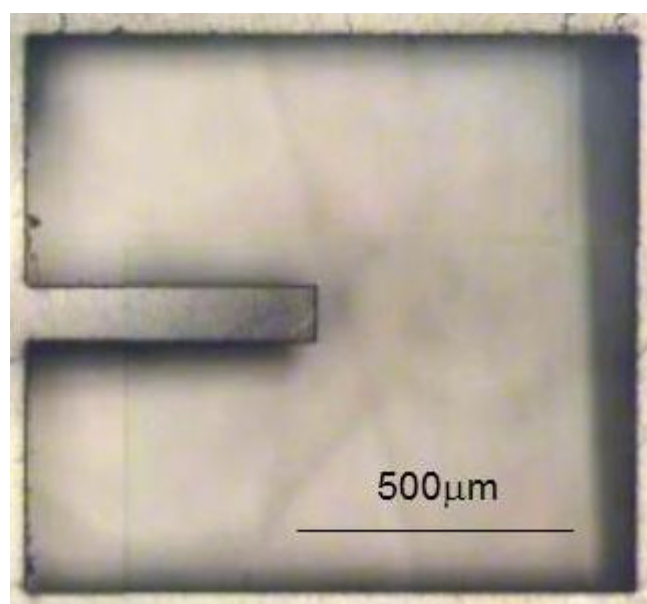


図 2-7 レーザーにより加工された PMMA カンチレバー

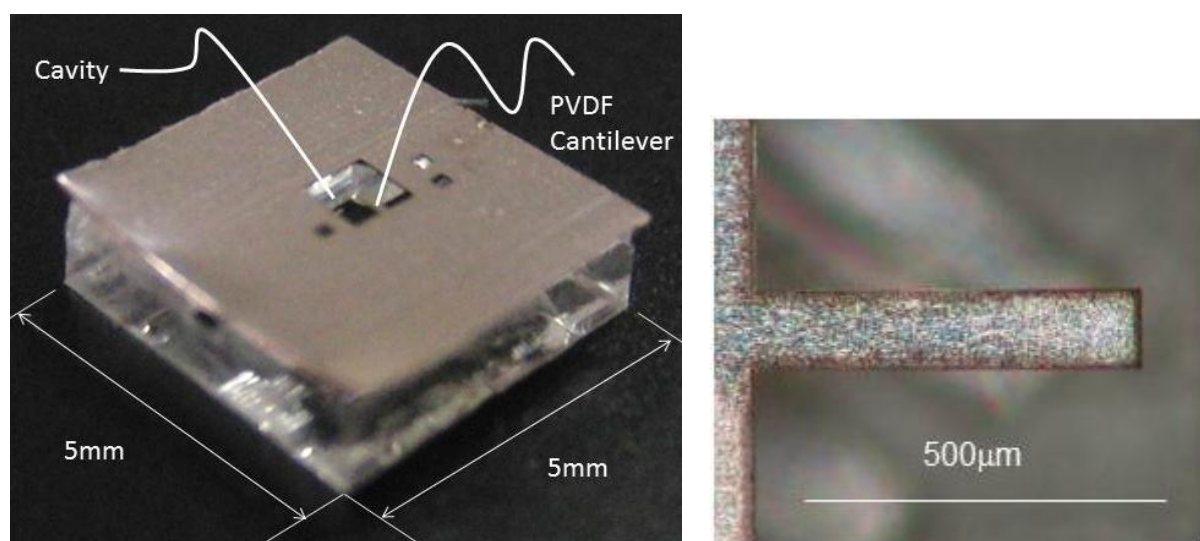


図 2-8 レーザーにより加工された PVDF チップと PVDF カンチレバー

### 2.2.3 ポリマーカンチレバーの加工のまとめ

ホットエンボスを応用した加工により，低環境負荷なプロセスで長さ 500μm，幅 100μm，厚さ 10μm 程度の小型の PMMA カンチレバーと PC カンチレバーを成形可能であることを明らかにした．また，9 種のカンチレバーチップを一度の工程で同時に作製しており，ホットエンボスは低コスト大量生産が可能な加工法であることを示した．

KrF エキシマレーザーを用いれば，光の透過率の高い PMMA のようなポリマー材料であっても長さ 500μm，幅 100μm，厚さ 10μm 程度の小型の PMMA カンチレバーを加工できることを示した．さらに，PVDF 圧電フィルムのような金属電極を有するポリマーも KrF エキシマレーザーで加工できることを示した．

以上の検討を通じて，製品化時の低コスト大量生産に適したホットエンボスを応用した加工と少量多種のプロトタイピングに適したレーザーによる加工の 2 種の手段による長さ 500 μm，幅 100 μm，厚さ 10 μm 程度の小型のポリマーカンチレバーの加工法を確立した．

## 2.3 ポリマーカンチレバーの振動特性の評価

### 2.3.1 評価方法

ポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサの実現可能性を考察する基礎データの取得を目的とし、ポリマーカンチレバーの共振周波数、 $Q$  値と曲げ振動モード、サイズ、材料の関係を評価した。また、ポリマー材料特有の動的粘弾性特性がポリマーカンチレバーの振動特性に与える影響を考察するために、PMMA と PC の動的粘弾性特性を評価した。

まず、ポリマーカンチレバーの共振周波数、 $Q$  値と曲げ振動モード、サイズ、材料の関係を評価した。表 2.2 に本測定に用いたポリマーカンチレバーの材料と寸法をまとめて記す。

ポリマーカンチレバーの共振周波数・ $Q$  値の評価システムの概略図を図 2-9 に示す。ポリマーカンチレバーの共振周波数・ $Q$  値は表 2.3 に示すネットワークアナライザ (4395A, アジレント・テクノロジー社) とレーザードップラ振動計 (MLD-221D-SIM, ネオアーク社) により測定した。

カンチレバーチップは、 $0.5\text{mm} \times \phi 20\text{mm}$  の圧電振動板 (NEC トーキン株式会社) の上にセットされる。圧電振動板はネットワークアナライザの出力により振動する。圧電振動板により励起されたカンチレバー先端の振動はレーザードップラ振動計により検出される。レーザードップラ振動計により検出されたカンチレバー先端の振動の信号はネットワークアナライザに入力される。測定は大気圧、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$  の条件で実施した。ネットワークアナライザの出力は周波数を連続的に  $100\text{Hz}$  のバンド幅で  $10\text{Hz}$  から  $1\text{MHz}$  の間でスイープさせ、周波数応答を測定した。レーザードップラ振動計により検出されたポリマーカンチレバーの共振ピークは高解像度に拡大し、周波数応答の測定を 16 回繰り返した。共振ピークの周波数応答曲線は 16 回の測定データを平均することによって得た。共振ピークの周波数応答曲線の測定は表 2.2 に示す 7 種のカンチレバーの各共振ピーク対して実施した。

次に、PMMA と PC の動的粘弾性特性を評価した。動的粘弾性特性の評価のために、長さ  $20\text{mm}$ 、幅  $5\text{mm}$ 、厚さ  $0.2\text{mm}$  の PMMA 試験片、PC 試験片を PMMA カンチレバー、PC カンチレバーと同じ材料 (PMMA : CLAREX, 日東樹脂工業株式会社および PC : PC-1000, 積水成型株式会社) で作製した。測定装置は高周波数対応 (最高周波数  $1\text{kHz}$ ) のレオメータ (Rheogel-E4000, UBM 株式会社) を用いた。PMMA 試験片、PC 試験片をレオメータのジグに設置し、周波数  $1\text{kHz}$  で引張り負荷を与え、PMMA 材料と PC 材料の貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  を測定した。ひずみは  $0.1\%$ 、測定温度は  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  とした。

表 2.2 ポリマーカンチレバーの材料と寸法

	Length [ $\mu\text{m}$ ]	Width [ $\mu\text{m}$ ]	Thickness [ $\mu\text{m}$ ]
PMMA1	200.2	100.8	23.9
PMMA2	298.9	101.1	17.7
PMMA3	498.5	100.8	12.1
PC1	194.7	84.2	19.3
PC2	295.5	88.4	13.8
PC3	495.8	99.4	15.2
PVDF	501.0	103.0	28.0

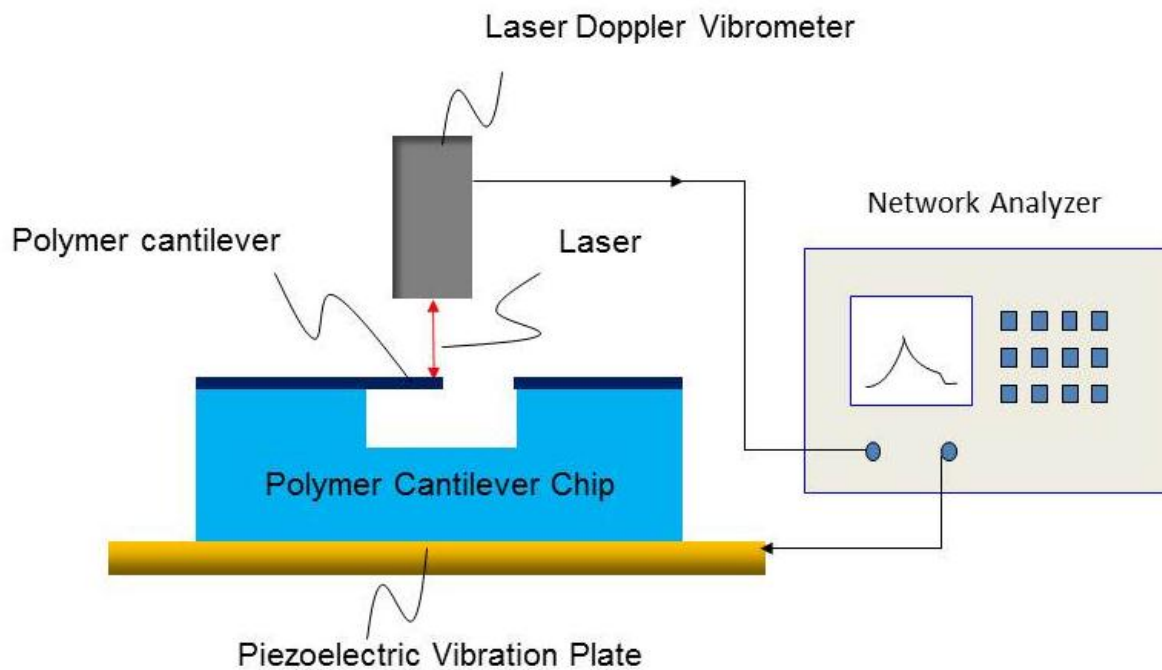


図 2-9 ポリマーカンチレバーの振動特性の評価システム

表 2.3 ネットワークアナライザの主な仕様

Frequency range	10 Hz - 500 MHz
Frequency resolution	1 mHz
Dynamic range	115 $\pm$ 0.05 dB
Phase accuracy	$\pm$ 0.3 degree

### 2.3.2 結果

PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの共振周波数と曲げ振動モードの関係を図 2-10 に示す。共振周波数は図 2-9 の評価システムで測定された実験値と式 (2-1) より得られた理論値を同時にプロットしている。共振周波数の実験値は振動モードに依存しており、振動モードが高くなるに従い共振周波数が高くなる。また、共振周波数の実験値はサイズに依存しており、厚くて短いカンチレバーの方が同じ振動モードにおける共振周波数が高い。PMMA カンチレバー、PC カンチレバーそれぞれの共振周波数の最大値は 839Hz, 686kHz であった。さらに、共振周波数の実験値は式(2-1)より得られた理論値と一致している[32]。

$$f_n = \frac{\kappa_n^2 T}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (2-1)$$

式(2-1)の $\kappa_n$  は n 次振動モードの係数であり、カンチレバーの曲げモードの係数は $\kappa_1 = 1.875$ ,  $\kappa_2 = 4.694$ ,  $\kappa_3 = 7.855$ , and  $\kappa_4 = 10.996$  である。L と T はそれぞれカンチレバーの長さと厚さである。PMMA のヤング率  $E_p$  は 2.90 GPa, PMMA の密度 $\rho_m$ は  $1.20 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とした。PC のヤング率  $E_c$  は 2.25 GPa, PC の密度 $\rho_c$ は  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とした[54]。

PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの Q 値について述べる。図 2-11 は図 2-9 の評価システムで測定された PMMA カンチレバー (PMMA3) の 1 次振動モードの周波数応答である。Q 値は周波数応答のピークの周波数  $f_r$  とピークの出カ-3dB のバンド幅  $\Delta f_{-3db}$  より、下記の式 (2-2)で算出した[56]。

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{-3dB}} \quad (2-2)$$

図 2-11 示すような周波数応答は図 2-10 のすべての共振で測定し、それぞれについて Q 値を算出した。PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの Q 値を図 2-12 にまとめて示す。Q 値は振動モードに依存し、振動モードが高くなるに従い Q 値が高くなる傾向にある。PMMA カンチレバー、PC カンチレバーで得られた最大の Q 値はそれぞれ 173, 132 であった。

続いて、PVDF カンチレバーの共振周波数と Q 値について述べる。PVDF カンチレバーの共振周波数と曲げ振動モードの関係を図 2-13, PVDF カンチレバーの Q 値と曲げ振動モードの関係を図 2-14 に示す。共振周波数は図 2-9 の評価システムで測定された実験値をプロットしている。Q 値は PMMA カンチレバー・PC カンチレバーと同様に式(2-2)により算出した。PVDF カンチレバーの共振周波数の実験値は振動モードに依存しており、振動モードが高くなるに従い共振周波数が高くなる。PVDF カンチレバーの共振周波数の最大値は 501kHz であった。PVDF カンチレバーの Q 値は振動モードに依存していないようである。1 次, 2 次, 3

次の曲げ振動モードの  $Q$  値はそれぞれ 16, 21, 19 であった。

最後に、PMMA と PC の動的粘弾性特性について述べる。PMMA カンチレバーと同じ材料で作製した長さ 20mm、幅 5mm、厚さ 0.2mm の PMMA 試験片の周波数 1kHz における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  はそれぞれ 4.31 GPa, 0.26 GPa であった。また、PC カンチレバーと同じ材料で作製した長さ 20mm、幅 5mm、厚さ 0.2mm の PC 試験片の周波数 1kHz における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  はそれぞれ 2.07 GPa, 0.08 GPa であった。

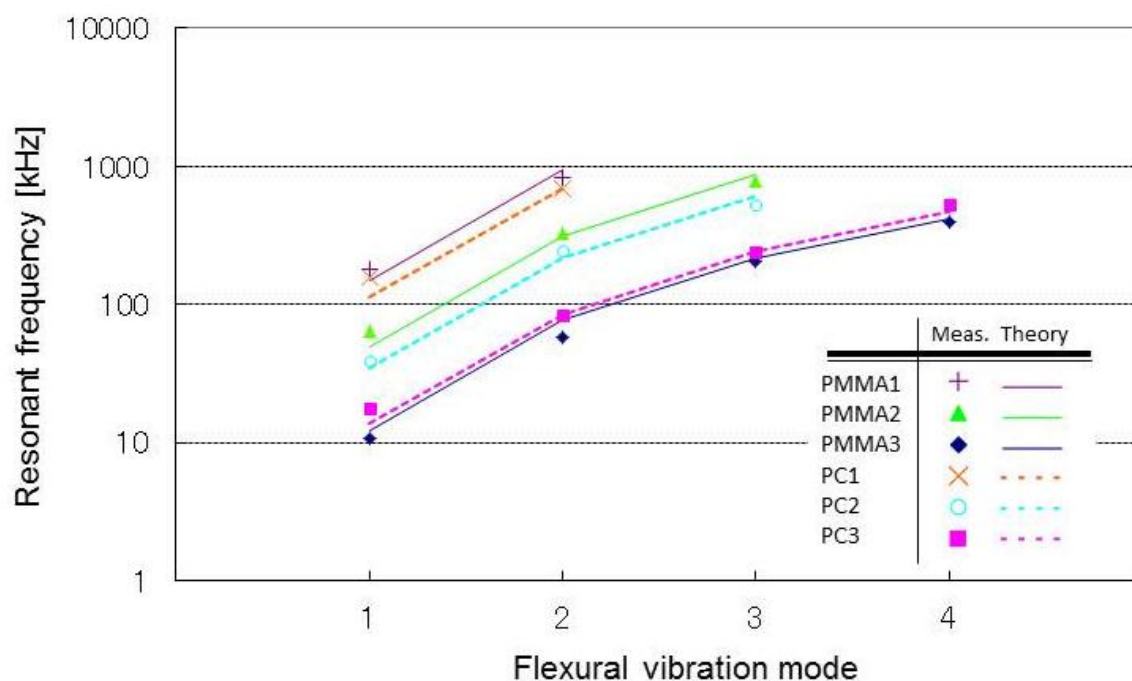


図 2-10 PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの共振周波数

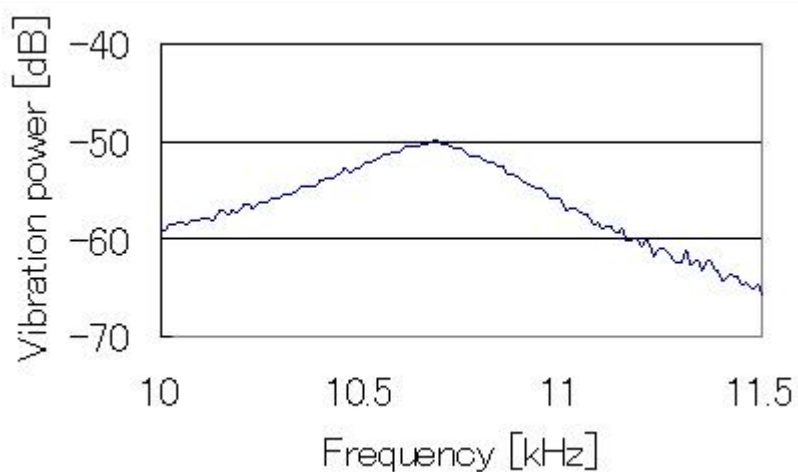


図 2-11 PMMA カンチレバー (PMMA3) の 1 次曲げ振動モードの周波数応答

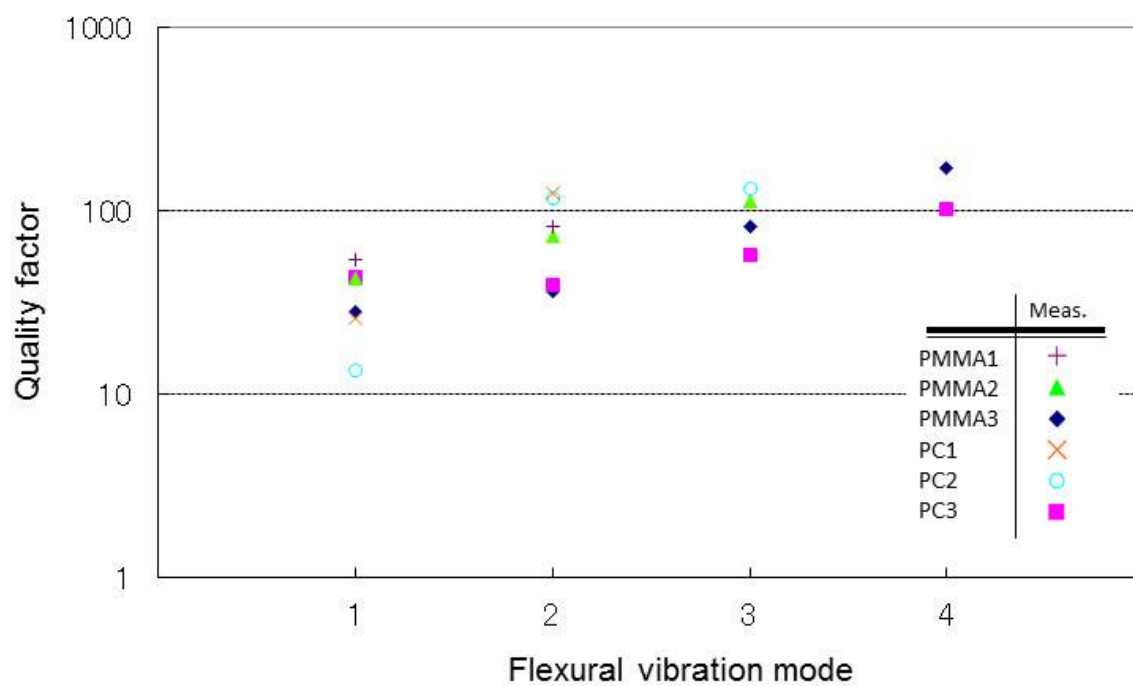


図 2-12 PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの Q 値

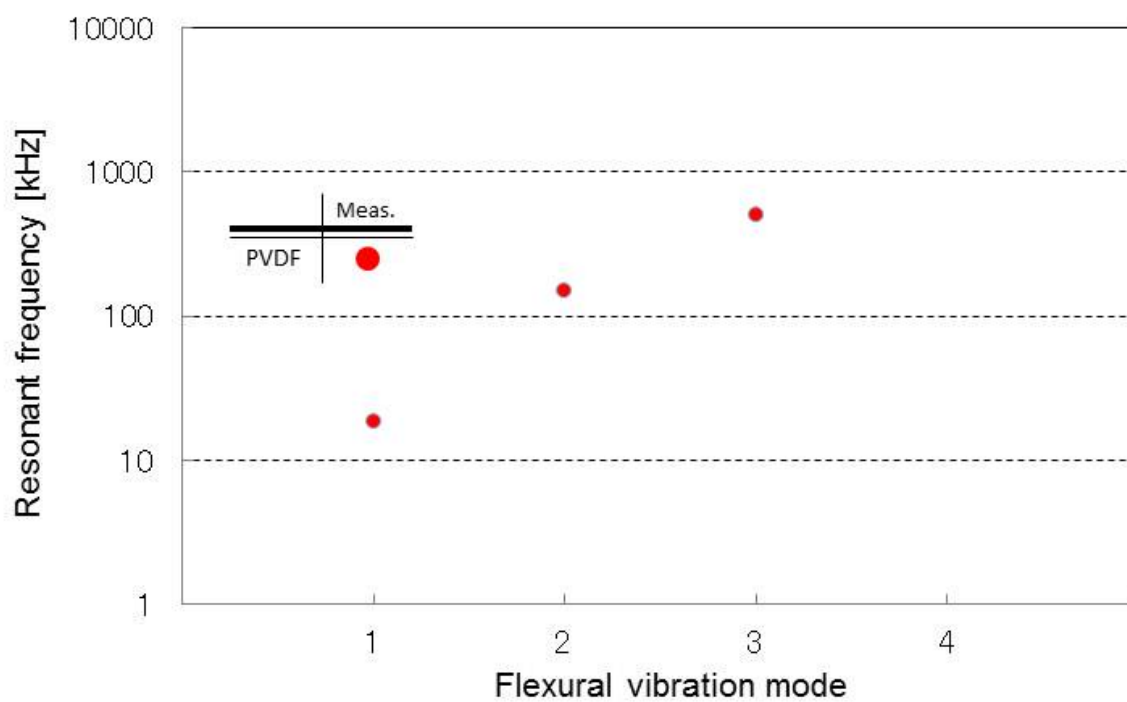


図 2-13 PVDF カンチレバーの共振周波数



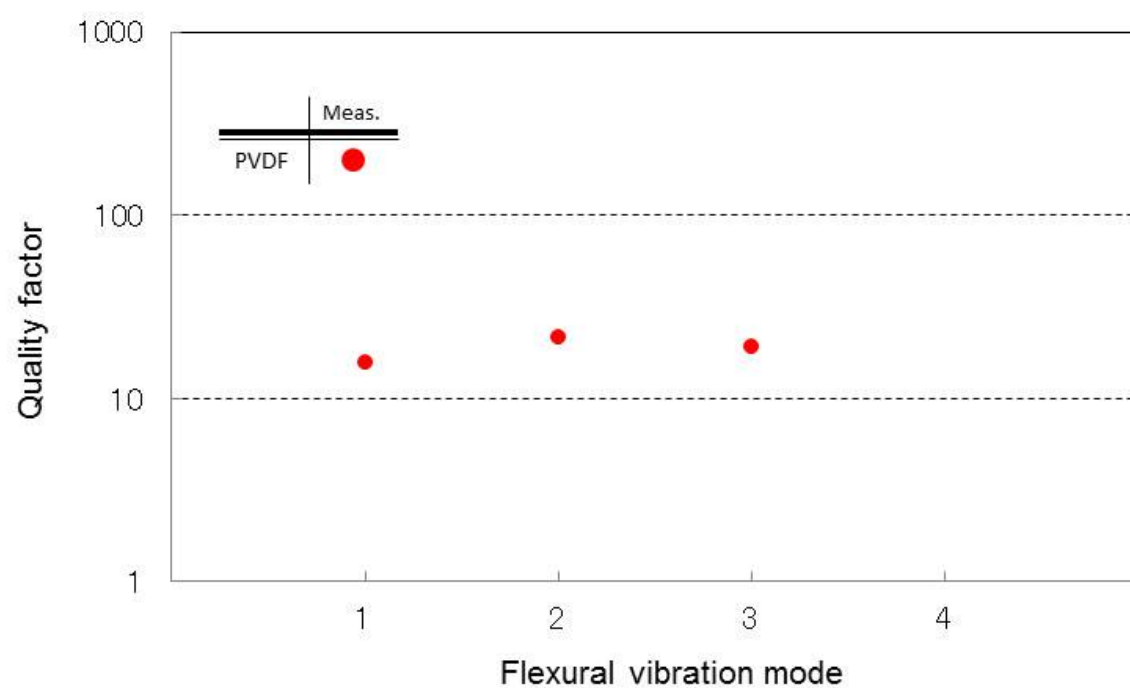


図 2-14 PVDF カンチレバーの Q 値

## 2.4 考察

### 2.4.1 ポリマーカンチレバーの Q 値の考察

2.3.2 において PMMA カンチレバー, PC カンチレバー, PVDF カンチレバーの Q 値と曲げ振動モード, 寸法, 材料の関係を明らかにした. それぞれのカンチレバーの Q 値を考察する.

はじめに, PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの Q 値を考察する. 空気中で振動するカンチレバーの Q 値は, 空気の粘性による Q 値 ( $Q_{air}$ ), 材料の内部損失による Q 値 ( $Q_{volume}$ ), 構造のサポート部からの損失による Q 値 ( $Q_{support}$ ), その他の損失による Q 値 ( $Q_{other}$ ) に依存し, カンチレバーとしての Q 値 ( $Q_{total}$ ) は下記の式(2-3)で表される[57].

$$\frac{1}{Q_{total}} = \sum_i \frac{1}{Q_i} = \frac{1}{Q_{air}} + \frac{1}{Q_{volume}} + \frac{1}{Q_{support}} + \frac{1}{Q_{other}} \quad (2-3)$$

まず, 空気の粘性による Q 値 ( $Q_{air}$ ) について考察した. 空気の粘性の影響を受ける中で振動するシリコンカンチレバーの Q 値 ( $Q_{air}$ ) は下記の式 (2-4) と一致する[33].

$$Q_{air} = \frac{\kappa_n^2 W T^2 (\rho_p E_p / 12)^{1/2}}{6\pi\mu R L (1 + R/\delta)} \quad (2-4)$$

式(2-4)の  $\kappa_n$  は n 次振動モードの係数,  $L, W, T$  はそれぞれカンチレバーの長さ, 幅, 厚さである.  $\mu$  は空気の粘性,  $R$  は等価スフィア半径,  $\delta$  はバウンダリレイヤーの厚さである. PMMA カンチレバー, PC カンチレバーの Q 値に対する空気の粘性の影響を調べるため, 表 2.2 に示す PMMA カンチレバー, PC カンチレバーの寸法により  $Q_{air}$  を算出した. PMMA カンチレバー, PC カンチレバーの Q 値 (実験値) と  $Q_{air}$  (理論値) を図 2-15 に合わせて示す.  $Q_{air}$  は振動モードに従い 167 から 3290 に増加していく. 長いカンチレバーにおいて,  $Q_{air}$  は実験値の約 5 倍から 10 倍である. 短いカンチレバーにおいては,  $Q_{air}$  は実験値の約 20 倍である. 空気中で振動するカンチレバーは空気の粘性の影響を受けるが, PMMA カンチレバー, PC カンチレバーにおいてはシリコンカンチレバーと異なり, 空気の粘性が Q 値を支配していないことが明らかになった.

次に, 材料の内部損失による Q 値 ( $Q_{volume}$ ) について考察した. 材料の内部損質による Q 値 ( $Q_{volume}$ ) は下記の式(2-5)で表される[57].

$$Q_{volume} = \frac{E'}{E''} \quad (1-5)$$

式(2-5)の  $E'$  は貯蔵弾性率,  $E''$  は損失弾性率である. PMMA カンチレバー, PC カンチレバ

一の  $Q$  値に対する材料の内部損失による  $Q$  値 ( $Q_{volume}$ ) の影響を調べるため、2.3.2 における PMMA と PC の動的粘弾性特性の評価で得られた貯蔵弾性率  $E'$ 、損失弾性率  $E''$  を用いて式 (2-5) より  $Q_{volume}$  を算出した。PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの  $Q$  値 (実験値) と  $Q_{volume}$  (理論値) を図 2-15 に合わせて示す。図 2-16 では図 2-12 に示す  $Q$  値 (実験値) を周波数を横軸としてリプロットしている。PMMA と PC の 1kHz における  $Q_{volume}$  (理論値) はそれぞれ 16.7, 27.1 である。PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの  $Q$  値は共振周波数に依存している。PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの共振周波数の低い低次の振動モードの  $Q$  値と PMMA および PC の  $Q_{volume}$  は周波数域は異なるが同じオーダーである。したがって、PMMA・PC カンチレバーの低次の振動モード、つまり低い共振周波数における  $Q$  値は材料の内部損質の影響を受けている可能性がある。

続いて、構造のサポート部からの損失による  $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) について考察した。カンチレバーにおけるサポート部からの損失による  $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) は下記の式(2-6)で表される[53]。

$$Q_{support} = \alpha_n \left( \frac{L}{T} \right)^3 \quad (2-6)$$

式(2-6)の  $L, T$  はそれぞれカンチレバーの長さ、厚さである。 $\alpha_n$  はカンチレバーにおける損失の  $n$  次の曲げ振動モードの係数であり、 $\alpha_1 = 2.08, \alpha_2 = 0.173, \alpha_3 = 0.064$  and  $\alpha_4 = 0.033$  で表される。PMMA カンチレバー、PC カンチレバーの  $Q$  値に対するサポート部からの損失の影響を調べるため、表 2.2 に示す PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの寸法により  $Q_{support}$  を算出した。PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの  $Q$  値 (実験値) と  $Q_{support}$  (理論値) を図 2-17 に合わせて示す。 $Q_{support}$  は振動モードが高くなるに従い 145000 から 102 まで低下する。PMMA・PC カンチレバーの高次の振動モード、特に厚くて短いカンチレバー、つまり高い共振周波数における  $Q$  値は構造のサポート部からの損失の影響を受ける可能性がある。

PVDF カンチレバーの  $Q$  値を考察する。PVDF は PMMA, PC と異なり圧電材料であり、電氣的エネルギーを機械的エネルギーに変換し、また機械的エネルギーを電氣的エネルギーに変換する圧電特性を有する[47]。PVDF カンチレバーにおいては振動による機械エネルギーが、そのエネルギー量に比例して電氣的エネルギーに変換されてしまう。そのため、振動による機械エネルギーとしての  $Q$  値が一定値以上に高くないと考えられる。PVDF カンチレバーの  $Q$  値は、PVDF が有する圧電特性の影響を受けている可能性がある。

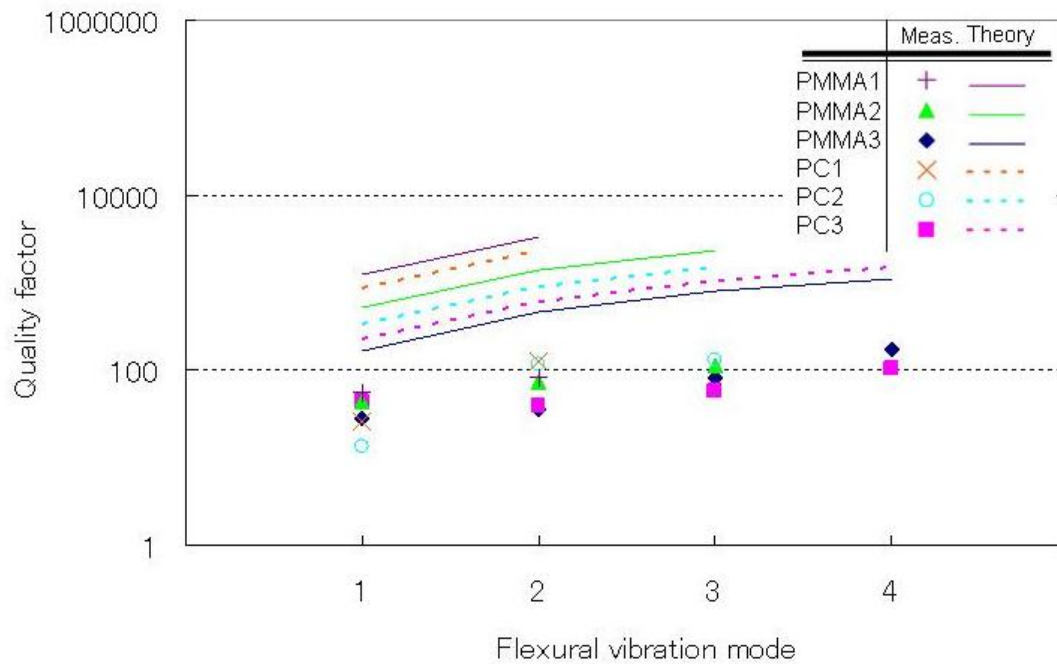


図 2-15 PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの  $Q$  値（測定値）と空気の粘性による  $Q_{air}$ （理論値）の比較

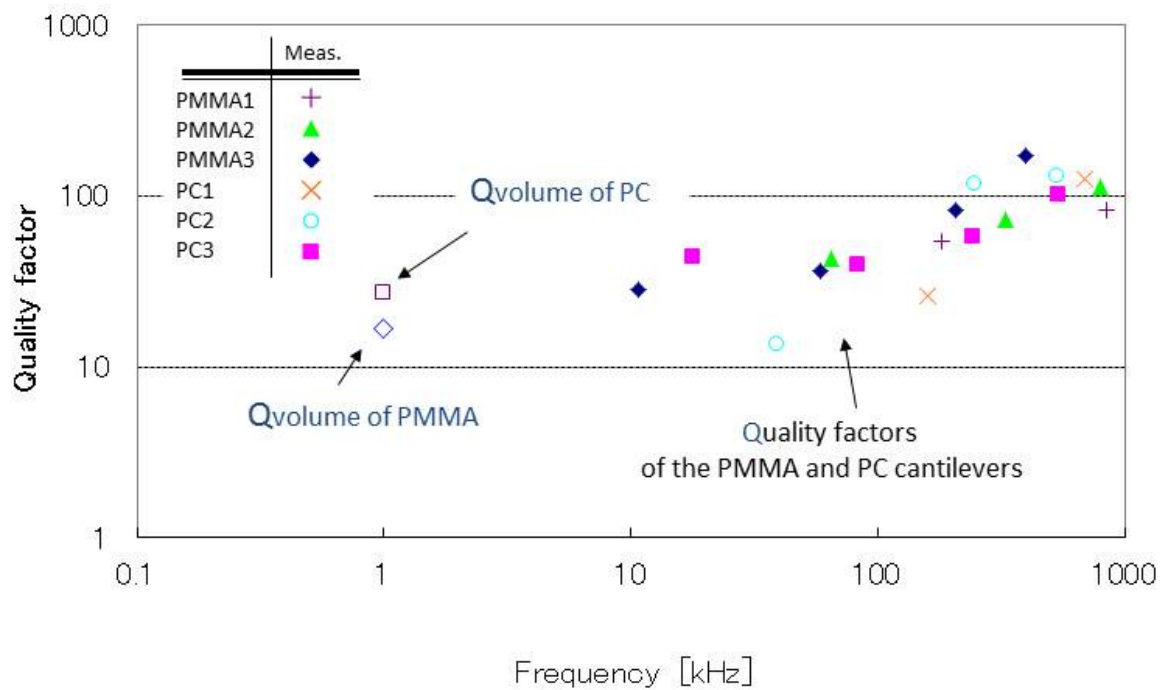


図 2-16 PMMA カンチレバーと PC カンチレバーの  $Q$  値（測定値）と材料の内部損失による  $Q_{volume}$ （理論値）の比較

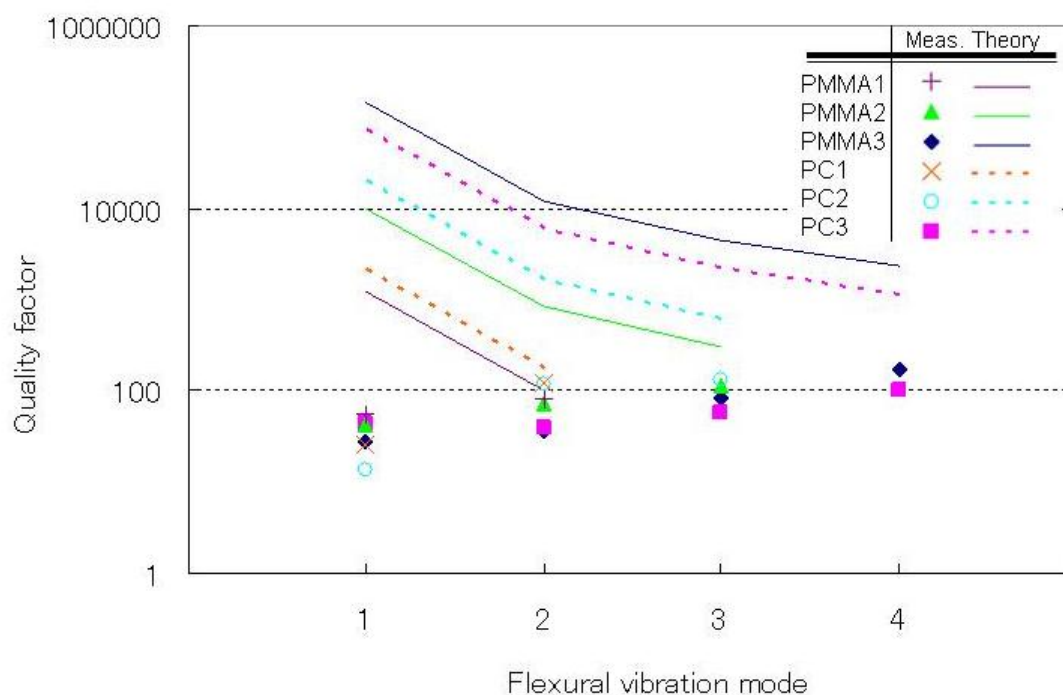


図 2-17 PMMA・PC カンチレバーの  $Q$  値（測定値）と構造のサポート部からの損失による  $Q_{support}$ （理論値）の比較

#### 2.4.2 ポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサの構成の考察

共振式のセンサの構成要素として振動子、振動検出部材、感応膜が挙げられる。質量検出のための共振式センサの振動子においては、高感度、低検出限界を達成するために高い共振周波数と高い  $Q$  値が求められる[33]。共振周波数に関しては PMMA カンチレバー、PC カンチレバー、PVDF カンチレバーに優劣はないと考える。 $Q$  値に関しては PMMA カンチレバーと PC カンチレバーはともに実験値として 100 以上の  $Q$  値が得られている。一方、PVDF カンチレバーの  $Q$  値は 20 程度である。よって、共振式 VOC センサの振動子の材料としては PMMA カンチレバーおよび PC カンチレバーが PVDF カンチレバーよりも優れている。

振動検出部材には機械エネルギーを電氣的エネルギーに効率よく変換する性質が求められる。2.4.1 において PVDF カンチレバーの  $Q$  値が一定値以上に上がらない要因を PVDF の圧電特性と考察したが、表 2.4 に示すように PVDF の有する圧電出力定数（圧電効果により機械エネルギーを電氣的エネルギー変換する定数）は他の圧電材料に比べ高い[58]。PVDF は振動子の材料としては PMMA、PC に劣るが、振動検出部材としては優れている。したがって、本研究のセンサの構成は PMMA カンチレバー、PC カンチレバーを振動子、PVDF 圧電フィルムを振動検出部材に用いる構成とする。

感応膜には高い VOC 吸着特性が求められる。さらに、本研究では低環境負荷のプロセスでセンサを作製することを目的としているため、感応膜も環境負荷の大きい半導体プロセスを用いずに成膜することが可能なポリマー材料を選択する。シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサの研究により、ポリブタジエン (polybutadiene, PBD) の VOC 吸着特性が優れていることが明らかになっている[37]。そこで、本研究のセンサは振動子に PMMA カンチレバー、PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成とする。

表 2.4 代表的な圧電材料の特性の比較 (<http://www.t-sensor.co.jp>)

特 性	単 位	PVDF	PZT	BaTiO <sub>3</sub>	備 考
密 度	10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>	1.78	7.5	5.7	
比誘電率	$\epsilon / \epsilon_0$	12	1200	1700	10kHz における特性
圧電歪定数 d <sub>31</sub>	10 <sup>-12</sup> C/N	23	110	78	電気→機械変換
圧電出力定数 g <sub>31</sub>	10 <sup>-3</sup> Vm/N	216	10	5	機械→電気変換
電気機械結合定数 k <sub>31</sub>	%	12	30	21	1kHz における特性
音響インピーダンス Z <sub>a</sub>	10 <sup>6</sup> kg/m <sup>2</sup> s	2.7	30	30	

● PVDF は、ポリフッ化ビニリデン。PZT は、ジルコン酸チタン酸鉛。BaTiO<sub>3</sub> はチタン酸バリウムを示す。

#### 2.4.3 ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式 VOC センサの実現可能性の考察

##### (1) 序論

ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式 VOC センサの実現可能性を考察する。まず、印刷・塗装、半導体、石油分野の工場において使用され、特に健康被害が注目されているトルエンの許容濃度 (200ppm, OSHA-PEL)[13]を基準とし、研究・開発が進められているシリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサのトルエンセンシング感度、検出限界濃度について述べる。次に、シリコンカンチレバーとポリマーカンチレバーの振動特性の比較検証により、トルエンの許容濃度を検出するためにポリマーカンチレバーに求められる Q 値とトルエンセンシング感度を考察する。続いて、ポリマーカンチレバーの設計思想を考察する。最後に、トルエンの許容濃度を検出するポリマーカンチレバーの寸法を考察し、ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式 VOC センサの実現可能性を評価する。

## (2) シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサの考察

シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサは厚さ  $2.5\mu\text{m}$  の PBD を表面に成膜した長さ  $500\mu\text{m}$ , 幅  $100\mu\text{m}$ , 厚さ  $5\mu\text{m}$  のシリコンカンチレバーの 4 次曲げ振動モードの共振周波数  $764\text{kHz}$  を用いて, トルエンセンシング感度  $0.62\text{Hz/ppm}$  を達成している[37]. カンチレバーを用いた共振式 VOC センサの VOC センシング感度  $S$  ( $\text{Hz/ppm}$ ) は下記の式(2-7)で表される[37].

$$S = -\frac{1}{2}f_r \frac{K_v M_v T_p}{0.0224 \times 10^6 \times \delta} \quad (2-7)$$

式(2-7)の  $f_r$  は共振周波数である.  $K_v$  は分配係数,  $M_v$  ( $\text{kg}$ ) は VOC の分子量,  $T_p$  ( $\text{m}$ ) は感応膜の厚さである.  $K_v$  は感応膜を希釈 VOC 内で平衡状態にした時の気体中の体積濃度に対する感応膜中の体積濃度の比で定義される. トルエンにおける PBD の  $K_v$  は 2200 である.  $0.0224$  ( $\text{m}^3$ ) は理想気体体積でモル比率を  $1\text{m}^3$  の濃度に変換する係数である.  $\delta$  ( $\text{kg/m}^2$ ) はカンチレバーの面密度であり, カンチレバー材料の密度と厚さの積により算出される. また, シリコンカンチレバーを用いた VOC センシング感度評価の短期周波数変動の標準偏差  $\sigma$  は  $0.11\text{Hz}$  と報告されている[37]. センサの精度を  $90\%$  ( $\pm 1.645\sigma$ ) と設定すると[59], シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサのトルエンの検出限界周波数は  $0.36\text{Hz}$  である. したがって, シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサのトルエンの検出限界濃度は約  $0.58\text{ppm}$  である.

## (3) ポリマーカンチレバーに求められる Q 値とトルエンセンシング感度の考察

シリコンカンチレバーとポリマーカンチレバーの Q 値の比較検証により, トルエンの許容濃度を検出するためにポリマーカンチレバーに求められる Q 値とトルエンセンシング感度について考察する. まず, シリコンカンチレバーの Q 値について述べる. 空気の粘性の影響を受ける中で振動するシリコンカンチレバーの Q 値 ( $Q_{air}$ ) は下記の式(2-4)と一致する[33].

$$Q_{air} = \frac{\kappa_n^2 W T^2 (\rho E / 12)^{1/2}}{6\pi\mu R L (1 + R / \delta)} \quad (2-4)$$

式(2-4)の  $\kappa_n$  は  $n$  次振動モードの係数,  $L$ ,  $W$ ,  $T$  はそれぞれカンチレバーの長さ, 幅, 厚さである.  $\mu$  は空気の粘性,  $R$  は等価スフィア半径,  $\delta$  はバウンダリレイヤーの厚さである. シリコンのヤング率  $E$  を  $130\text{GPa}$ , 密度  $\rho$  を  $2.3 \times 10^3\text{kg/m}^3$  とすれば[54], 長さ  $500\mu\text{m}$ , 幅  $100\mu\text{m}$ , 厚さ  $5\mu\text{m}$  のシリコンカンチレバーの 4 次曲げ振動モードにおける Q 値 ( $Q_{air}$ ) は 1615 である. 一方, 2.3.2 におけるポリマーカンチレバーの振動特性の評価で得られた PMMA カンチレバー, PC カンチレバーの Q 値の最大値はそれぞれ 173, 132 である. ポリマーカンチレバーの

Q 値の閾値を 100 と設定し、検出限界周波数が Q 値に反比例すると仮定すると、ポリマーカンチレバーの VOC センシング感度評価の短期周波数変動の標準偏差 $\sigma$ は 1.8Hz と推定される。さらに、センサの精度を 90% ( $\pm 1.645\sigma$ ) と設定すると[59], Q 値が 100 のポリマーカンチレバーの検出限界周波数は約 6Hz となる。よって、トルエンの許容濃度 200ppm を検出するためにポリマーカンチレバーに求められる Q 値は 100, トルエンセンシング感度は 0.03Hz/pmm となる。

#### (4) ポリマーカンチレバーの設計思想の考察

2.3.2 におけるポリマーカンチレバーの振動特性の評価結果より、高次の振動モードを用いれば同じ寸法のカンチレバーをより高い共振周波数を有する振動子として使用することが可能であることを示した。また、ポリマーカンチレバーを高次の振動モードで振動させることにより 100 以上の Q 値を得られることが明らかになった。一方で、2.4.1 の考察より、高い共振周波数を有する厚くて短いカンチレバーにおいては低次の振動モードであっても 100 以上の Q 値を得られる可能性がある。さらに、ポリマーカンチレバーの高次の振動モードは低次の振動モードのに比べて Q 値は構造のサポート部からの損失の影響を受け易い傾向にある。そこで、VOC の吸着量の変化に対して感度が高く質量検出性能の高い共振式センサを開発するため、ポリマーカンチレバーにおける振動モードと共振周波数、Q 値の関係を整理し、ポリマーカンチレバーの設計思想を考察する。

2.4.1 の考察より、ポリマーカンチレバーの高次の振動モード、特に厚くて短いカンチレバー、つまり高い共振周波数においては構造のサポート部からの損失による Q 値 ( $Q_{support}$ ) が支配的になる可能性が明らかになっている。そこで、構造のサポート部からの損失による Q 値 ( $Q_{support}$ ) が 100 となる寸法を下記の式(2-8)により設定する[53]。

$$Q_{support} = 100 = \alpha_n \left( \frac{L}{T} \right)^3 \quad (2-8)$$

式(2-8)の  $L$ ,  $T$  はそれぞれカンチレバーの長さ、厚さである。 $\alpha_n$  はカンチレバーにおける  $n$  次の曲げ振動モードの係数であり、 $\alpha_1 = 2.08$ ,  $\alpha_2 = 0.173$ ,  $\alpha_3 = 0.064$  and  $\alpha_4 = 0.033$  で表される。

さらに、2.3.2 より、ポリマーカンチレバーの共振周波数の実験値は、下記の式(2-1)より得られた理論値と一致していることが明らかになっている。

$$f_n = \frac{\kappa_n^2 T}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (2-1)$$

式(2-1)の  $\kappa_n$  は  $n$  次振動モードの係数であり、カンチレバーの曲げモードの係数は  $\kappa_1 = 1.875$ ,



$\kappa_2 = 4.694$ ,  $\kappa_3 = 7.855$ , and  $\kappa_4 = 10.996$  である.  $L$  と  $T$  はそれぞれカンチレバーの長さと厚さである.  $E$  と  $\rho$  はヤング率と密度である.

ここで, 式(2-8)を  $L$  について整理し, 式(2-1)に代入すると下記の式 (2-9) となる.

$$f_n = \frac{\kappa_n^2}{2\pi L^2} \sqrt[3]{\frac{\alpha_n}{100}} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (2-9)$$

式(2-9)は各振動モードにおいて構造のサポート部からの損失 ( $Q_{support}$ ) が支配的な状態において,  $Q$  値が 100 となるポリマーカンチレバー長さと共振周波数の関係を表す. 1, 2, 3, 4 次の曲げ振動モードにおける構造のサポート部からの損失 ( $Q_{support}$ ) が 100 となる PC カンチレバー長さと共振周波数の関係を図 2-18 に示す. PC のヤング率  $E_c$  は 2.25 GPa, PC の密度  $\rho_c$  は  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とした[54]. 振動モードが高くなるに従い同じ寸法における共振周波数が高くなることから分かる. PMMA カンチレバーにおいても 1, 2, 3, 4 次の曲げ振動モードにおけるカンチレバー長さと共振周波数の関係は同じ傾向を示す. つまり, 高い共振周波数と高い  $Q$  値を両立するポリマーカンチレバーを設計するためには高次の曲げ振動モードを用いる思想が適していることが分かる. ポリマーカンチレバーの共振周波数が高い方が VOC の吸着量の変化に対して感度が高いセンサであり,  $Q$  値が高いほど質量検出の分解能が高いセンサである. したがって, VOC の吸着量の変化に対して感度が高く質量検出性能の高い共振式センサを開発するためにはポリマーカンチレバーの高次の曲げ振動モードを用いる設計思想が有効であると考えられる.

#### (5) トルエン許容濃度を検出するポリマーカンチレバーの寸法の考察

トルエンの許容濃度 200ppm を検出するためにポリマーカンチレバーに求められる  $Q$  値は 100, トルエンセンシング感度は 0.03Hz/ppm であることを先に述べた. また, VOC の吸着量の変化に対して感度が高く質量検出性能の高い共振式センサを開発するためにはポリマーカンチレバーの高次の曲げ振動モードを用いる設計思想が有効であることを示した.

そこで, まず, 式(2-8)により 3 次の曲げ振動モード, 4 次の曲げ振動モードでサポート部からの損失による  $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) が 100 となる寸法を導出した[53]. 3 次の曲げ振動モード, 4 次の曲げ振動モードでサポート部からの損失による  $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) が 100 となるポリマーカンチレバー長さとポリマーカンチレバー厚さの関係を図 2-19 に示す. ポリマーカンチレバー長さと厚さは線形の相関関係にあり, 図 2-19 のそれぞれの直線の下側の寸法のポリマーカンチレバーであれば構造のサポート部からの損失による  $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) が 100 以上となる.

次に, トルエンセンシング感度 0.03Hz/ppm を達成するポリマーカンチレバーの寸法について考察する. カンチレバーを用いた共振式 VOC センサの VOC センシング感度  $S$  (Hz/ppm)

を表す式(2-7)にポリマーカンチレバーの共振周波数を表す式 (2-1) を代入すると下記の式 (2-10)となる.

$$S = -\frac{1}{2} \frac{\kappa_n^2 T}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \frac{K_v M_v T_p}{0.0224 \times 10^6 \times \sigma} \quad (2-9)$$

カンチレバーの面密度 $\sigma$  (kg/m<sup>2</sup>)はカンチレバー材料の密度 $\rho$ とカンチレバー厚さ $T$ の積のため, トルエンセンシング感度 $S$ はポリマーカンチレバーの長さ $L$ と PBD の厚さの $T_p$ の関数で示される.

3 次の曲げ振動モードにおける PMMA カンチレバーと PC カンチレバーのトルエンセンシング感度とカンチレバー寸法と PBD の厚さの関係を図 2-20, 4 次の曲げ振動モードにおける PMMA カンチレバーと PC カンチレバーのトルエンセンシング感度とカンチレバー寸法と PBD の厚さの関係を図 2-21 に示す. 図 2-20 と図 2-21 には図 2-19 で示した 3 次の曲げ振動モード, 4 次の曲げ振動モードでサポート部からの損失による $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) が 100 となるカンチレバー長さ $L$ とカンチレバー厚さ $T$ の関係もそれぞれプロットしている. カンチレバーが短くなるに従いトルエンセンシング感度が高くなっており, カンチレバーの小型化によりセンサが高感度化することが分かる. また, PC カンチレバーと PMMA カンチレバーのトルエンセンシング感度と寸法の関係に顕著な差異はない. トルエンの許容濃度を検出するためにポリマーカンチレバーに求められる $Q$  値とトルエンセンシング感度はそれぞれ 100, 0.03Hzpmm である. 図 2-20 より, 例えば, 2.5 $\mu$ m 以上の PBD を成膜した長さ 1500 $\mu$ m 以下, 厚さ 100 $\mu$ m 以下の PMMA カンチレバー, PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードを用いれば, 許容濃度 (OSHA-PEL の勧告値)のトルエンを検出可能なセンサ形態と成り得ることが明らかになった.

## (5) 結論

シリコンカンチレバーを用いた共振式 VOC センサのトルエンセンシング感度, 振動特性とポリマーカンチレバーの振動特性の比較検証により, 2.5 $\mu$ m 以上の PBD を成膜した長さ 1500 $\mu$ m 以下, 厚さ 100 $\mu$ m 以下の PMMA カンチレバー, PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードを用いれば, 工場におけるトルエン許容濃度 200ppm(OSHA-PEL)を検出可能な共振式 VOC センサと成り得ることが明らかになった. また, ポリマーカンチレバーを小型化することにより, センサのさらなる高感度化が可能であることを示した. さらに, 2.2.2 において長さ約 500 $\mu$ m, 厚さ約 10 $\mu$ m の PMMA カンチレバー, PC カンチレバーを成形することが可能となっている. したがって, ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式 VOC センサは実現可能であることが明らかになった.

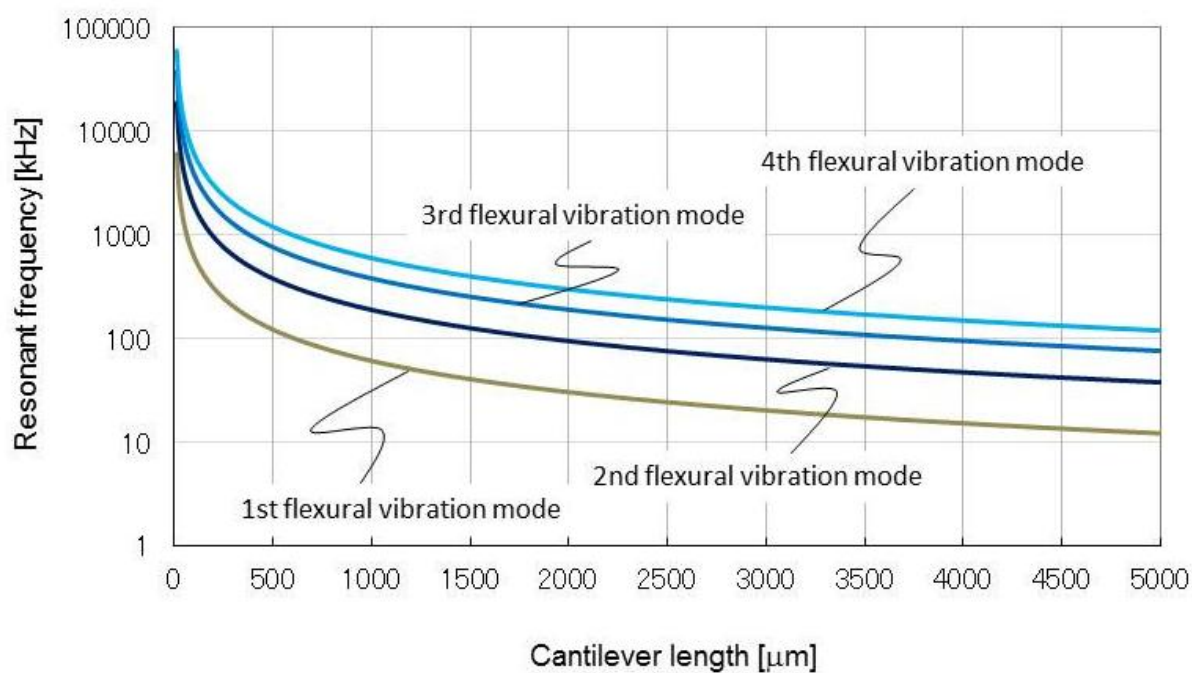


図 2-18 1, 2, 3, 4 次の曲げ振動モードにおける構造のサポート部からの損失による  $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) が 100 となる PC カンチレバー長さ と共振周波数の関係

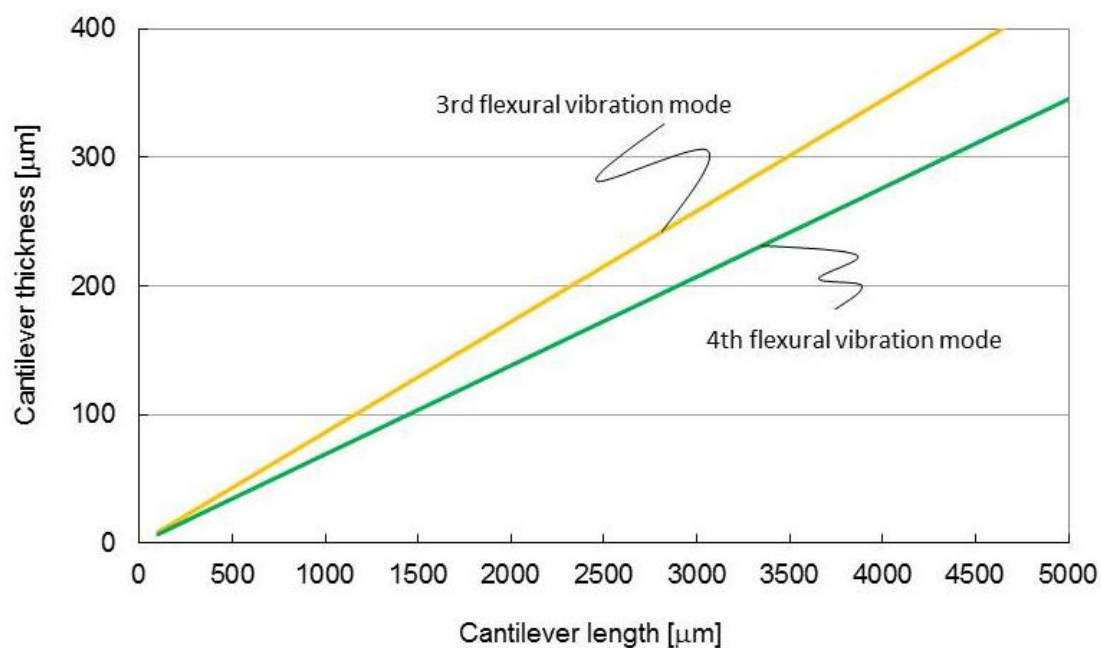


図 2-19 3 次の曲げ振動モード, 4 次の曲げ振動モードでサポート部からの損失による  $Q$  値 ( $Q_{support}$ ) が 100 となるポリマーカンチレバー長さ とカンチレバー厚さの関係

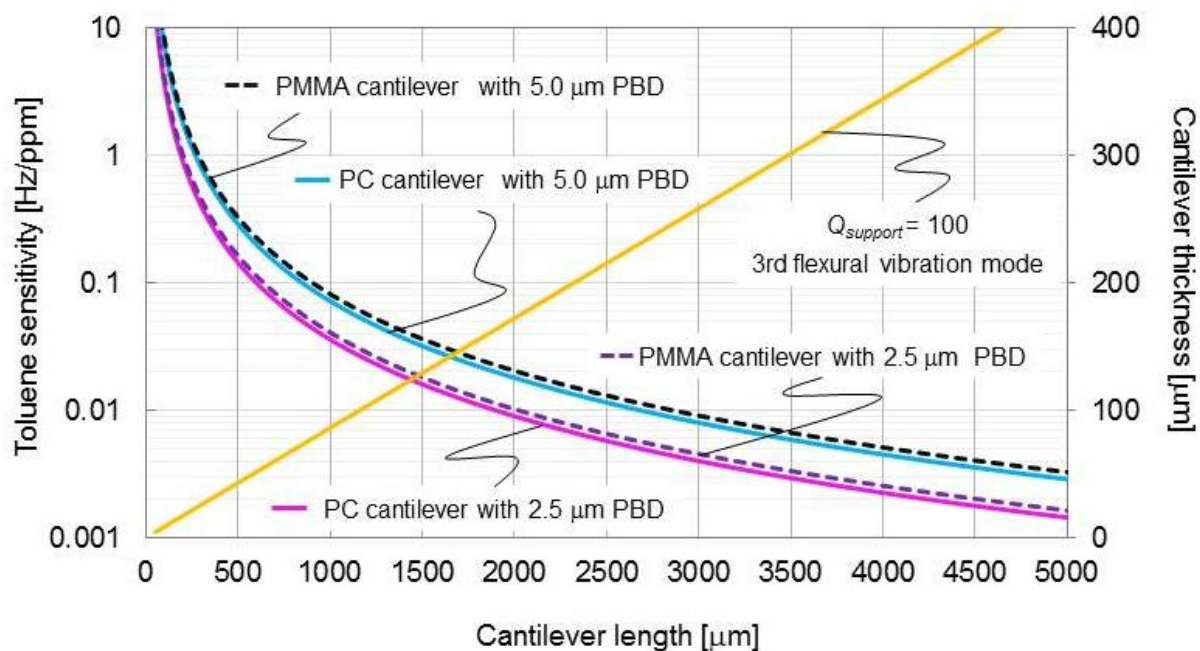


図 2-20 3 次の曲げ振動モードにおける PMMA カンチレバーと PC カンチレバーのトルエンセンシング感度とカンチレバー寸法と PBD の厚さの関係

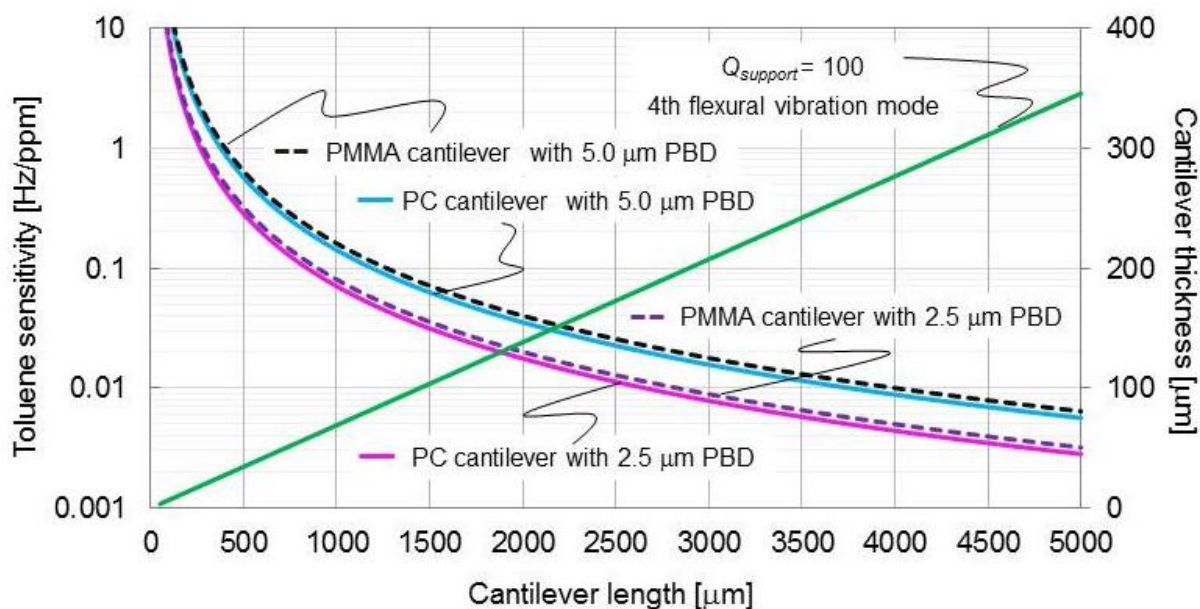


図 2-21 4 次の曲げ振動モードにおける PMMA カンチレバーと PC カンチレバーのトルエンセンシング感度と PBD 厚さとカンチレバー寸法の関係

### 2.5 おわりに

本章では、ポリマーカンチレバーの加工法の確立とその振動特性の評価に関わる研究を進めた。

はじめに、製品化時の低コスト大量生産に適したホットエンボスを応用した加工と少量多種のプロトタイピングに適したレーザーによる加工の 2 種の手段によるポリマーカンチレバーの加工法を確立した。それぞれの加工法で長さ 500 $\mu\text{m}$ 、幅 100 $\mu\text{m}$ 、厚さ 10 $\mu\text{m}$  程度の小型のポリマーカンチレバーを成形可能であることを明らかにし、ポリマー構造体の設計自由度を広げるための重要なデータを示した。

次に、PMMA、PC、PVDF カンチレバーの共振周波数は 10kHz-1MHz の超音波帯域において、振動モードが高くなるに従い高くなり、その共振周波数は一般的なシリコンカンチレバーと同等であることを明らかにした。また、PMMA、PC カンチレバーの Q 値は 10kHz-1MHz の超音波帯域において、振動モードが高くなるに従い高くなり、高次の振動モードにおいて 100 以上の Q 値が得られることを明らかにし、ポリマー構造体の設計において重要なデータを示した。

最後に、2.5 $\mu\text{m}$  以上の PBD を成膜した長さ 1500 $\mu\text{m}$  以下、厚さ 100 $\mu\text{m}$  以下の PMMA、PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードを用いれば、工場におけるトルエン許容濃度を検出可能な共振式 VOC センサと成り得ることを示した。

以上の検討を通じて、ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の共振式 VOC センサが実現可能であることを明らかにした。

## 第3章 ポリマーカンチレバーセンサの開発と基本特性の評価

### 3.1 はじめに

第2章では、ポリマーカンチレバーを用いた工場環境モニタリング用途の共振式 VOC センサが実現可能であることを明らかにした。しかし、振動子、振動検出部材、感応膜を有する共振式 VOC センサの構成とはなっていない。

そこで、本章では振動子に PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサ（ポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサ）の原理検証を進め、ポリマーカンチレバーセンサによる VOC センシングが可能であることを明らかにする。

センサ原理の検証に用いたポリマーカンチレバーセンサの材料と寸法を表 3.1 に示す。2.3.2 より、PC カンチレバーの Q 値は振動モードが高くなるに従い高くなることが明らかになった。また、2.4.1 の考察より、PC カンチレバーの高次の振動モードの Q 値は構造のサポート部からの損失の影響を受ける可能性があることを示した。以上を考慮し、入手した市販の PC 板の厚さで 3 次の曲げ振動モードにおいて Q 値が最大値をとるようにカンチレバー寸法を設計した。

表 3.1 ポリマーカンチレバーセンサの材料と寸法

	Material	Cantilever length [ $\mu\text{m}$ ]	Cantilever width [ $\mu\text{m}$ ]	Cantilever thickness [ $\mu\text{m}$ ]	PVDF thickness [ $\mu\text{m}$ ]	PBD thickness [ $\mu\text{m}$ ]
Polymer cantilever sensor	PC	2494	503	265	28	2.5

## 3.2 ポリマーカンチレバーセンサを用いた VOC センシングの原理

ポリマーカンチレバーセンサを用いた VOC センシングの原理を図 3-1 に示す。共振式 VOC センサに必須の構成要素として、振動子、振動検出部材、感応膜が挙げられる。本研究で開発するポリマーカンチレバーセンサは、振動子・検出部材・感応膜をすべてポリマー材料から構成することを目的としている。ポリマーカンチレバーセンサは振動子としてのポリマーカンチレバーとポリマーカンチレバーの振動を検出するための PVDF 圧電フィルムと VOC を吸着するための PBD で構成される。

ポリマーカンチレバーと PVDF 圧電フィルムと PBD で構成されるポリマーカンチレバーセンサは外部振動部材に実装される。外部振動部材は発振回路と周波数カウンタで構成されるセンシング回路に接続される。センシング回路の励起信号が外部振動部材に加わるとポリマーカンチレバーは共振周波数で振動する。ポリマーカンチレバーの振動エネルギーは PVDF 圧電フィルムに伝わる。PVDF 圧電フィルムはその圧電効果により、振動エネルギーを電圧に変換する。PVDF の出力電圧は発振回路に入力され、PBD が成膜されたポリマーカンチレバーは共振周波数で発振された状態となる。ポリマーカンチレバーの共振周波数は周波数カウンタに入力される。

共振式 VOC センサは、質量によるカンチレバーの共振周波数の変化により VOC ガスを検出する。ポリマーカンチレバーセンサにおいては、ポリマーカンチレバーに成膜された PBD が VOC ガスを吸着すると、ポリマーカンチレバーの質量が増加し、共振周波数が低下する。よって、VOC ガスはポリマーカンチレバーの共振周波数シフトより検出できる。共振周波数シフト  $\Delta f_r$  は検出質量  $\Delta m$  により定義され、下記の式(3-1)で表される[60]。

$$\Delta f_r = -\Delta m \frac{f_r}{2m} \quad (3-1)$$

式(3-1)の  $f_r$  と  $m$  はそれぞれ PBD が成膜されたポリマーカンチレバーの共振周波数と質量である。カンチレバーを用いた共振式 VOC センサにおけるモル比率で表す濃度  $C$  は共振周波数シフト  $\Delta f_r$  を用いて下記の式(3-2)で表される[37]。

$$C = -2 \frac{\Delta f_r}{f_r} \frac{0.0224 \times m}{K_v M_v A_c T_p} \quad (3-2)$$

式(3-2)の  $f_r$  と  $m$  はそれぞれ PBD が成膜されたポリマーカンチレバーの共振周波数と質量である。 $K_v$  は PBD の分配係数であり、PBD を希釈 VOC 内で平衡状態にした時の気体中の体積濃度に対する感応膜中の体積濃度の比で定義される。 $M_v$  (kg) は VOC の分子量、 $A_c$  と  $T_p$  は

カンチレバーの上面の面積と PBD の厚さである。  $0.0224 \text{ (m}^3\text{)}$  は理想気体体積でモル比率を  $1 \text{ m}^3$  の濃度に変換する係数である。したがって、VOC 濃度はポリマーカンチレバーセンサの共振周波数シフトにより算出される。式(3-2)は高次の振動モードの共振周波数シフトにおいても適用できる。

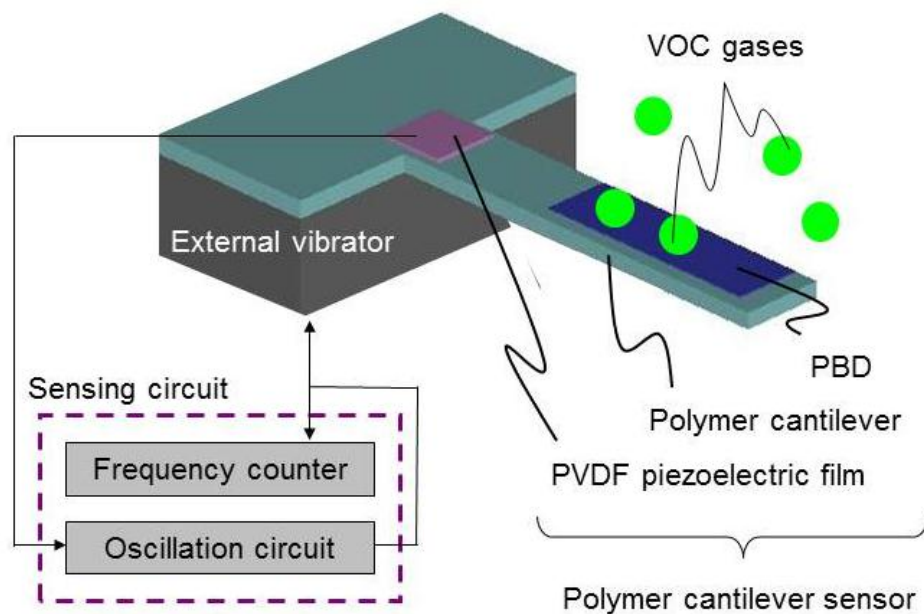


図 3-1 ポリマーカンチレバーセンサを用いた VOC センシングの原理



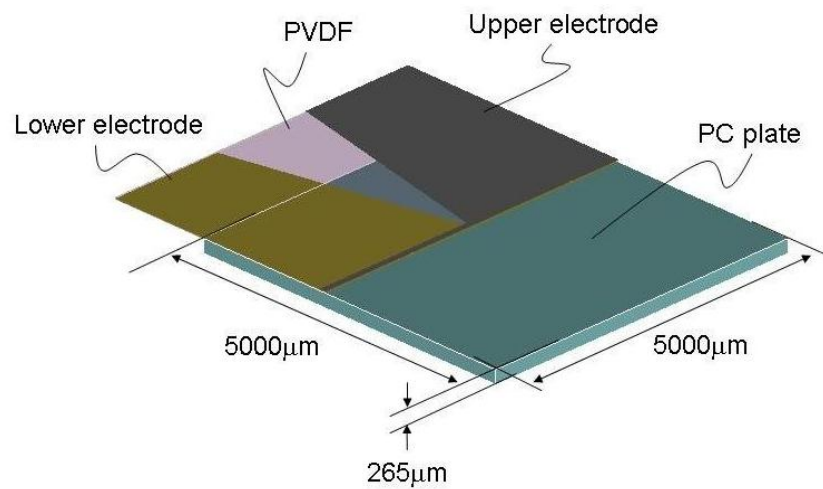
### 3.3 ポリマーカンチレバーセンサの作製

ポリマーカンチレバーセンサの作製にはプロトタイピングに適したレーザー加工法(2.2.2)を採用した。また、ポリマーカンチレバーの材料はPCを選択した。

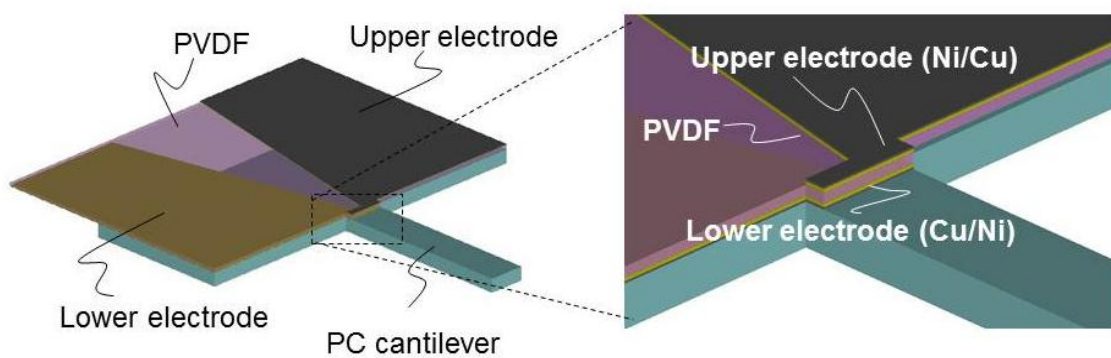
ポリマーカンチレバーセンサの作製工程を図 3-2(a), (b), (c)に示す。まず、PVDF 圧電フィルム (1-1003702-7, 東京センサ株式会社) を加工する (図 3-2 (a))。PVDF 圧電フィルムは精密カッターで  $5000\text{ }\mu\text{m} \times 3500\text{ }\mu\text{m}$  の大きさに切り出す。PVDF 圧電フィルムは表面電極 (Ni/Cu) と PVDF と裏面電極 (Cu/Ni) で構成される。Ni 電極, Cu 電極, PVDF の厚さはそれぞれ  $10\text{ nm}$ ,  $70\text{ nm}$ , and  $28\text{ }\mu\text{m}$  である。表面電極と裏面電極の Ni, Cu はポリイミドでマスクキングし, 塩化第二鉄溶液によりウェットエッチングする。表面電極と裏面電極のオーバーラップ領域は約  $100\text{ }\mu\text{m} \times 5000\text{ }\mu\text{m}$  である。次に, PVDF 圧電フィルムを  $265\text{ }\mu\text{m}$  厚の PC 平板 (PC-1000, 積水成型株式会社) に接着剤 (EPOCLEAR, コニシ株式会社) を用いて接合する (図 3-2 (a))。接合の押圧は  $150\text{ kPa}$  である。続いて, PC カンチレバーを  $248\text{ nm}$  波長 KrF エキシマレーザーにより成形する (図 3-2 (b))。加工面エネルギーは  $11\text{ J/cm}^2$ , ショット数は 270 である。PVDF 圧電フィルムの表面電極と裏面電極のオーバーラップ領域は PC カンチレバーの固定端に配置される。最後に, 厚さ  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  の PBD (181382, シグマ-アドリッチ株式会社) を PC カンチレバー上面に成膜する (図 3-2 (c))。

作製したポリマーカンチレバーセンサ全体を図 3-3, PC カンチレバー部を拡大した写真を図 3-4 に示す。PC カンチレバーは, 右側の透明な部分で, VOC を吸着するための PBD は, PC カンチレバーの上面に成形されている。PC カンチレバーの長さは  $2494\text{ }\mu\text{m}$ , 幅は  $503\text{ }\mu\text{m}$ , 厚さは  $265\text{ }\mu\text{m}$ , PBD の厚さは  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  であった。振動を検出するための PVDF 圧電フィルムは, 点線で囲んだ部分にあり,  $100\text{ }\mu\text{m}$  程度飛び出した部分が PC カンチレバーの付け根の部分を覆っている。PVDF 圧電フィルムの表面電極と裏面電極のオーバーラップ領域は PC カンチレバーの付け根部分の  $100\text{ }\mu\text{m} \times 503\text{ }\mu\text{m}$  の部分に配置されている。

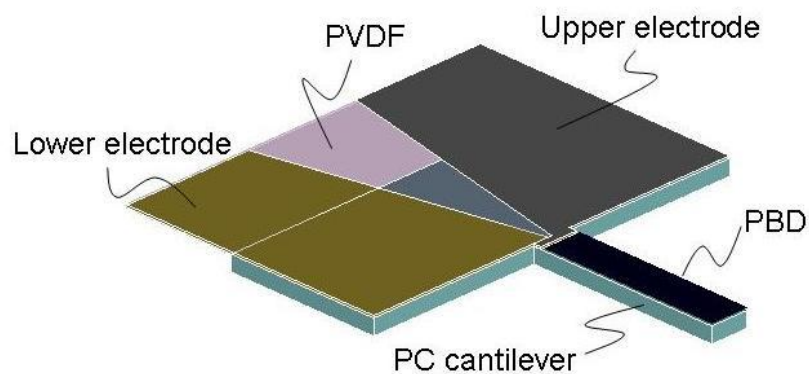
ポリマーカンチレバーセンサは外部振動子としての  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  の PZT (ジルコン酸チタン酸鉛, 日本セラテック株式会社) に接着剤 (EPOCLEAR, コニシ株式会社) を用いて固定し, 評価のためセラミックパッケージ (48LD QUAD, 京セラ株式会社) に実装している。PZT 振動子は Au ワイヤーによってセラミックパッケージの電極パッドと接続されている。PVDF 圧電フィルは Cu 泊と Au ワイヤーによってセラミックパッケージの電極パッドと接続されている。



(a) The PVDF piezoelectric film was formed and bonded to the PC plate.



(b) The PC cantilever was fabricated with an excimer laser



(c) A PBD film was coated on the upper surface of the PC cantilever.

図 3-2 ポリマーカンチレバーセンサの作製工程

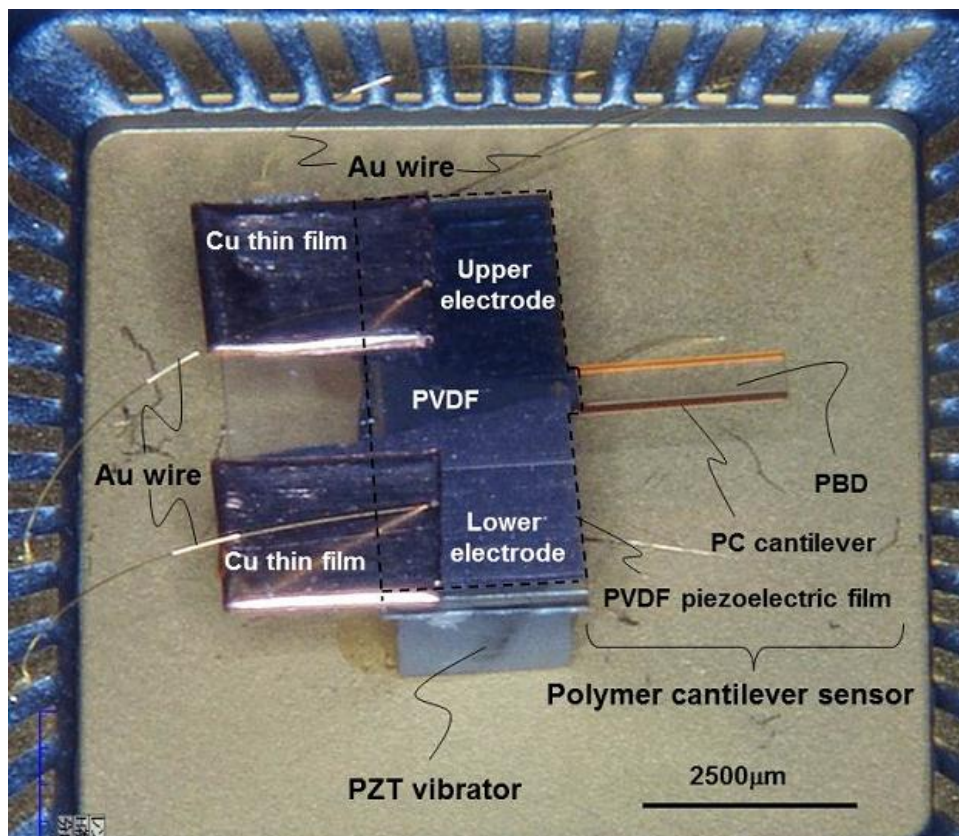


図 3-3 作製したポリマーカンチレバーセンサ

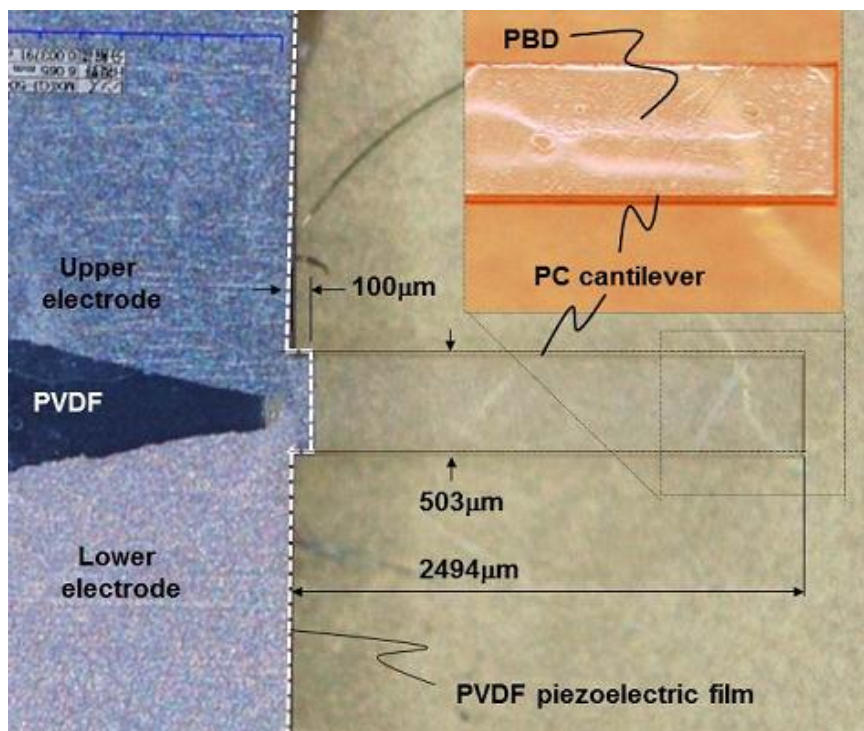


図 3-4 ポリマーカンチレバーセンサの PC カンチレバー部の顕微鏡写真

### 3.4 PVDF を利用したポリマーカンチレバーの共振周波数の検出

ポリマーカンチレバーセンサの共振式センサとしての基本特性の評価を目的として、PC カンチレバーの高次の振動モードの共振ピークを PVDF 圧電フィルムの出力として直接検出する研究を進めた。

まず、PC カンチレバーの振動モードと共振周波数の関係を明らかにするために有限要素法 (FEM) によるモーダル解析を行った。モーダル解析には COVENTOR®を用いた。FEM で解析した PC カンチレバーの振動モードのコンンター図を図 3-5 に示す。メッシュタイプは四面体メッシュ、周波数帯域は 1kHz から 250kHz とした。節点数は 45551 である。PC のヤング率と密度は 2.25 GPa,  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とした[54]。表 3.2 に FEM で解析した振動モードと共振周波数をまとめて示す。PC カンチレバーの 1 次, 2 次, 3 次曲げ振動モードの共振周波数は 9.6 kHz, 57.4 kHz, 149.8 kHz である。

次に、PC カンチレバーの周波数応答をレーザードップラ振動計により測定した。図 3-6 にレーザードップラ振動計を用いた PC カンチレバーの周波数応答評価システムを示す。測定は PBD を成膜する前の図 3-3 に示すポリマーカンチレバーセンサを用いた。PC カンチレバーの周波数応答はネットワークアナライザ (表 2.3) とレーザードップラ振動計により測定した。ネットワークアナライザの出力 (224mV) は PZT 振動子に入力される。励起周波数は 10Hz のバンド幅で 10Hz から 250kHz の間で連続的にスイープさせた。PZT 振動子により励起された PC カンチレバー先端の振動はレーザードップラ振動計により検出される。さらに本測定では、PC カンチレバー固定端の振動もレーザードップラ振動計により評価した。レーザードップラ振動計により検出されたカンチレバー先端の振動および固定端の振動はネットワークアナライザに入力される。測定は大気圧,  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  の条件で実施した。

レーザードップラ振動計により検出された PC カンチレバー先端および固定端の周波数応答を図 3-7 に示す。実線はカンチレバー先端の振動、点線は固定端の振動である。PC カンチレバー先端では PC カンチレバーの 1 次, 2 次, 3 次の曲げ振動モードの共振ピークが検出され共振周波数はそれぞれ 10.1 kHz, 52.6 kHz, 147.6kHz であった。また、カンチレバー先端では曲げ振動モード以外に 37.6 kHz と 135.1 kHz に共振ピークが確認されている。一方、カンチレバー固定端の振動では 37.6 kHz の共振ピークが検出され、135.1 kHz の共振ピークが検出されていない。37.6 kHz の共振ピークは FEM による PC カンチレバーのモーダル解析でも検出されていないため、ポリマーカンチレバーセンサと PZT 振動子を含めた系全体としての共振周波数である。135.1 kHz の共振ピークは FEM による PC カンチレバーのモーダル解析でカンチレバーの X 方向 (カンチレバーの長手方向) の振動モードとして検出されている。ポリマ

ーカンチレバーセンサでは PC カンチレバーは PZT 振動子により加振されるため、X 方向の振動モードが完全な X 方向の振動とならずにレーザードップラ振動計により検出されたと考えられる。

続いて、ポリマーカンチレバーセンサの周波数応答を PVDF 圧電フィルムの出力電圧として検出した。測定は PBD を成膜する前のポリマーカンチレバーセンサと PBD を成膜した後のポリマーカンチレバーセンサについて行った。図 3-8 にポリマーカンチレバーセンサの周波数応答評価システムを示す。センサの周波数応答はネットワークアナライザ（表 2.3）により測定した。ネットワークアナライザの出力（224mV）は PZT 振動子に入力される。励起周波数は 10Hz のバンド幅で 10Hz から 250kHz の間で連続的にスイープさせた。PVDF 圧電フィルムの出力電圧はネットワークアナライザに入力され、励起周波数とともに記録される。測定は大気圧、 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  の条件で実施した。

ポリマーカンチレバーセンサの周波数応答評価により、PVDF 圧電フィルムの出力電圧として検出された PBD を成膜する前の PC カンチレバーと PBD が成膜された PC カンチレバーの周波数応答を図 3-9 に示す。PBD を成膜する前の PC カンチレバーの 1 次、2 次、3 次の曲げ振動モードの共振周波数は PVDF 圧電フィルムの出力として直接検出され、それぞれ 10.1 kHz, 52.6 kHz, 147.6 kHz であった。レーザードップラ振動計で測定した PC カンチレバー先端の 1 次、2 次、3 次の曲げ振動モードの共振周波数の 10.1 kHz, 52.6 kHz, 147.6 kHz と一致する。以上の検証により、ポリマーカンチレバーセンサは PVDF 圧電フィルムにより PC カンチレバーの高次の曲げ振動モードの共振ピークを検出可能であることが分かった。

PBD が成膜された PC カンチレバーの 1 次、2 次、3 次の曲げ振動モードの共振周波数は PVDF 圧電フィルムの出力として直接検出され、それぞれ 10.1 kHz, 51.7 kHz, 147.5 kHz であった。PBD の成膜による共振周波数の低下は 2% 以下である。また、PBD が成膜された PC カンチレバーの 1 次、2 次、3 次の曲げ振動モードは PVDF 圧電フィルムの 0.05 mV, 0.15 mV, and 0.84 mV の出力として検出され、それぞれの振動モードで共振時の出力は非共振時の出力に対して約 10dB の利得がある。以上の検証により、共振式 VOC センサとして発振回路に組み込み VOC をセンシングするために十分な出力電圧と利得が得られることを明らかにした。

最後に、PVDF 圧電フィルムの出力電圧として検出した周波数応答より PBD が成膜された PC カンチレバーの 1 次、2 次、3 次の曲げ振動モードの Q 値を算出した。Q 値は周波数応答のピークの周波数  $f_r$  とピークの出力 -3dB のバンド幅  $\Delta f_{-3dB}$  より、下記の式(3-3)で算出した[56]。

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{-3dB}} \quad (3-3)$$

図 3-10 に PVDF 圧電フィルムの出力として検出した PBD が成膜された PC カンチレバーの共振周波数と Q 値を合わせて示す。Q 値は共振周波数が高くなるに従い高くなる。3 次曲げ振動モードの共振周波数は 147.5kHz, Q 値は 163 であった。以上の検証により、振動子に PC



カンチレバー，振動検出部材に PVDF 圧電フィルム，感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサの形態であっても高次の振動モードにおいて 100 以上の Q 値が得られることを明らかにした。

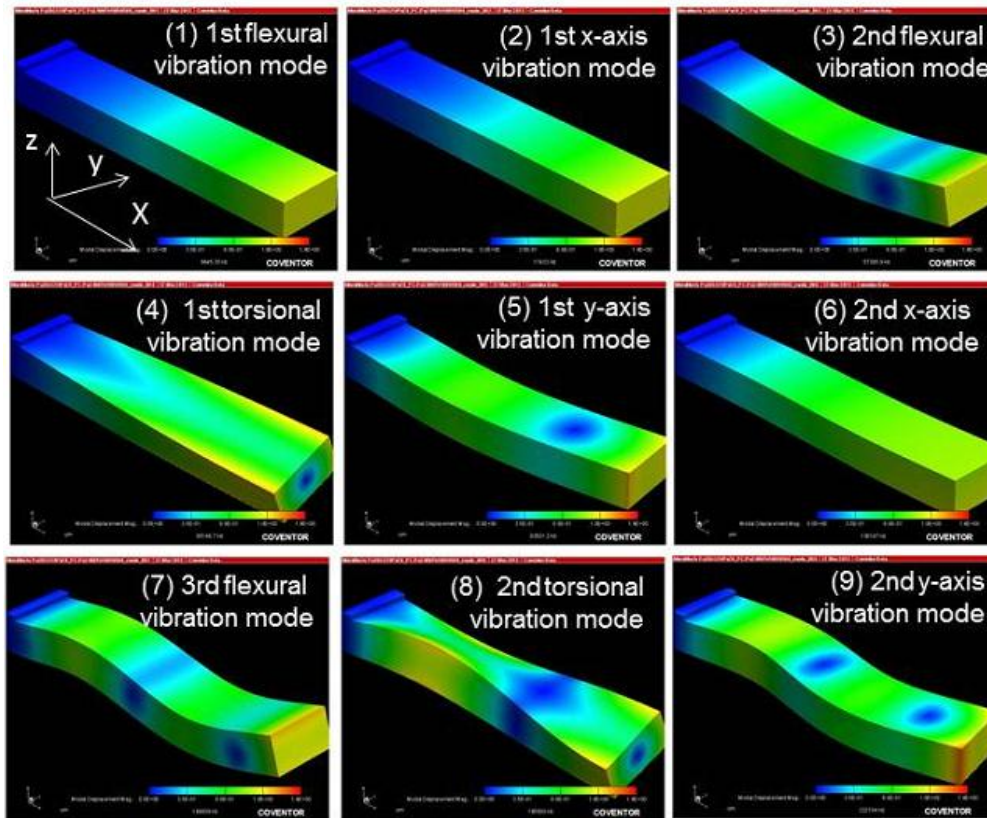


図 3-5 PC カンチレバーの振動モードのコンター図

表 3.2 FEM で解析した PC カンチレバーの振動モードと共振周波数

MODE	Vibration mode	Frequency [kHz]
1	1st flexural vibration mode	9.6
2	1st X-axis vibration mode	17.4
3	2nd flexural vibration mode	57.4
4	1st torsional vibration mode	65.1
5	1st y-axis vibration mode	93.5
6	2nd X-axis vibration mode	138.2
7	3rd flexural vibration mode	149.8
8	1st torsional vibration mode	195.9
9	2nd X-axis vibration mode	222.1

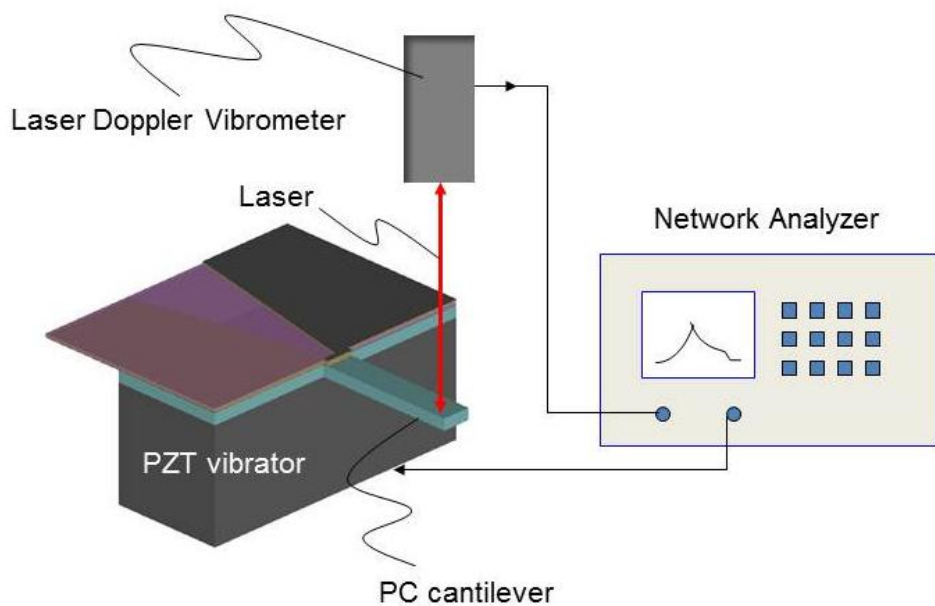


図 3-6 レーザードップラ振動計を用いた PC カンチレバーの周波数応答評価システム

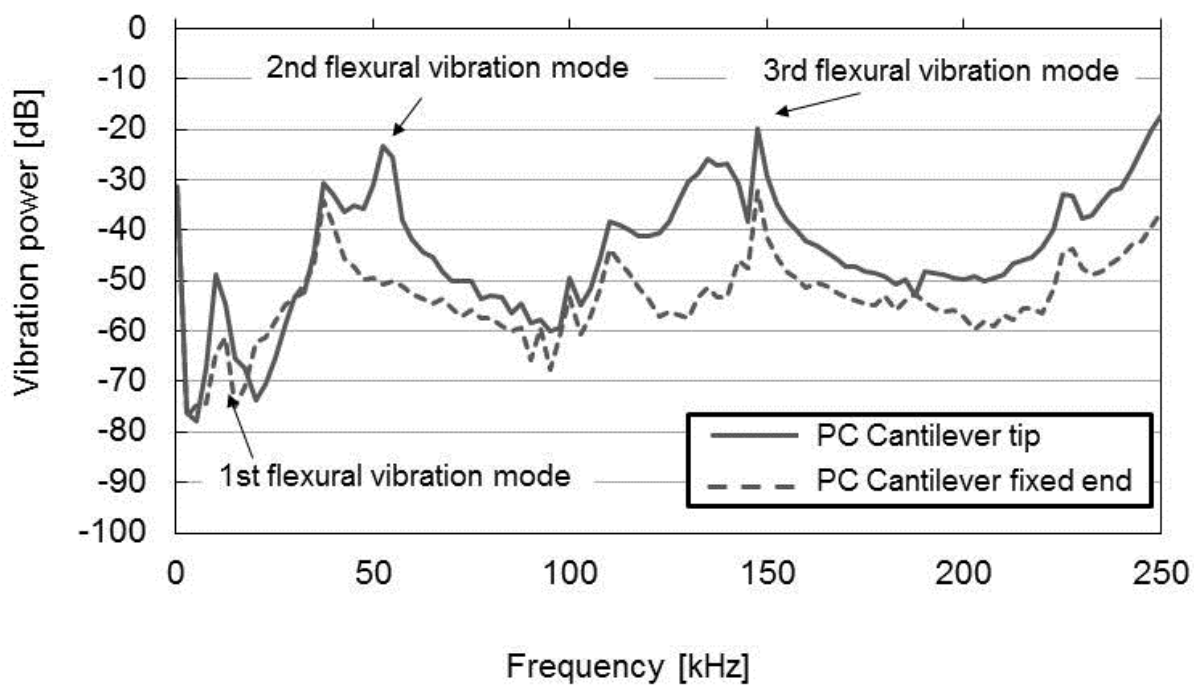


図 3-7 レーザードップラ振動計の出力として検出された PC カンチレバー先端および固定端の周波数応答

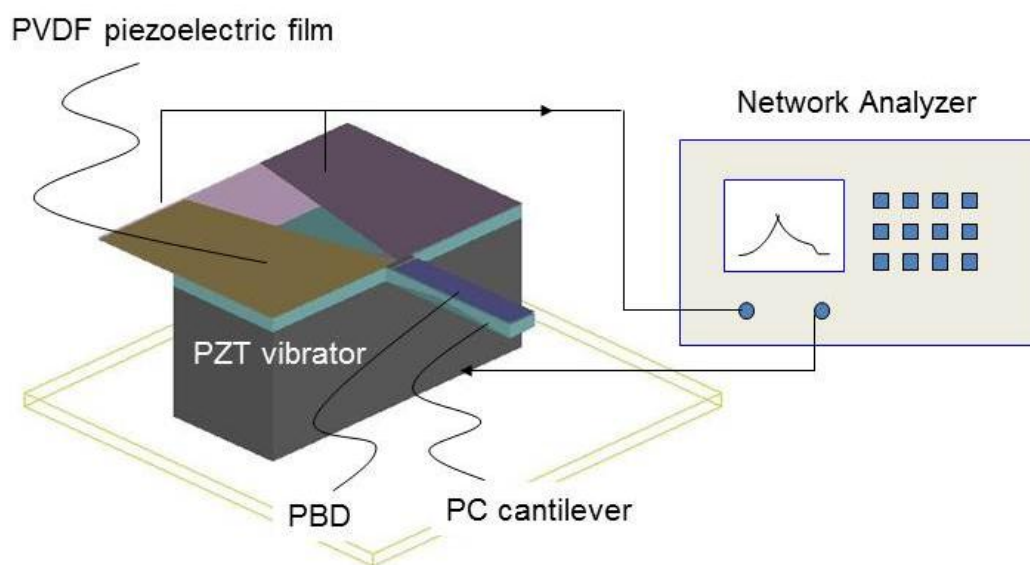


図 3-8 ポリマーカンチレバーセンサの周波数応答評価システム

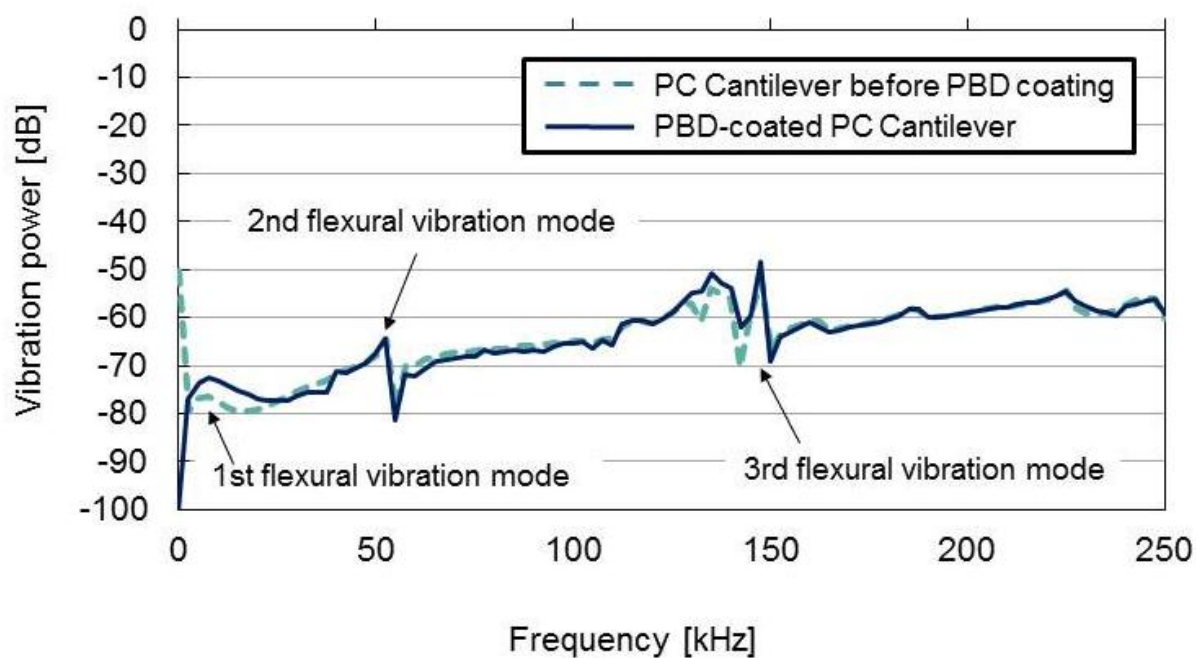


図 3-9 PVDF の出力として検出された PBD を成膜する前の PC カンチレバーと PBD が成膜された PC カンチレバーの周波数応答



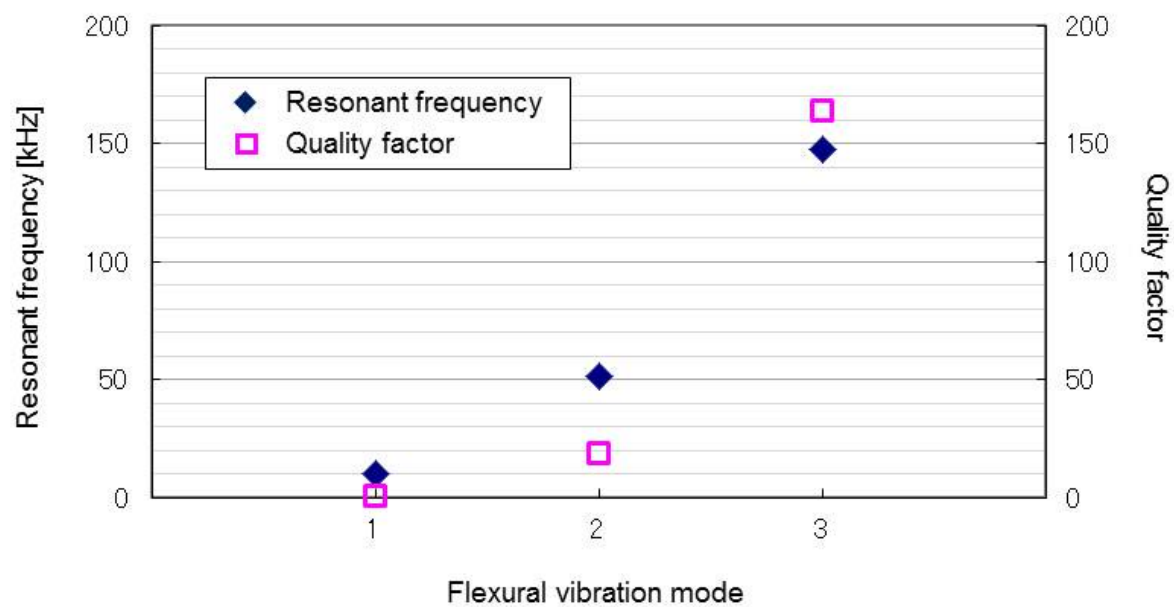


図 3-10 PBD が成膜された PC カンチレバーの共振周波数と Q 値

## 3.5 ポリマーカンチレバーセンサによる VOC の検出

### 3.5.1 センサ評価システムの構築

ポリマーカンチレバーセンサの VOC センシング感度を評価するために、評価システムを構築した。VOC センシング感度評価システムを図 3-11 に示す。VOC センシング感度評価システムは VOC 希釈フローシステムと温度制御チャンバーとセンシング回路で構成される。

VOC 希釈フローシステムの構成図を図 3-12 に示す。VOC 希釈フローシステムは窒素ソースとマスフローコントローラ (MFC) とサーモスタットと 4 ウェイバルブ (4 way V) で構成される。VOC 希釈フローシステムはメインの 2 つのラインを有している。1 つは任意の流量で窒素ガスを供給するクリーンライン、1 つは任意の濃度と流量で VOC ガスを供給する希釈ラインである。メインの 2 つのラインは 4 ウェイバルブにより、温度制御チャンバーもしくは排気に切り替えが可能である。希釈ラインはサーモスタットの温度とマスフローコントローラの流量を調整することにより任意の濃度と流量の VOC ガスを温度制御チャンバーに供給することができる。サーモスタットは VOC 毎に設置する。サーモスタットの温度とマスフローコントローラの流量はアントワンの式と VOC の飽和蒸気曲線により算出される。本章ではサーモスタットにトルエンを設置した。

温度制御チャンバーを図 3-13 に示す。温度制御チャンバーは恒温槽とマイクロチャンバーで構成される。温度制御チャンバーの温度は恒温槽に組み込まれたペルチェ素子で制御される。マイクロチャンバーの容量は  $15.6 \text{ mm} \times 15.6 \text{ mm} \times 3.38 \text{ mm}$  である。温度エラーは 1800 秒で約  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  である。

センシング回路の構成図を図 3-14 に示す。センシング回路は発振回路と周波数カウンタ (53131A, Agilent Technologies, Inc.) で構成される。発振回路はアンプ、バンドパスフィルタフェーズシフタ、ゲインコントローラで構成される。

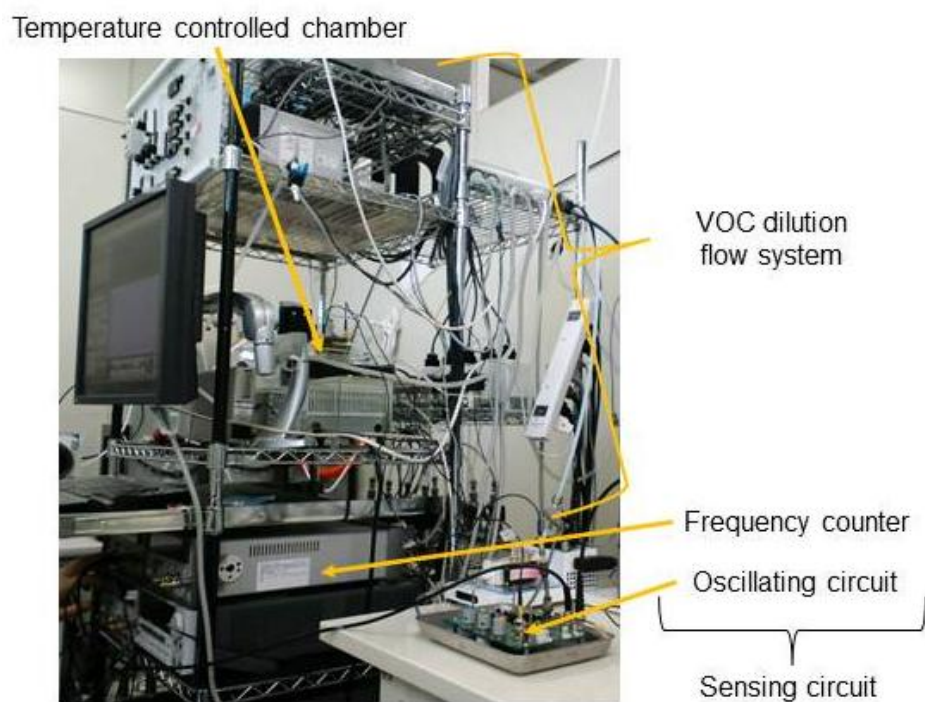


図 3-11 VOC センシング感度評価システム

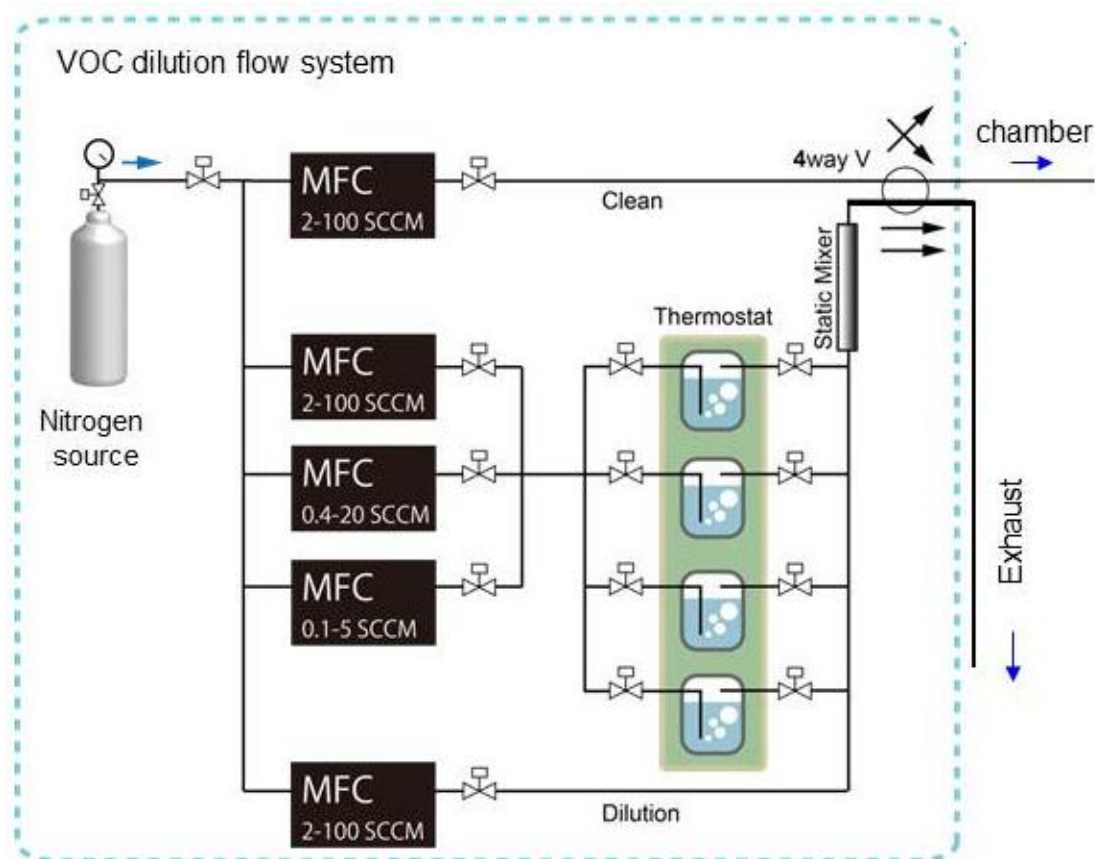


図 3-12 VOC 希釈フローシステムの構成図

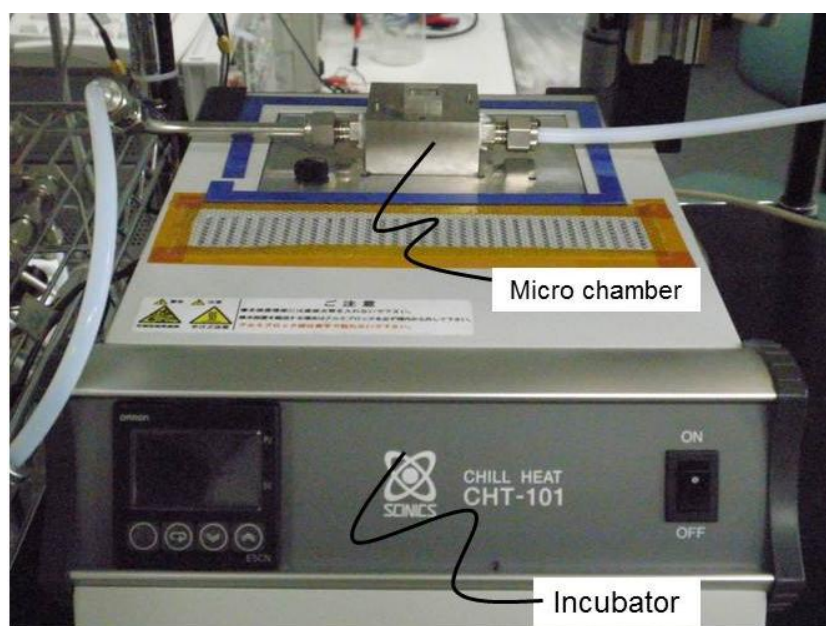


図 3-13 温度制御チャンバー

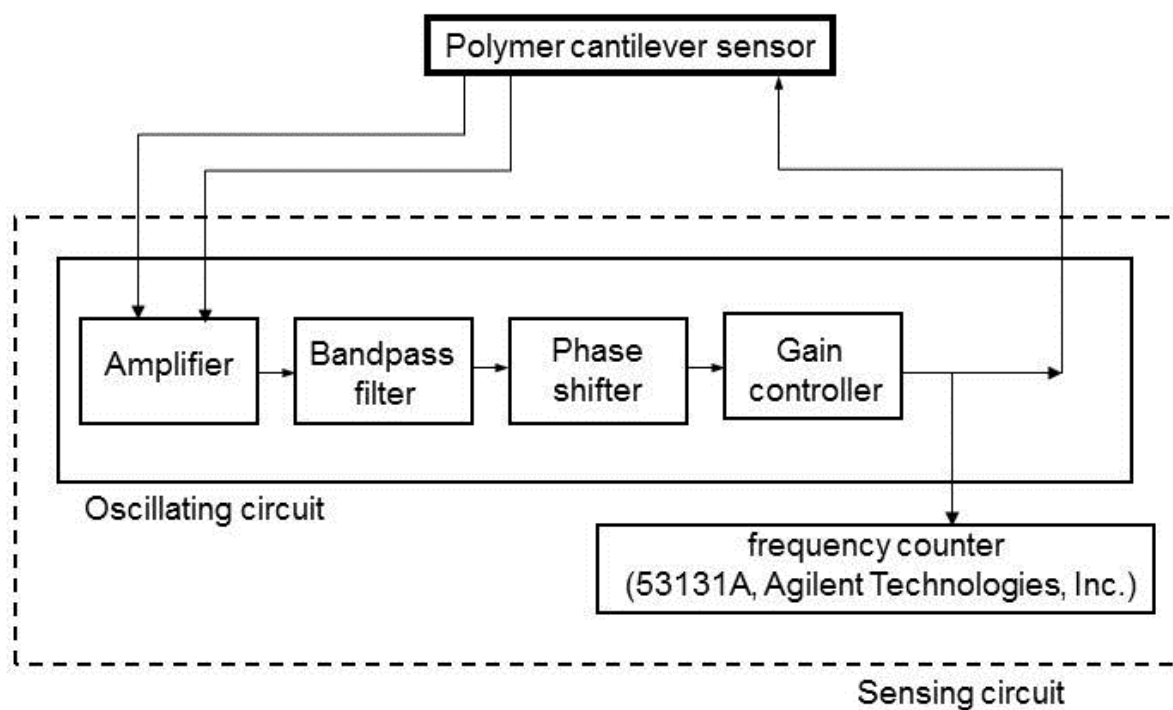


図 3-14 センシング回路の構成図

## 3.5.2 ポリマーカンチレバーセンサによる VOC の検出

ポリマーカンチレバーセンサを用いた VOC センシングが可能であることを実験的に検証することを目的とし、ポリマーカンチレバーセンサの共振周波数シフトによる VOC 検出に関わる研究を進めた。VOC センシング感度評価システムに組み込まれたポリマーカンチレバーセンサを図 3-15 に示す。ポリマーカンチレバーセンサは温度制御チャンバー内に設置され、発振回路により共振周波数 147.5kHz の 3 次の曲げ振動モードで発振させられる。ポリマーカンチレバーセンサの共振周波数は窒素、トルエン（濃度 5000ppm, 流量 100sccm）、窒素が温度制御チャンバーに流入されている状態において記録される。温度制御チャンバーの容量は 0.8cc 以下、流量は 100sccm であるため、温度制御チャンバーにトルエンが流入してから窒素がトルエンに置換されるまでの時間は 0.5 秒である。共振周波数の測定間隔は 2 秒、トルエンをチャンバーに流す時間は 300 秒とした。温度制御チャンバーは 20°C に設定した。

ポリマーカンチレバーセンサの共振周波数シフトを図 3-16 に示す。ポリマーカンチレバーセンサは濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンに 300 秒暴露される（図 3-16 のグレーゾーン）。ポリマーカンチレバーセンサの共振周波数は濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンの暴露により、約 20 Hz/min のレートでダウンシフトし、シフト量はトルエン暴露開始から 180 秒の時点で 50Hz に達した。また、トルエン暴露が終了すると、ポリマーカンチレバーの共振周波数は約 20Hz/min のレートでバックシフトし、トルエン暴露終了から 180 秒の時点でベースラインに戻った。トルエン暴露終了後の熱負荷は与えていない。ポリマーカンチレバーセンサのトルエンセンシング感度は 0.010Hz/ppm であることが明らかになった。

ポリマーカンチレバーセンサのトルエン暴露前のベースラインの共振周波数変動のヒストグラムを図 3-17 に示す。ヒストグラムはポリマーカンチレバーセンサのトルエン暴露前のベースラインの 100 以上の周波数（測定値）により作成され、偏のない一般的な正規分布となっている。正確度を表す指標の平均 $\mu$ は 0.9Hz、精度を表す指標の標準偏差 $\sigma$ は 8.9Hz であった。0 点と平均 $\mu$ の差は補正可能であり、本測定においては温度制御チャンバーの温度エラーによって生じた可能性が高く、温度補正を行えば解消される可能性がある。標準偏差 $\sigma$ は補正が困難であり、センサの VOC 検出性能へ影響を与える。測定値のうち 90%は $\mu \pm 1.645\sigma$ の範囲にあることを考慮してセンサの精度を 90%（ $\pm 1.645\sigma$ ）と設定すると[59]、ポリマーカンチレバーセンサで検出可能なトルエン濃度は約 3000ppm である。

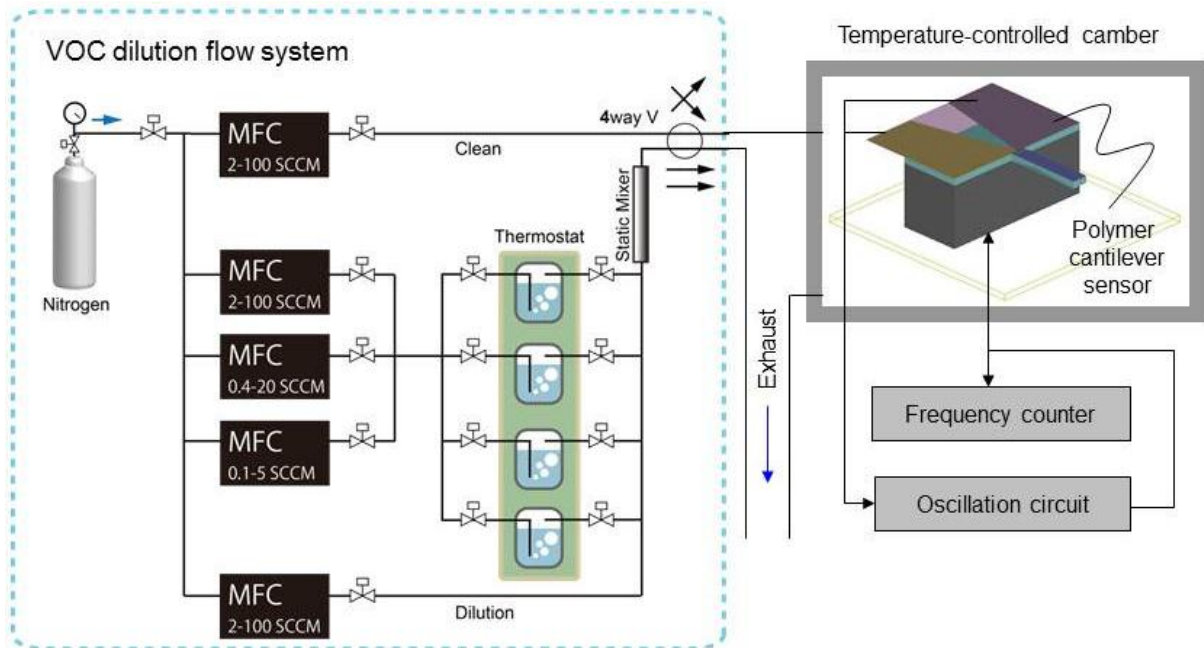


図 3-15 VOC センシング感度評価システムに組み込まれたポリマーカンチレバーセンサ

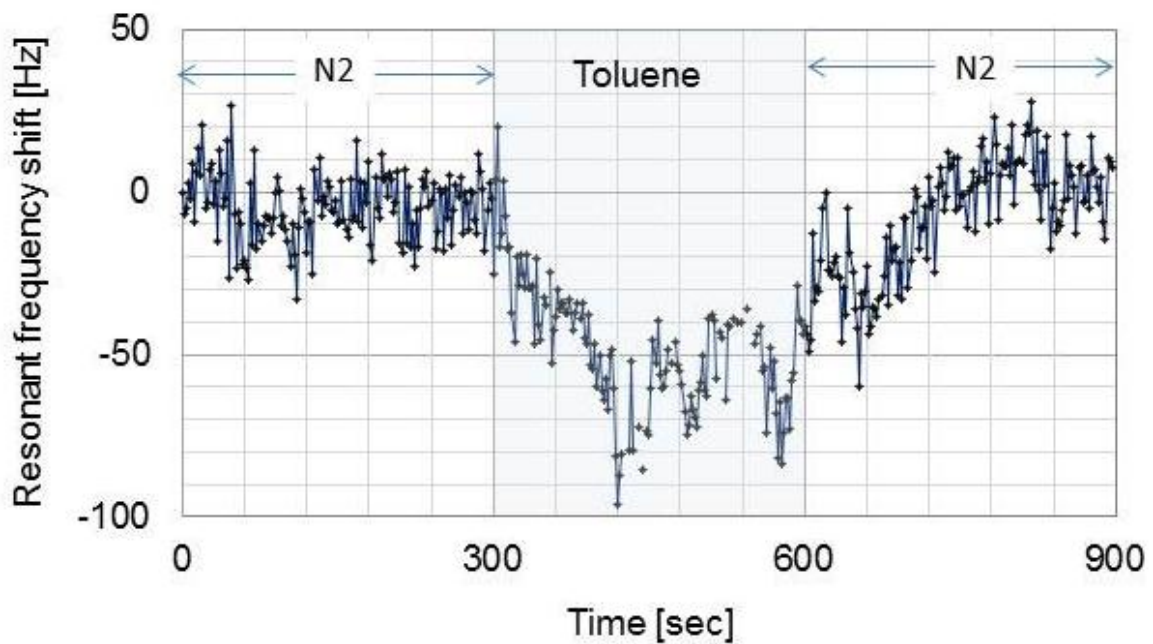


図 3-16 トルエン暴露によるポリマーカンチレバーセンサの共振周波数シフト

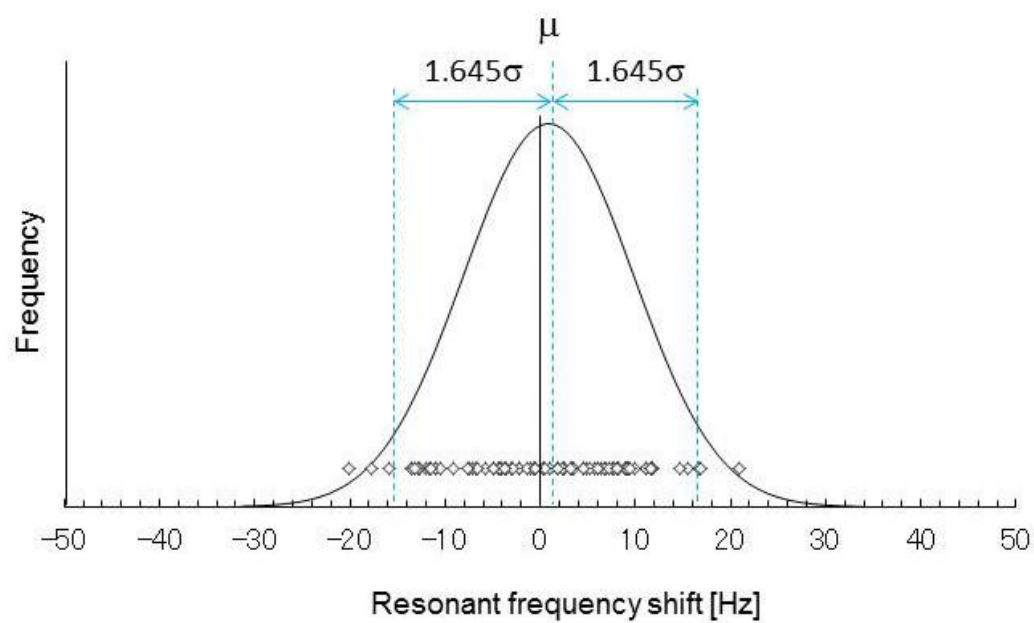


図 3-17 ポリマーカンチレバーセンサのトルエン暴露前のベースラインの周波数変動のヒストグラム



## 3.6 考察

### 3.6.1 ポリマーカンチレバーセンサの周波数変動の標準偏差の考察

2.4.3 において、ポリマーカンチレバーの  $Q$  値が 100 である場合、ポリマーカンチレバーセンサのベースラインの周波数変動の標準偏差は 1.8Hz 程度であると推定した。一方、3.5.2 の VOC センシング感度評価で測定されたベースラインの周波数変動の標準偏差は 8.9Hz であり、推定値の約 5 倍となった。

ベースラインの周波数変動の標準偏差は 2 つの要因に切り分けられる。一つはセンサそのものの性能に起因する周波数変動、もう一つは評価システムの系としての周波数変動である。VOC センシング感度評価システムと発振回路の拡大図を図 3-18 に示す。図に示す評価システムはポリマーカンチレバーセンサが設置された温度制御チャンバーとセンサを共振周波数で発振させる発振回路が約 1 m の配線でつながれている。さらに、発振回路はパッケージされていない。3.5.2 の VOC センシング感度評価で測定されたベースラインの周波数変動の標準偏差が推定した標準偏差よりも大きくなった要因は評価システムとしての周波数変動（ノイズ）の可能性がある。ポリマーカンチレバーセンサの検出限界周波数はベースラインの周波数変動の標準偏差に依存するため、VOC センシング感度評価システムのノイズ低減を行う必要がある。

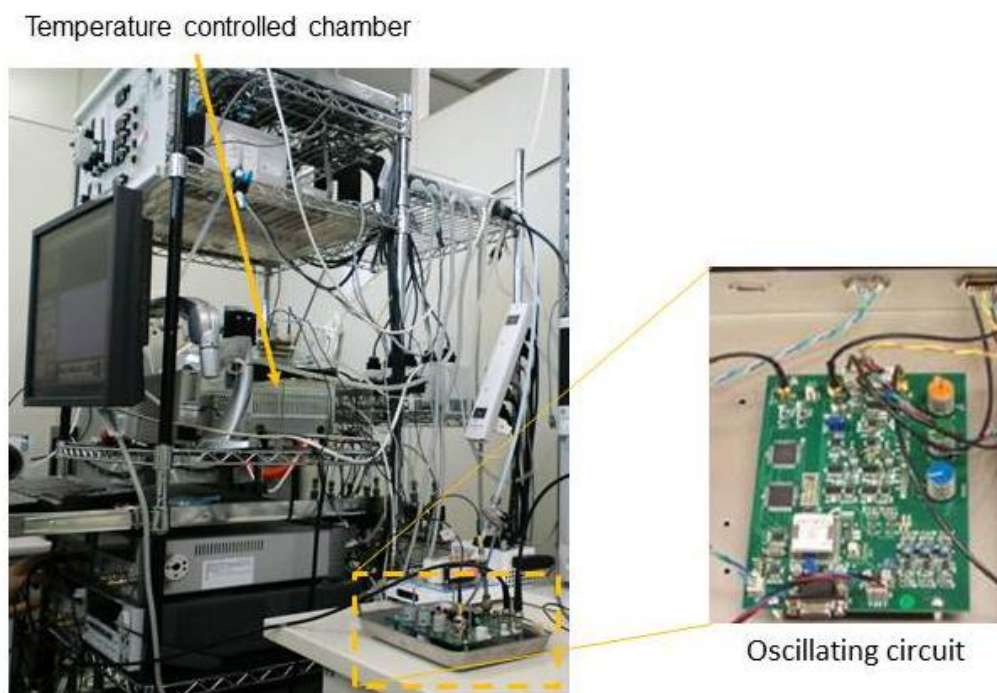


図 3-18 VOC センシング感度評価システムと発振回路の拡大図



### 3.6.2 ポリマーカンチレバーセンサのトルエンセンシング原理の考察

ポリマーカンチレバーセンサのトルエンセンシング感度の理論値と測定値を比較検証し、ポリマーカンチレバーセンサのトルエンセンシングの原理について考察する。

共振式 VOC センサの VOC センシング感度  $S$  (Hz/ppm) は下記の式(3-4)で表される[37].

$$S = -\frac{1}{2} f_r \frac{K_v M_v T_p}{0.0224 \times 10^6 \times \delta} \quad (3-4)$$

式(3-4)の  $f_r$  は共振周波数である。  $K_v$  分配係数,  $M_v$  (kg)は VOC の分子量,  $T_p$  (m)は感応膜の厚さである。  $K_v$ は感応膜を希釈 VOC 内で平衡状態にした時の気体中の体積濃度に対する感応膜中の体積濃度の比で定義される。トルエンにおける PBD の  $K_v$  は 2200 である。  $0.0224$  ( $\text{m}^3$ ) は理想気体体積でモル比率を  $1 \text{ m}^3$  の濃度に変換する係数である。  $\delta$  ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )はカンチレバーの面密度であり、カンチレバー材料の密度と厚さの積により算出される。

表 3.1 に示すポリマーカンチレバーの寸法と 3.4 において測定された PBD が成膜された PC カンチレバーの 3 次の曲げ振動モードの共振周波数 147.5kHz を用いて式(3-4)により算出したトルエンセンシング感度の理論値は 0.005Hz/ppm である。式(3-4)はトルエンが PBD にのみ吸着するという条件で成り立つ式である。一方、3.5.2 におけるポリマーカンチレバーセンサによるトルエンセンシング感度の測定値は 0.010Hz/ppm であった。ポリマーカンチレバーセンサにおけるトルエンセンシング感度の実験値は理論値の約 2 倍である。したがって、ポリマーカンチレバーセンサにおいては PBD だけではなくカンチレバーの PC がトルエンに反応した可能性があることが明らかになった。

共振式センサにおける検出質量  $\Delta m$  は共振周波数シフト  $\Delta f_r$  により定義され、下記の式(3-5)で表される[60].

$$\Delta m = -\Delta f_r \frac{2m}{f_r} \quad (3-5)$$

式(3-5)の  $f_r$  と  $m$  はそれぞれカンチレバーの共振周波数と質量である。3.4 において測定された PBD が成膜された PC カンチレバーの 3 次の曲げ振動モードの共振周波数は 147.5kHz である。また、表 3.1 に示す PC カンチレバーの寸法より、PC カンチレバーの質量は  $4.0 \times 10^{-7}$  kg である。PC の密度は  $1.2 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$  とした[54]。PBD の厚さは PC の 100 分の 1 であるため、PBD の質量は無視した。3.5.2 においてポリマーカンチレバーセンサは濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンに 300 秒暴露されることにより共振周波数が 50Hz のダウンシフトした。ポリマーカンチレバーセンサは  $2.7 \times 10^{-7}$  g のトルエンを検出している。

ポリマーカンチレバーセンサのトルエンセンシング感度の理論値 0.005Hz/ppm と測定値

0.010Hz/ppm の差分が PC のトルエン吸着により生じていると仮定すると、PC カンチレバーセンサは 180 秒、5000ppm、100sccm のトルエン暴露により検出したトルエンは  $1.3 \times 10^{-7} \text{g}$  となる。3.5.2 より、ポリマーカンチレバーセンサの共振周波数はトルエン暴露終了後にベースラインにシフトバックしている。したがって、濃度 5000ppm のトルエンに対する PC の反応は吸着に近い反応であると考えられる。

以上の検討により、振動子に PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサは PC と PBD が VOC を吸着する原理となっている可能性があることが明らかになった。

### 3.7 おわりに

本章では、振動子に PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサを開発し、センサ原理の検証を進めた。

はじめに、振動子に PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサを作製し、PVDF 圧電フィルムにより PC カンチレバーの高次の曲げ振動モードの共振ピークを検出可能であることを明らかにした。

次に、ポリマーカンチレバーセンサは高次の振動モードにおいて 100 以上の Q 値が得られることを明らかにした。

最後に、共振式 VOC センサの VOC センシング感度評価システムを構築し、濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンをポリマーカンチレバーセンサに暴露することにより、ポリマーカンチレバーの共振周波数がシフトすることを示した。

以上の検討を通じて、振動子に PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサは、VOC センシングが可能であることを実験的に明らかにした。

さらに、ポリマーカンチレバーセンサにおいては PBD だけではなく振動子としての PC カンチレバーがトルエンを吸着している可能性を示し、シリコンカンチレバーでは実現不可能な感応膜レス共振式 VOC センサの実現可能性を明らかにした。

## 第4章 ポリマーカンチレバーセンサの高感度化・高精度化

### 4.1 はじめに

第3章ではポリマーカンチレバーセンサの原理検証を進め、ポリマーカンチレバーセンサによる VOC センシングが可能であることを明らかにした。しかし、ポリマーカンチレバーセンサを工場の環境モニタリングに用いるためには、許容濃度以下の VOC を検出しなければならない。また、工場の作業環境における動作を保証しなければならない。

そこで、本章ではセンサの高感度化と高精度化に関わる研究を進め、ポリマーカンチレバーセンサが環境モニタリング用の VOC センサと成り得ることを示す。

4章で用いたポリマーカンチレバーセンサの名称と寸法を表 4.1 にまとめて示す。2.4.3 より、 $2.5\mu\text{m}$  以上の PBD を成膜した長さ  $1500\mu\text{m}$  以下、厚さ  $100\mu\text{m}$  以下の PMMA カンチレバー、PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードを用いれば、許容濃度(OSHA-PEL)のトルエンを検出可能なセンサと成り得るという考察結果を得た。高感度ポリマーカンチレバーセンサは以上を考慮して設計した。

表 4.1 4章で用いたポリマーカンチレバーセンサの名称と寸法

	Cantilever length [ $\mu\text{m}$ ]	Cantilever width [ $\mu\text{m}$ ]	Cantilever thickness [ $\mu\text{m}$ ]	PVDF thickness [ $\mu\text{m}$ ]	PBD thickness [ $\mu\text{m}$ ]
High sensitivity PBD-PC cantilever Sensor	1498	298	100	9	4.5
High sensitivity PC cantilever Sensor	1496	296	100	9	
High sensitivity PMMA cantilever Sensor	1500	304	100	9	
PC cantilever sensor for evaluating dependence on size	2498	498	200	28	
PC cantilever sensor for evaluating dependence on temperature	1496	300	100	9	

## 4.2 ポリマーカンチレバーセンサの高感度化

### 4.2.1 高感度ポリマーカンチレバーセンサの作製

2.4.3 において PC, PMMA カンチレバーを振動子とする共振式 VOC センサでは  $2.5\mu\text{m}$  以上の PBD を成膜した長さ  $1500\mu\text{m}$  以下、厚さ  $100\mu\text{m}$  以下の PMMA カンチレバー、PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードを用いれば、許容濃度(OSHA-PEL)のトルエンを検出可能なセンサ形態と成り得るという考察結果を得た。まず、ポリマーカンチレバーの小型化によるセンサの高感度化のために、長さ  $1500\mu\text{m}$ 、厚さ  $100\mu\text{m}$  の小型ポリマーカンチレバーを有する高感度ポリマーカンチレバーセンサの作製を進めた。ポリマー材料は PC と PMMA を用い、高感度 PC カンチレバーセンサと高感度 PMMA カンチレバーセンサを作製した。また、ポリマーカンチレバーの小型化がポリマーカンチレバーセンサの高感度化となることを実験的に明らかにするため、長さ約  $2500\mu\text{m}$ 、厚さ約  $200\mu\text{m}$  のサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサを作製した。

3 種のポリマーカンチレバーセンサの加工はプロトタイピングに適したレーザー加工法 (2.2.2) を採用し、図 3-2 に示すポリマーカンチレバーセンサの作製工程により作製した。まず、PVDF 圧電フィルムを加工する (図 3-2 (a))。PVDF 圧電フィルムは  $2500\mu\text{m} \times 3500\mu\text{m}$  の大きさに切り出す。PVDF 圧電フィルムの表面電極 (Ni/Cu) と裏面電極 (Cu/Ni) の Ni 電極、Cu 電極、PVDF の厚さはそれぞれ 10 nm, 70 nm である。表面電極と裏面電極の Ni, Cu はポリイミドでマスクキングし、塩化第二鉄溶液によりウェットエッチングする。表面電極と裏面電極のオーバーラップ領域は約  $100\mu\text{m} \times 2500\mu\text{m}$  である。次に、PVDF 圧電フィルムを PC 平板 (PC-1000, 積水成型株式会社)および PMMA 平板 (CLAREX, 日東樹脂工業株式会社)に接着剤を用いて接合する (図 3-2 (a))。接合の押圧は 150kPa である。続いて、PC カンチレバーおよび PMMA カンチレバーを 248nm 波長 KrF エキシマレーザーにより成形する (図 3-2 (b))。加工面エネルギーは  $11\text{J}/\text{cm}^2$  である。PVDF 圧電フィルムの表面電極と裏面電極のオーバーラップ領域はカンチレバーの固定端に配置される。

作製した高感度 PC カンチレバーセンサ全体を図 4-1、PC カンチレバー部を拡大した写真を図 4-2 に示す。高感度 PMMA カンチレバーセンサの PMMA カンチレバー部を拡大した写真を図 4-3、サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの PC カンチレバー部を拡大した写真を図 4-4 に示す。また、表 4.2 にそれぞれのセンサの寸法をまとめて示す。センサはポリマーカンチレバーとポリマーカンチレバーの振動を検出するための PVDF 圧電フィルムで構成される。カンチレバーは、それぞれの図の左側の透明な部分で、振動を検出するための PVDF 圧電フィルムは、点線で囲んだ部分にあり、 $100\mu\text{m}$  程度飛び出した部分がポリマーカンチレバーの付け根の部分に覆っている。PVDF 圧電フィルムの表面電極と裏面電極のオーバーラ

ツップ領域はポリマーカンチレバーの付け根部分に配置されている。

3種のセンサは外部振動子としての2mm×2mm×5mmのPZT（ジルコン酸チタン酸鉛，日本セラテック株式会社）に接着剤(EPOCLEAR，コニシ株式会社.)を用いて固定し，評価のためセラミックパッケージ（48LD QUAD，京セラ株式会社）に実装している．PZT 振動子はAu ワイヤーによってセラミックパッケージの電極パッドと接続されている．PVDF 圧電フィルムはCu 箔と Au ワイヤーによってセラミックパッケージの電極パッドと接続されている．

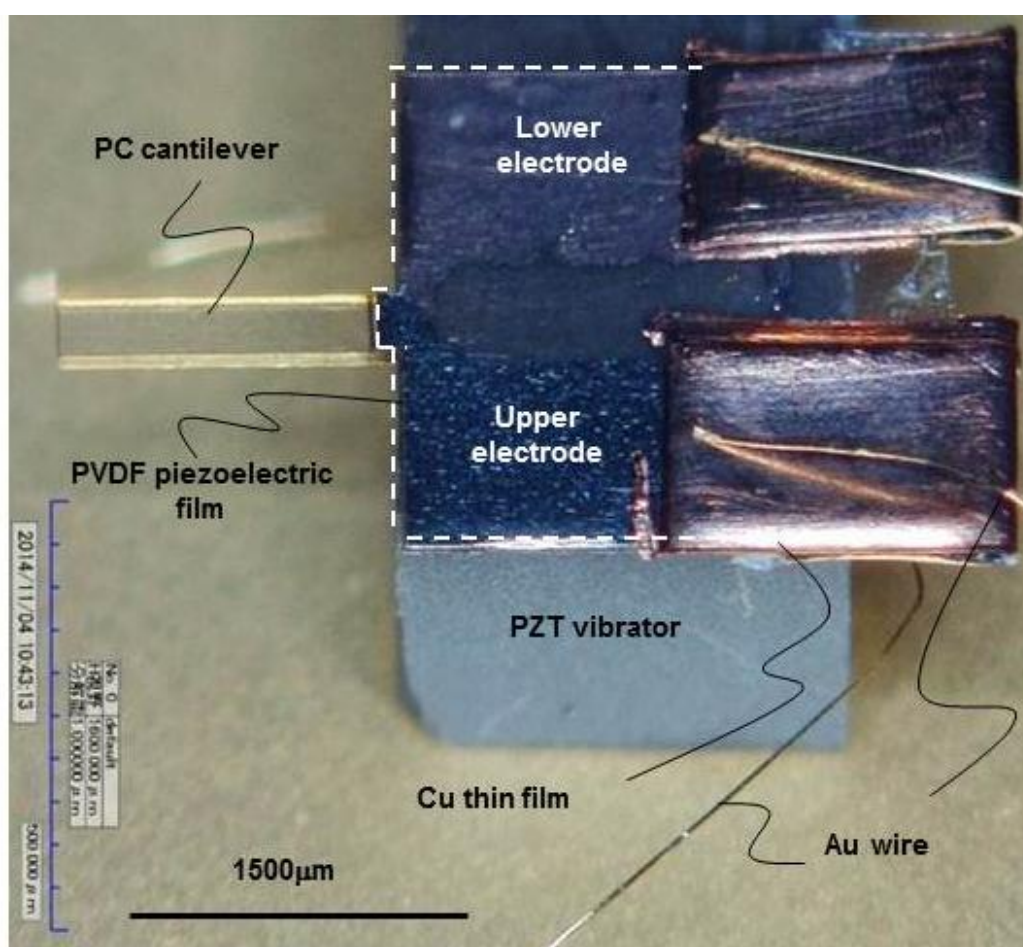


図 4-1 高感度 PC カンチレバーセンサ

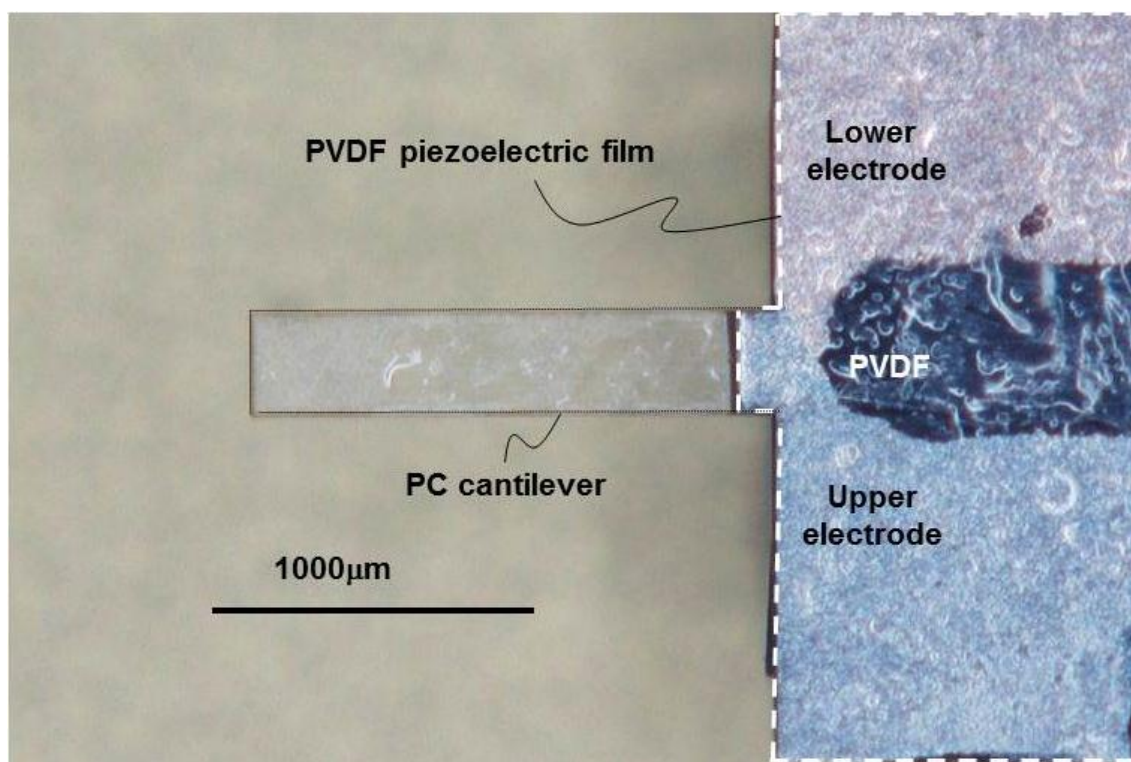


図 4-2 高感度 PC カンチレバーセンサの PC カンチレバー部の拡大写真

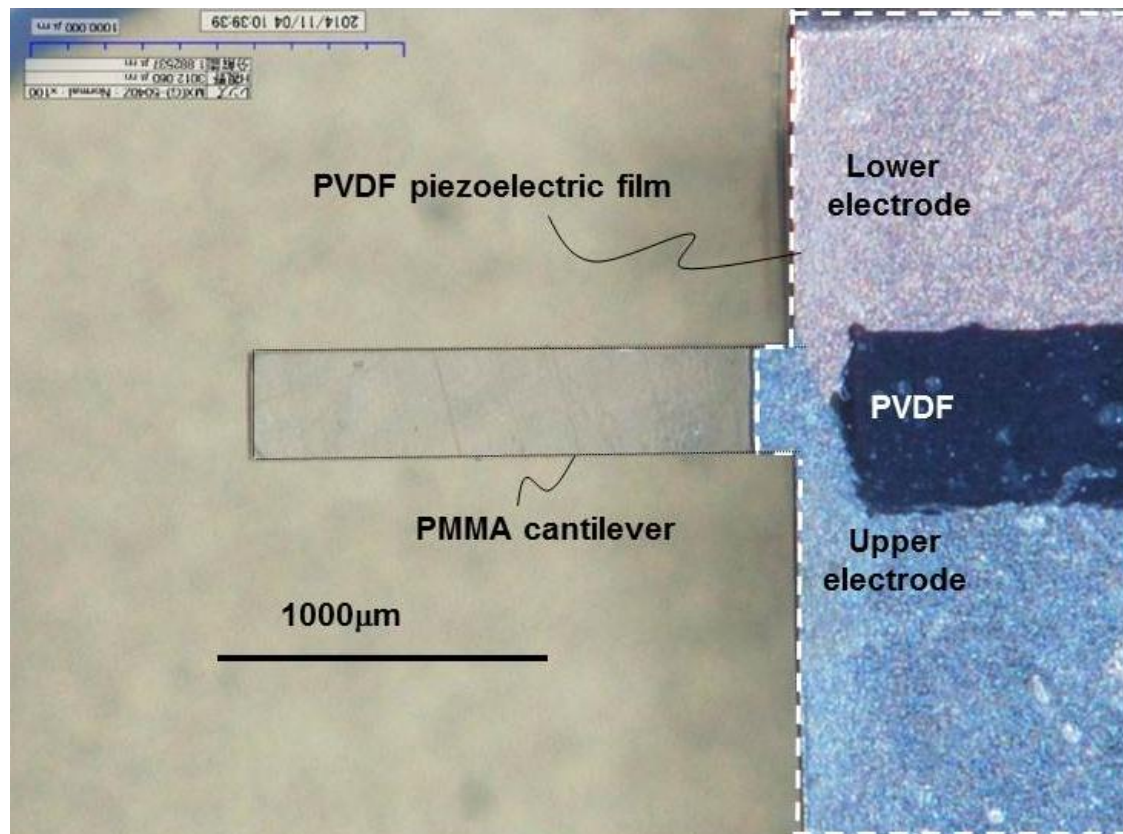


図 4-3 高感度 PMMA カンチレバーセンサの PMMA カンチレバー部の拡大写真



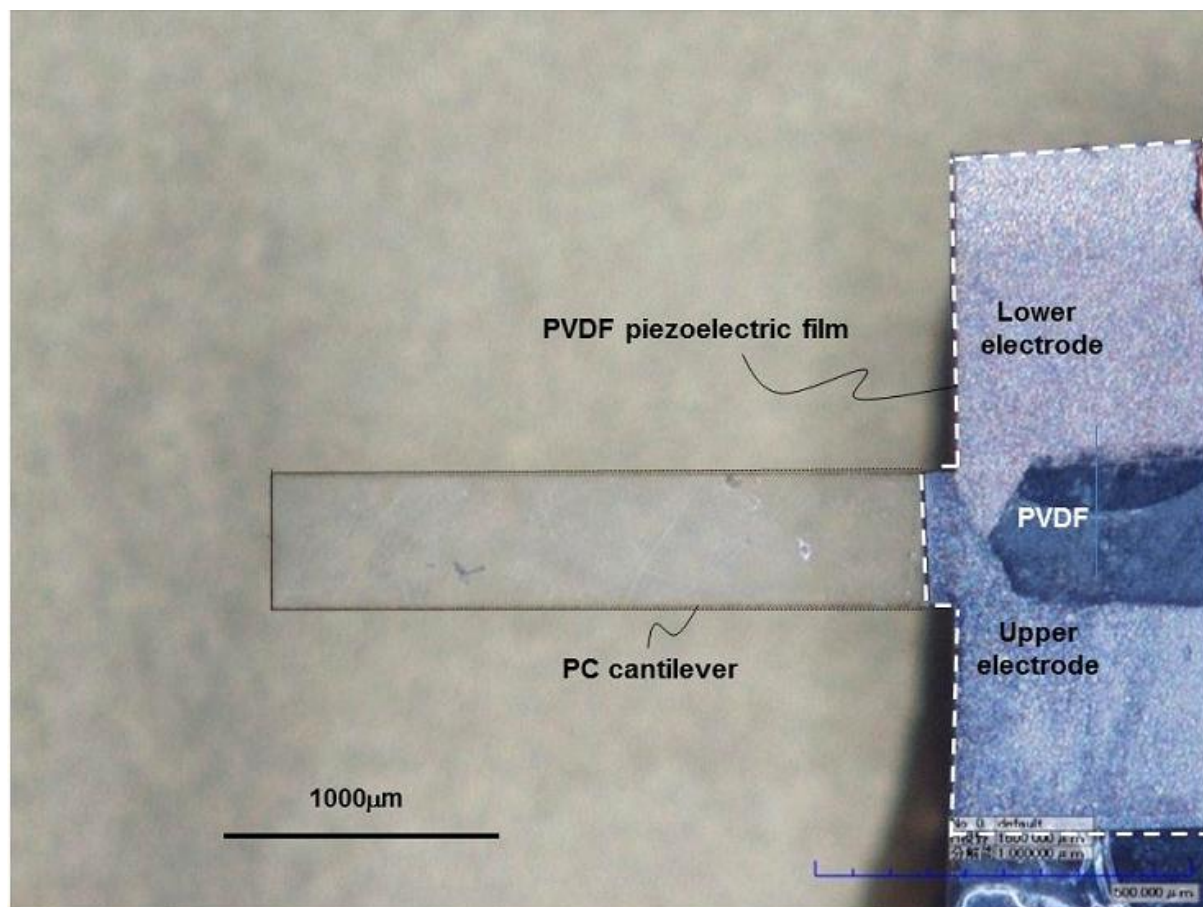


図 4-4 サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの PC カンチレバー部の拡大写真

表 4.2 高感度 PC カンチレバーセンサ, 高感度 PMMA カンチレバーセンサ, サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの寸法

	Cantilever length [μm]	Cantilever width [μm]	Cantilever thickness [μm]	PVDF thickness [μm]
High sensitivity PC cantilever sensor	1496	296	100	9
High sensitivity PMMA cantilever sensor	1500	304	200	9
PC cantilever sensor for evaluating dependence on size	2498	498	200	28



## 4.2.2 高感度カンチレバーセンサの振動特性の評価

はじめに、カンチレバーの振動モードと共振周波数の関係を明らかにするために有限要素法によるモーダル解析を行った。モーダル解析には COVENTOR®を用いた。表 4.3 に解析モデルの寸法と接点数をまとめて示す。メッシュタイプは四面体メッシュ、周波数帯域は 1kHz-500kHz とした。PC のヤング率と密度は 2.25 GPa,  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  , PMMA のヤング率と密度は 2.90 GPa,  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とした[54]。図 4-5 に FEM で解析した長さ 1500um, 幅 300um, 厚さ 100um の PC カンチレバーの曲げ振動モードのコンター図を示す。FEM で解析した高感度 PC カンチレバーセンサの PC カンチレバーの 1 次, 2 次, 3 次, 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は(a)10 kHz, (b) 61 kHz, (c) 165 kHz and (d)311 kHz, 高感度 PMMA カンチレバーセンサの PMMA カンチレバーの 1 次, 2 次, 3 次, 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は(a)12kHz, (b) 71 kHz, (c) 194 kHz, (d) 366 kHz である。サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの PC カンチレバーの 1 次, 2 次, 3 次, 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は(a)7 kHz, (b) 43 kHz, (c) 116 kHz and (d) 214 kHz である。

次に、3 種のセンサの周波数応答を PVDF 圧電フィルムの出力電圧として測定した。図 4-6 に PVDF 圧電フィルムの出力によるセンサの周波数応答評価システムの模式図を示す。周波数応答はネットワークアナライザ (表 2.3) により測定した。ネットワークアナライザの出力 (224mV) は PZT 振動子に入力される。励起周波数は 10Hz のバンド幅で 10Hz から 500kHz の間で連続的にスイープさせた。PVDF 圧電フィルムの出力電圧は 10dB アンプを通してネットワークアナライザに入力され、励起周波数とともに記録される。測定は大気圧,  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  の条件で実施した。

高感度 PC カンチレバーセンサの周波数応答を図 4-7, 高感度 PMMA カンチレバーセンサの周波数応答を図 4-8, サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの周波数応答を図 4-9 に示す。高感度 PC カンチレバーセンサと高感度 PMMA カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数はそれぞれ 294kHz, 341kHz であった。サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は 236kHz であった。それぞれのセンサの 4 次の曲げ振動モードの Q 値を周波数応答のピークの周波数 $f_r$ とピークの出力-3dB のバンド幅 $\Delta f_{-3db}$ より, 下記の式(4-1)で算出した [56]。

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{-3dB}} \quad (4-1)$$

高感度 PC カンチレバーセンサ, 高感度 PMMA カンチレバーセンサ, サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードにおける共振周波数と Q 値の関係を図 4-10 に示す。高感度 PC カンチレバーセンサ, 高感度 PMMA カンチレバーセンサ, サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの Q 値はそれぞれ 76, 60, 36 であった。

以上の検証により，カンチレバーを小型することにより同一の振動モードにおける共振周波数と  $Q$  値が高くなることを実験的に示した．VOC センシング感度は共振周波数に比例し，検出限界周波数は  $Q$  が高いほど低くなる．よって，ポリマーカンチレバーの小型化によりセンサが高感度化，低検出限界化することを実験的に明らかにした．

表 4.3 有限要素法によるモーダル解析に用いた解析モデルの寸法と接点数

	Cantilever length [ $\mu\text{m}$ ]	Cantilever width [ $\mu\text{m}$ ]	Cantilever thickness [ $\mu\text{m}$ ]	Number of node
High sensitivity PC cantilever Sensor	1500	300	100	41261,
High sensitivity PMMA cantilever Sensor	1500	300	100	41261
PC cantilever sensor for evaluating dependence on size	2500	500	200	45551

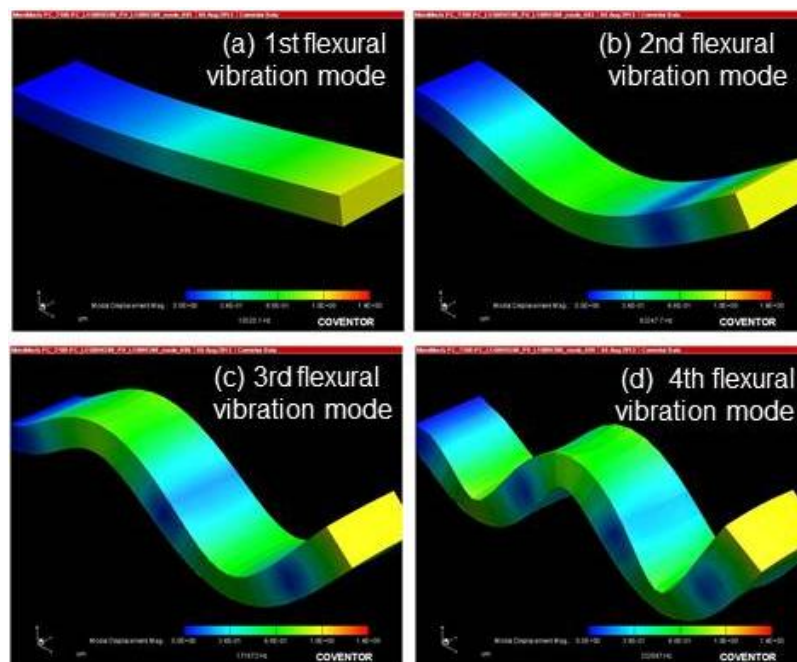


図 4-5 長さ 1500 $\mu\text{m}$ ，幅 300 $\mu\text{m}$ ，厚さ 100 $\mu\text{m}$  の PC カンチレバーの曲げ振動モードのコンタ一図

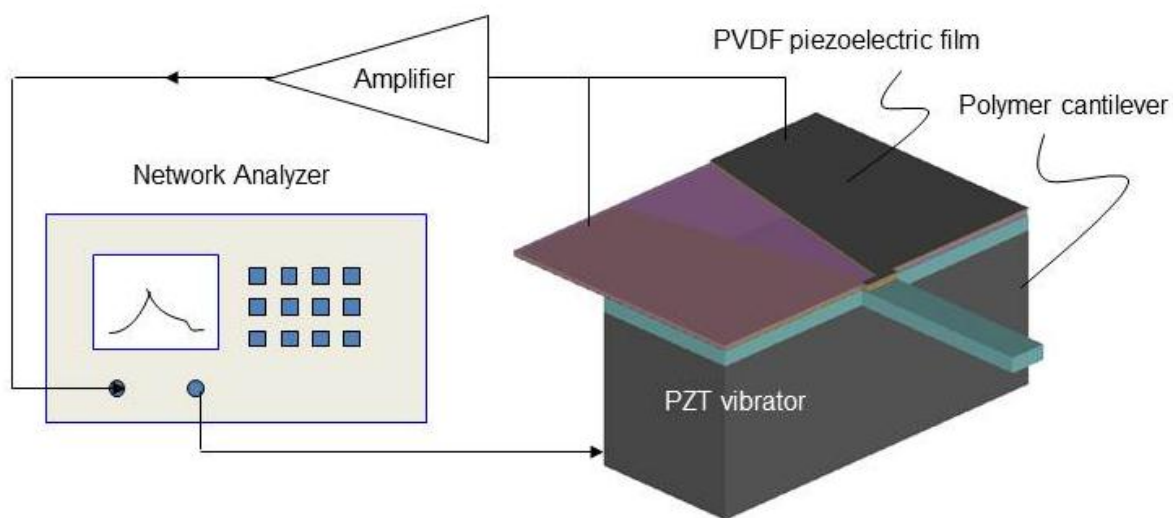


図 4-6 センサの周波数応答評価システム

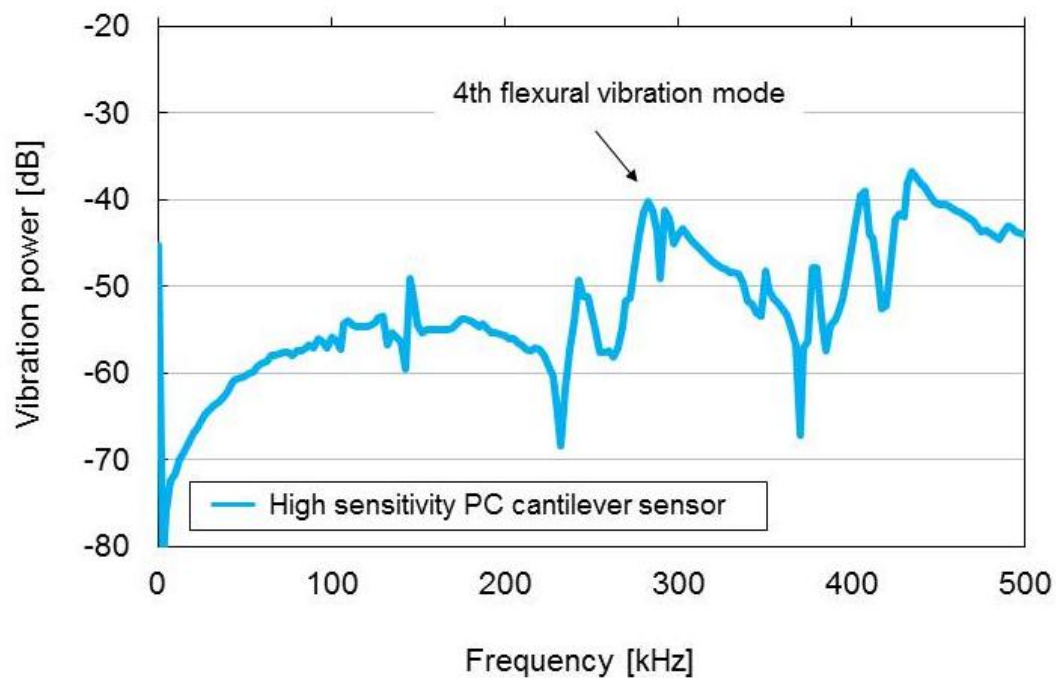


図 4-7 高感度 PC カンチレバーセンサの周波数応答

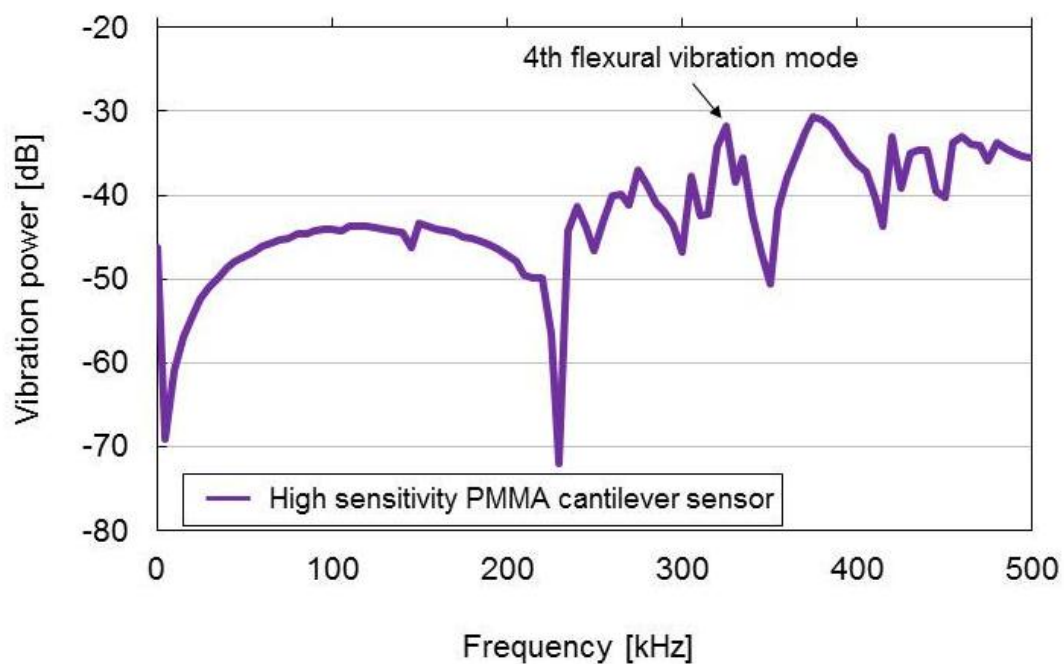


図 4-8 高感度 PMMA カンチレバーセンサの周波数応答

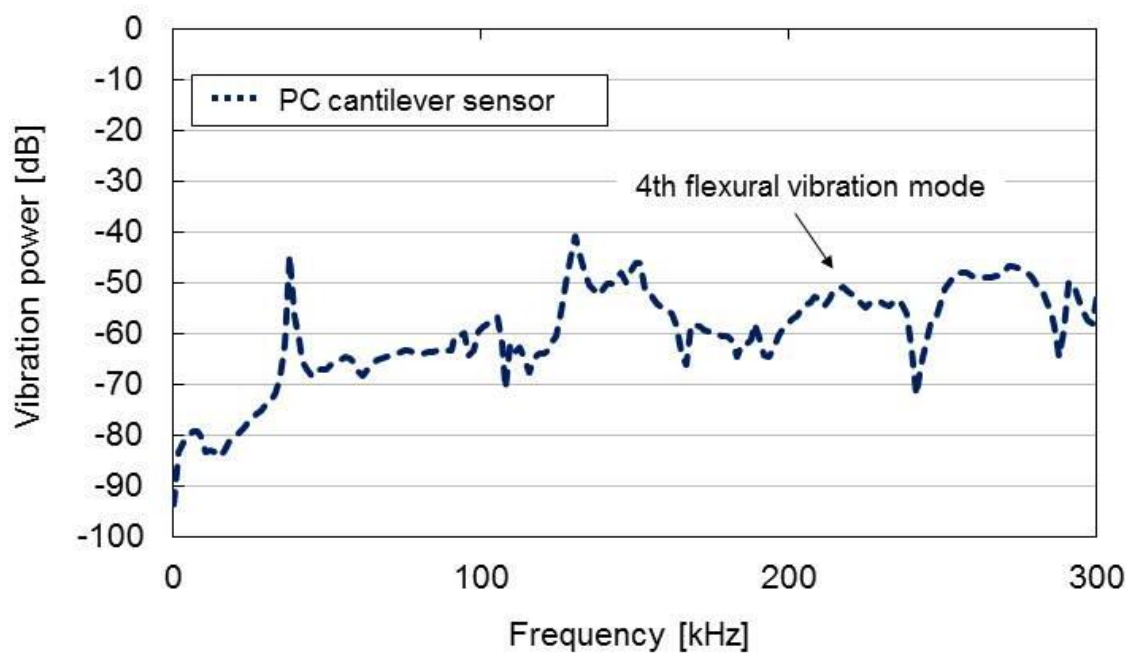


図 4-9 サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの周波数応答

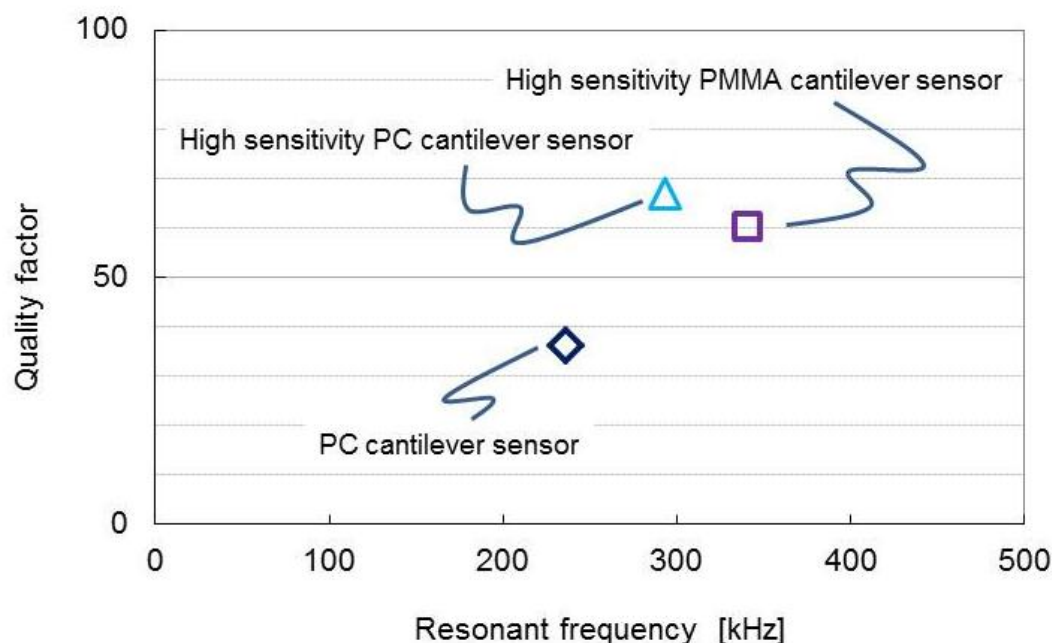


図 4-10 高感度 PC カンチレバーセンサ，高感度 PMMA カンチレバーセンサ，サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの 4 次曲げ振動モードにおける共振周波数と Q 値

#### 4.2.3 ポリマーカンチレバーのサイズと振動特性の考察

高感度 PC カンチレバーセンサとサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの振動特性を比較検証し，ポリマーカンチレバーのサイズと振動特性について考察する．

高感度 PC カンチレバーセンサとサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの周波数応答を図 4-11 に重ねて示す．サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサは 1 次，2 次，3 次，4 次の曲げ振動モードの共振ピークがそれぞれ 0.04 mV, 0.89 mV, 1.78 mV, 0.50 mV として検出され，高感度 PC カンチレバーセンサは 3 次，4 次の曲げ振動モードの共振ピークがそれぞれ 0.79 mV, 2.00 mV として検出されている．高感度 PC カンチレバーセンサの 1 次，2 次の曲げ振動モードの共振ピークは同定されていない．高感度 PC カンチレバーセンサはサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサよりもカンチレバーの長さが短い，カンチレバーとの PVDF 圧電フィルムのオーバーラップは同じ 100μm である．加えて，高感度 PC カンチレバーセンサの PC カンチレバーのばね定数はサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの PC カンチレバーのばね定数よりも小さい．そのため，高感度 PC カンチレバーセンサでは非共振時の出力電圧がサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサのそれよりも高くなっている．さらに，低次の振

動モードの方が共振時の出力電圧が低い傾向がある．よって，高感度 PC カンチレバーセンサでは 1 次，2 次の曲げ振動モードの共振時の出力電圧が非共振時の出力電圧よりも低くなり，センサを含めた本測定系では 1 次，2 次の曲げ振動モードの共振を検出できないと考える．

高感度 PC カンチレバーセンサとサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの振動モードと共振周波数の関係を図 4-12 に示す．高感度 PC カンチレバーセンサとサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサともに振動モードが高くなるに従い共振周波数も高くなっていることが分かる．高感度 PC カンチレバーセンサとサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの振動モードと Q 値の関係を図 4-13 に示す．Q 値は周波数応答のピークの周波数  $f_r$  とピークの出力 -3dB のバンド幅  $\Delta f_{3db}$  より，式(4-1)で算出した．高感度 PC カンチレバーセンサの Q 値は振動モードが高くなるに従い高くなる．一方，サイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサで検出されたカンチレバーの 4 次の曲げ振動モードの Q 値は 3 次の曲げ振動モードの Q 値よりも低くなっている．

2.4.1 においてポリマーカンチレバーの Q 値の構造のサポート部からの損失による Q 値の影響について考察した．カンチレバーにおけるサポート部からの損失による Q 値 ( $Q_{support}$ ) は下記の式(4-2)で表される[53]．

$$Q_{support} = \alpha_n \left( \frac{L}{T} \right)^3 \quad (4-2)$$

式(4-2)の  $L, T$  はそれぞれカンチレバーの長さ，厚さである． $\alpha$  はカンチレバーにおける損失の  $n$  次の曲げ振動モードの係数であり  $\alpha_1 = 2.08, \alpha_2 = 0.173, \alpha_3 = 0.064$  and  $\alpha_4 = 0.033$  で表わされる．表 4.2 に示す寸法と式(4-2)を用いて算出したサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサのカンチレバーサポート部からの損失による 3 次，4 次の曲げ振動モードの Q 値はそれぞれ 84, 44 である．PC カンチレバーセンサにおけるカンチレバーの 4 次の曲げ振動モードの Q 値はサポート部からの損失の影響を受けていると考えられる．

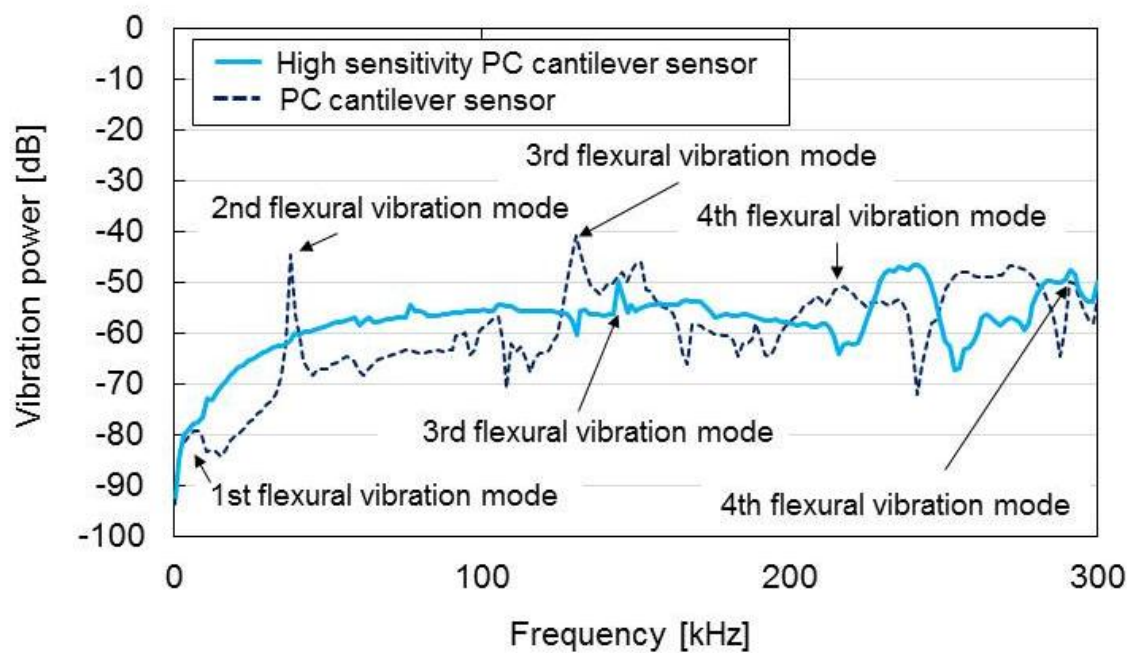


図 4-11 高感度 PC カンチレバーセンサとサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの周波数応答

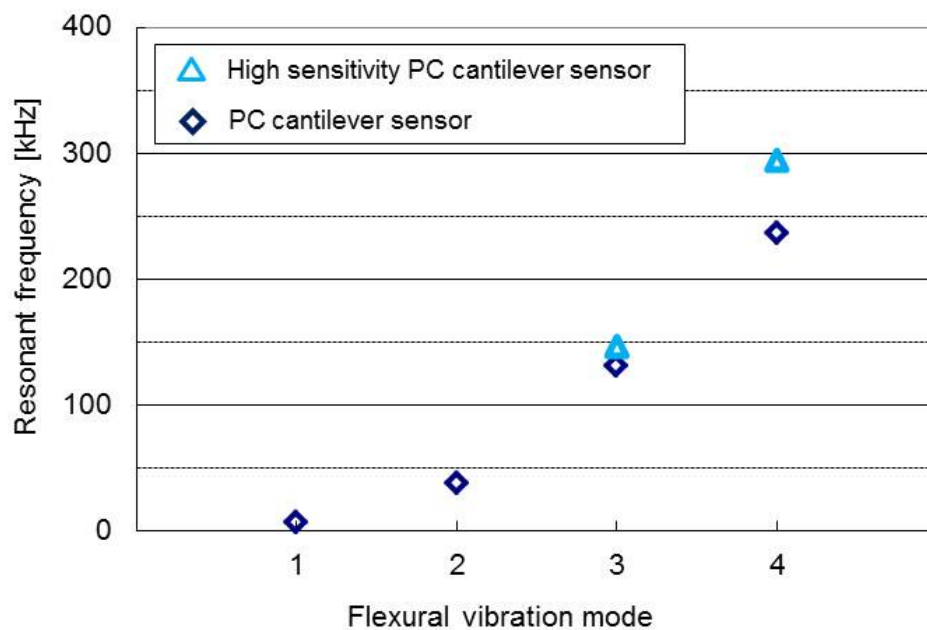


図 4-12 高感度 PC カンチレバーセンサと比較検証用 PC カンチレバーセンサの曲げ振動モードと共振周波数の関係

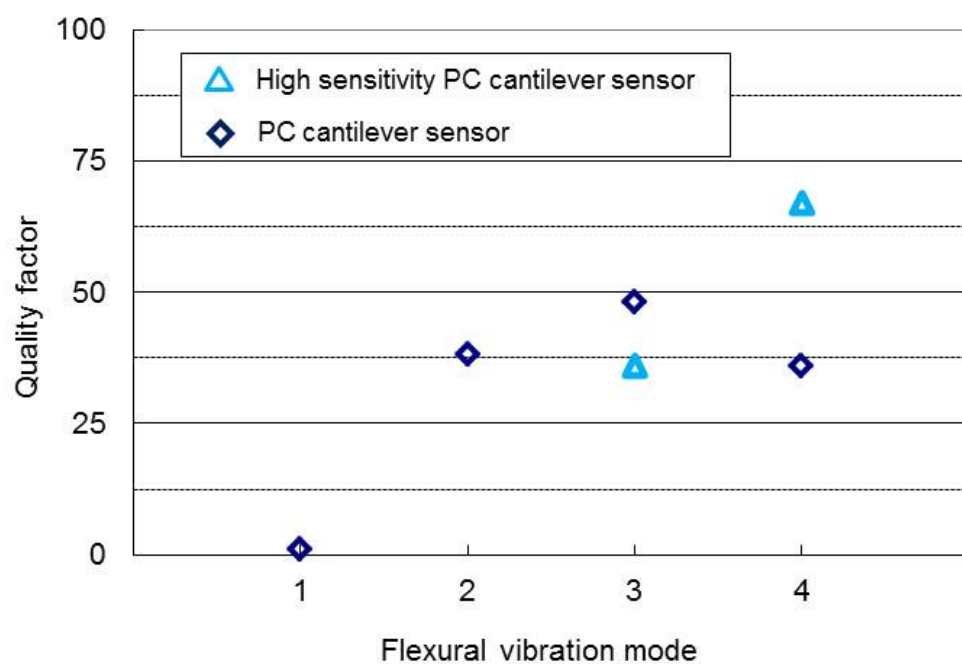


図 4-13 高感度 PC カンチレバーセンサとサイズ比較検証用 PC カンチレバーセンサの曲げ振動モードと Q 値の関係



## 4.3 ポリマーカンチレバーの温度特性

### 4.3.1 ポリマーカンチレバーの温度特性の評価

ポリマーカンチレバーセンサを工場環境モニタリングに用いるためには、作業環境の温度範囲における精度を保証しなければならない。JIS B 9922 では工場クリーンルームの作業環境温度の規格は 19.4-25 °C と定められている。しかし、ポリマーカンチレバーの高次の振動モードにおける温度特性は報告されていない。そこで、センサの高精度化のため、ポリマーカンチレバーの高次の振動モードの共振周波数と温度の関係を検証する。

まず、小型温度センサを搭載した温度特性評価用 PC カンチレバーセンサを作製した。図 4-14 に温度特性評価用 PC カンチレバーセンサを示す。温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの加工はプロトタイピングに適したレーザー加工法 (2.2.2) を採用し、4.2.1 に記載の作製工程により作製した。PC カンチレバーサイズは長さ 1496 $\mu$ m、幅 300 $\mu$ m、厚さ 100 $\mu$ m であり、高感度 PC カンチレバーセンサと同じ寸法となるように作製した。温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの特徴は、セラミックパッケージに小型温度センサ (PT100, DM-314) を取り付けられている点である。

次に、温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの振動特性を測定した。温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの周波数応答を図 4-15 に示す。センサの周波数応答は図 4-6 に示すシステムにより測定した。温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は 297 kHz であった。

続いて、温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数の温度依存性を測定した。温度特性評価システムを図 4-16 に示す。温度特性評価システムは温度制御チャンバー、発振回路、周波数カウンタ、データロガーで構成される。PZT 振動子に実装された温度特性評価用 PC カンチレバーセンサは温度制御チャンバーに入れられる。温度制御チャンバーは恒温槽とマイクロチャンバーで構成される。PC カンチレバーは発振回路により 4 次の曲げ振動モードで発振させられる。発振回路は 10dB アンプ (AMP)、バンドパスフィルタ (BPF)、フェーズシフタ (PS)、ゲインコントローラ (GC) で構成される。周波数カウンタで計測された温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数と温度センサ (PT100) の温度はデータロガーで収集する。温度特性の測定は 19-26 °C の温度範囲で行った。温度制御チャンバーの温度は 19°C から 26 °C に 0.42°C/min のレートで連続的に上昇させ、その後、26°C から 19 °C に -0.42°C/min のレートで下降させた。測定は 2 度繰り返し行った。共振周波数と温度の測定間隔は 2 秒とした。

温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数の温度依存性を図 4-17 に示す。温度

特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数は温度が上昇するに従い、 $300 \text{ Hz}/^{\circ}\text{C}$  のレートで低下する。また、温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数は温度が低下するに従い、 $300 \text{ Hz}/^{\circ}\text{C}$  のレートで上昇する。温度範囲  $19^{\circ}\text{C}$  から  $26^{\circ}\text{C}$  における共振周波数周波数の変化量は  $2100\text{Hz}$  であった。繰り返し測定における変化は確認されていない。本測定に用いた PC カンチレバーは  $300 \text{ Hz}/^{\circ}\text{C}$  の性能を有する温度センサとなっていることが明らかになった。

温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数と温度の関係を図 4-18 に示す。図 4-17 に示す温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数の温度依存性の 0-2000 秒データを用いて横軸に温度、縦軸に共振周波数としてプロットしている。PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は温度に対して線形に近い負の相関関係を有していることが明らかになった。変局点は確認されない。PC カンチレバーセンサは工場クリーンルームの作業環境温度の規格  $19.4\text{--}25^{\circ}\text{C}$  において比較的簡単な温度補正手段により、高精度に温度補正が可能であることを明らかにした。

最後に、PC 材料の温度特性に注目し、長さ  $10\text{mm}$ 、幅  $5\text{mm}$ 、厚さ  $0.2\text{mm}$  の PC 試験片を用いて、PC の弾性率の温度依存性を測定した。測定にはダイナミックメカニカルアナライザー (RSAIII, ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製) を用いた。計測モードは引張り負荷モード、加振周波数は  $1\text{Hz}$ 、 $10\text{Hz}$  とした。温度範囲は  $-30\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度は  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  である。PC の弾性率の温度依存性を図 4-19 に示す。PC はポリマー材料特有の熱粘弾性特性を有しており、 $150^{\circ}\text{C}$  付近にガラス転移転がある。 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$  で粘弾性挙動、 $160^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$  でゴム弾性挙動を示し、 $170^{\circ}\text{C}$  以上では溶解していく。一方、PC の弾性率は  $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$  の温度範囲においても温度が高くなるに従い、 $1.8\text{E}+9\sim 1.2\text{E}+9\text{MPa}$  へ徐々に低下していくことが明らかになった。

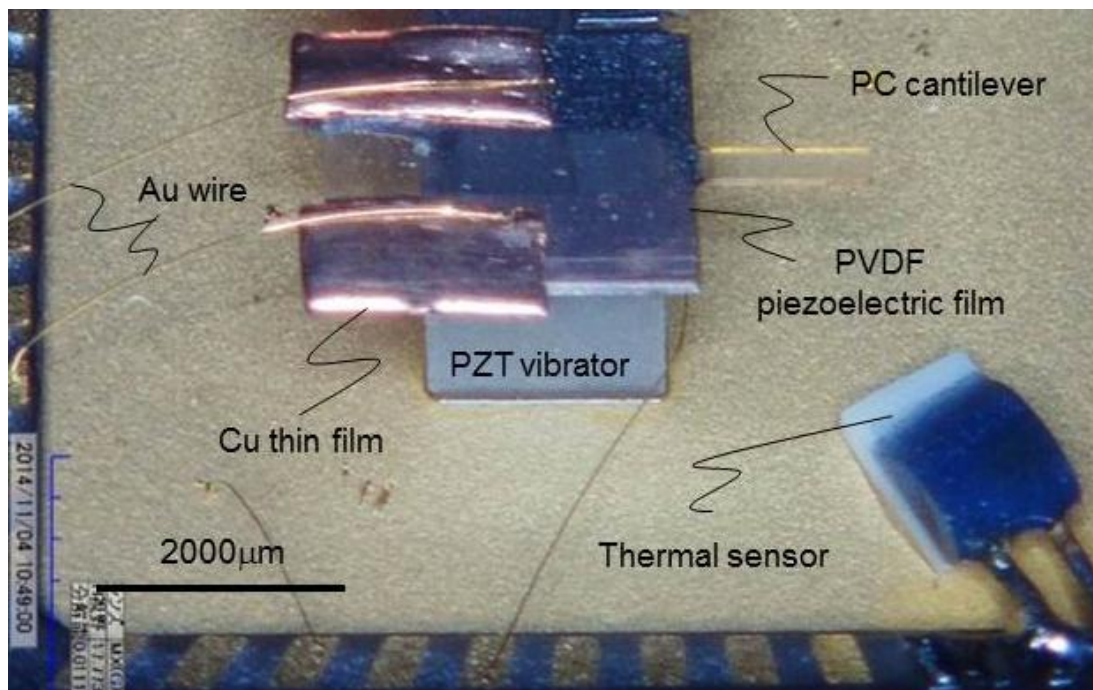


図 4-14 温度特性評価用 PC カンチレバーセンサ

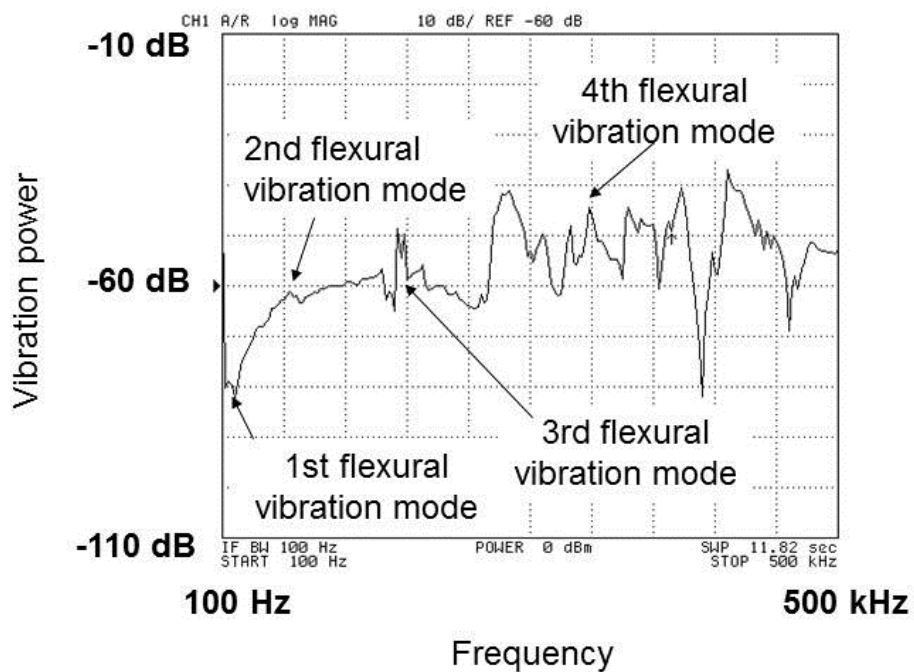


図 4-15 温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの周波数応答

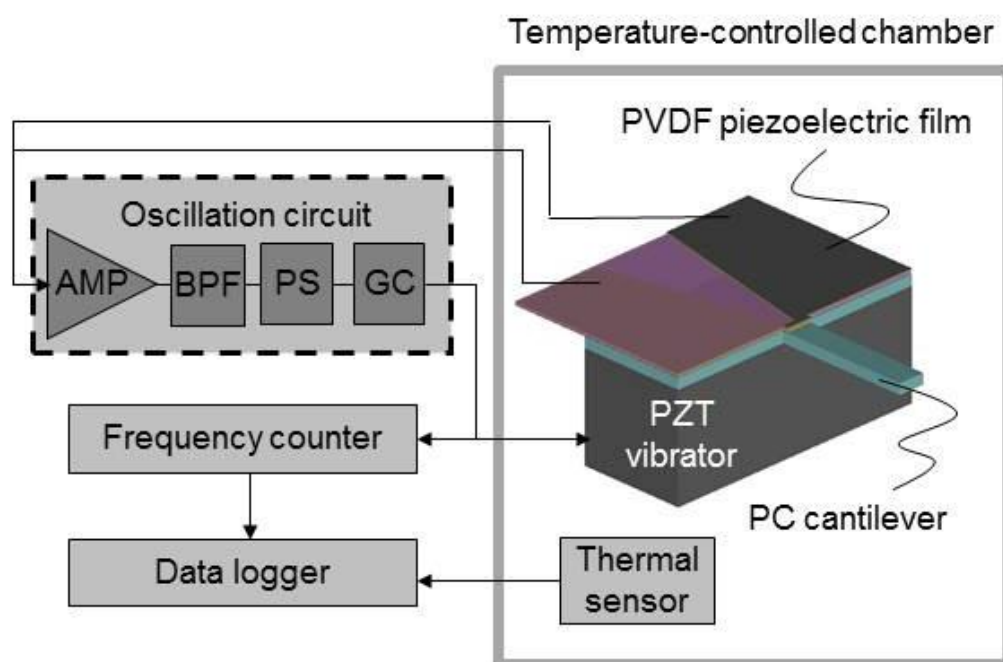


図 4-16 温度特性評価システム

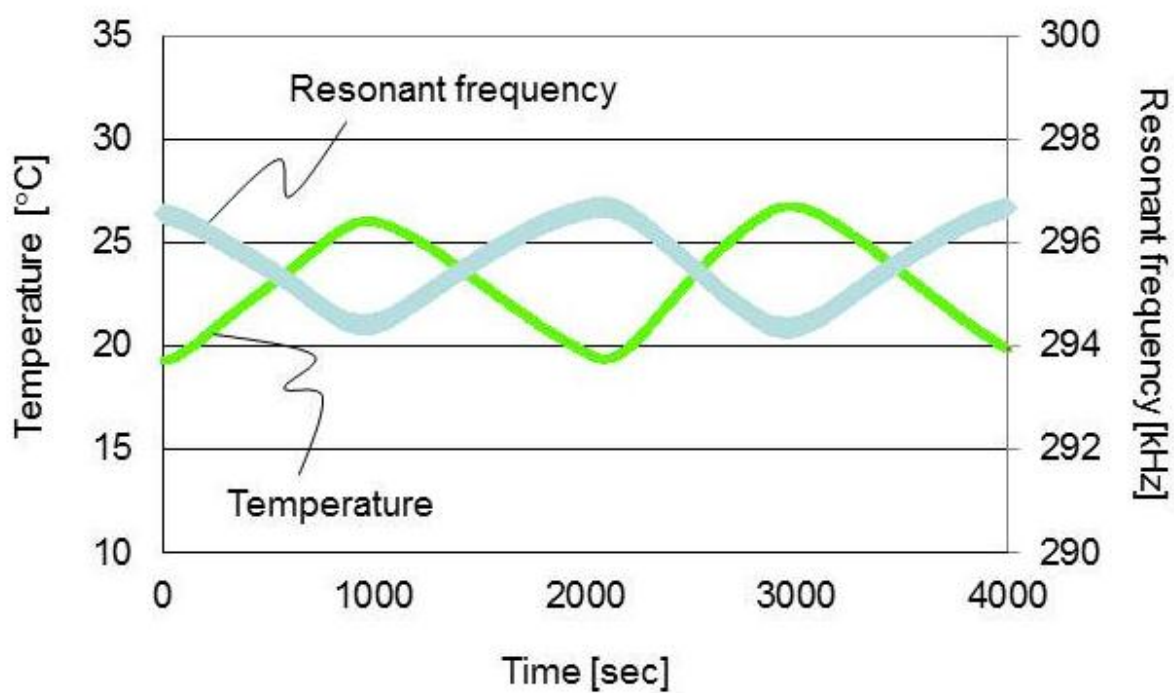


図 4-17 温度特性評価用の PC カンチレバーセンサの共振周波数の温度依存性

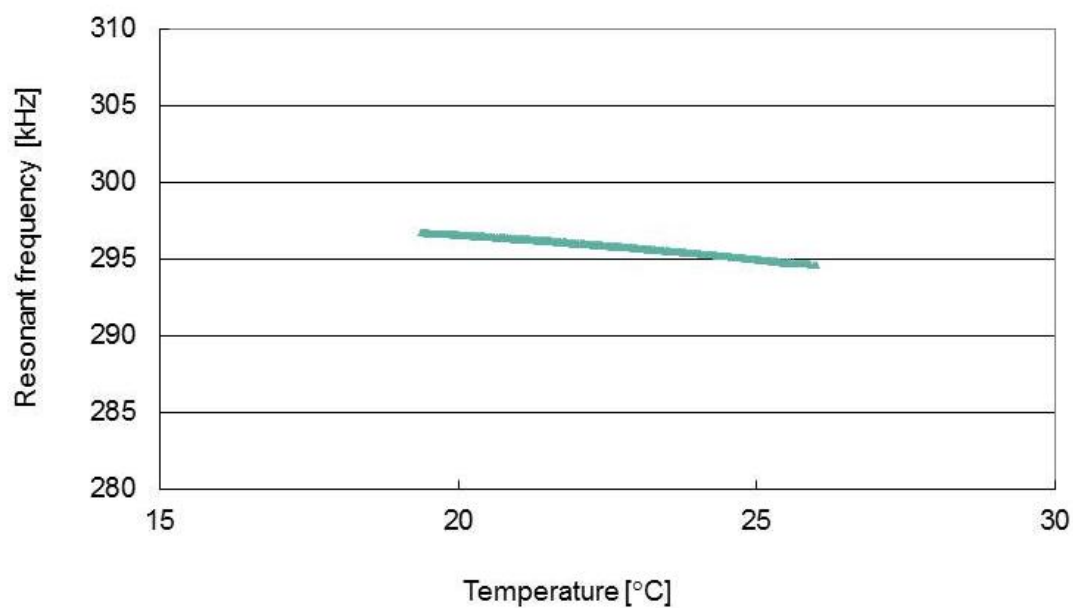


図 4-18 温度特性評価用の PC カンチレバーセンサの共振周波数と温度の関係

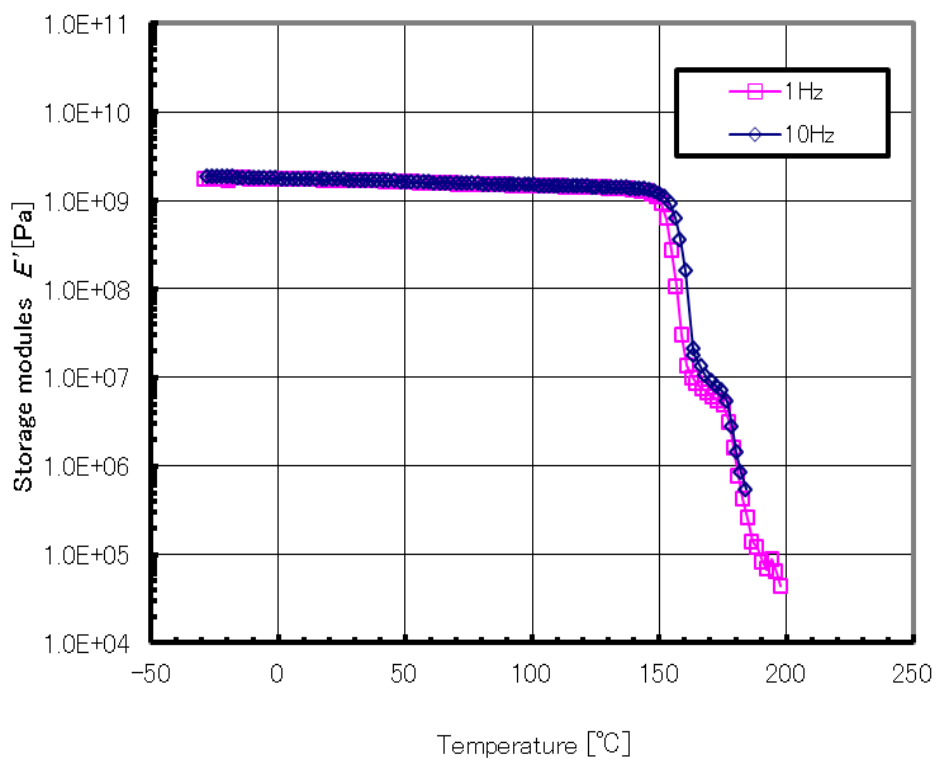


図 4-19 PC（試験片：10mm×5mm×0.2mm）の弾性率の温度依存性

#### 4.3.2 ポリマーカンチレバーの温度特性の考察

4.3.1 では PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は温度に対して線形に近い負の相関関係を有していることを明らかにした。また、PC 材料の弾性率は−30〜150℃の温度範囲において温度が高くなるに従い低下していくことを明らかにした。そこで、PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数の温度依存性と PC 材料の弾性率の温度依存性を比較検証し、PC カンチレバーの高次の曲げ振動モードの温度特性を引き起こす要因について考察した。

2.3.2 より、ポリマーカンチレバー共振周波数の実験値は、下記の式(4-3)より得たれた理論値と一致することが明らかになっている。

$$f_n = \frac{\kappa_n^2 T}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (4-3)$$

式(4-3)の $\kappa_n$  は n 次振動モードの係数であり、カンチレバーの曲げモードの係数は $\kappa_1 = 1.875$ ,  $\kappa_2 = 4.694$ ,  $\kappa_3 = 7.855$ , and  $\kappa_4 = 10.996$  である。L と T はそれぞれカンチレバーの長さで厚さである。式(4-3)と図 4-19 における各温度の PC の弾性率を用いて、温度と共振周波数の理論値の関係を導出した。PC の密度 $\rho$ は  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とした[54]。

図 4-19 における各温度の PC の弾性率を用いて式(4-3)により算出した共振周波数(理論値)を図 4-20 に示す。共振周波数は加振周波数 1Hz, 10Hz で測定されたヤング率を用いて算出した理論値をプロットしている。また、図 4-20 には図 4-18 に示す温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの温度と共振周波数の関係の測定値をプロットした。

PC の弾性率を用いて算出した温度と共振周波数の関係の理論値と PC カンチレバーセンサの温度と共振周波数の関係の測定値を比較すると、理論値よりも測定値の方が同じ温度における共振周波数が高い傾向にある。一方、加振周波数 1Hz, 10Hz における理論値を比較すると 1Hz よりも 10Hz の方が同じ温度における共振周波数が高い傾向にある。加振周波数が高くなると理論値は測定値に近づくため、PC の弾性率の周波数依存性により、同一温度における測定値と理論値の差が生じている可能性がある。さらに、PC の弾性率を用いて算出した温度と共振周波数の関係の理論値と PC カンチレバーセンサの温度と共振周波数の関係の測定値は同じ傾きである。よって、PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数の温度特性は、PC の弾性率の温度特性に依存していると考えられる。

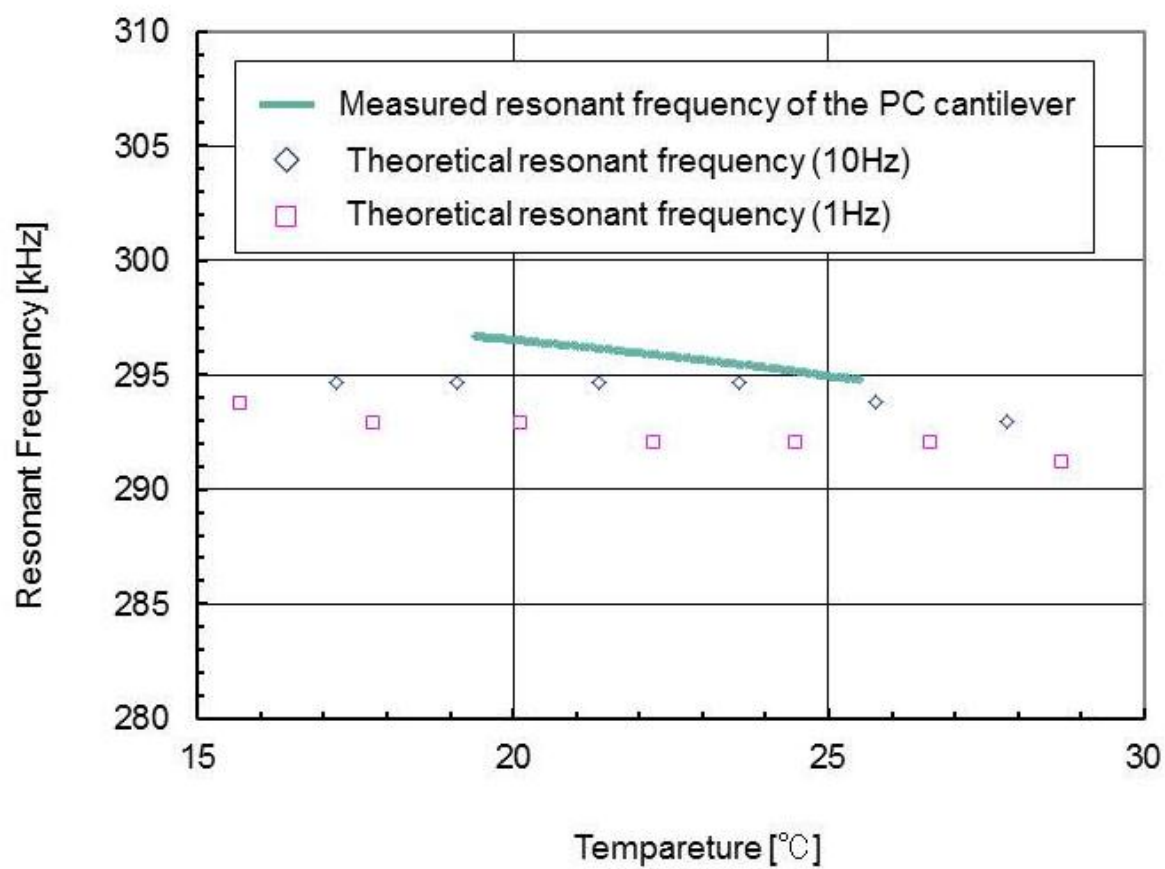


図 4-20 PC の弾性率を用いて算出した共振周波数（理論値）と温度特性評価用 PC カンチレバーセンサの共振周波数

## 4.4 ポリマーカンチレバーセンサの並列化

### 4.4.1 高感度並列 PC カンチレバーセンサの作製

2.4.3 において PC カンチレバーを用いた共振式 VOC センサでは厚さ  $2.5\mu\text{m}$  以上の PBD を成膜した長さ  $1500\mu\text{m}$  以下、厚さ  $100\mu\text{m}$  以下の PMMA カンチレバー、PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードを用いれば、許容濃度 (OSHA-PEL) のトルエンを検出可能なセンサと成り得るという結論を得た。したがって、長さ  $1500\mu\text{m}$ 、厚さ  $100\mu\text{m}$  の PC カンチレバーに  $4.5\mu\text{m}$  の PBD を成膜した高感度 PBD-PC カンチレバーセンサを作製した。さらに、3.6.2 においてポリマーカンチレバーセンサでは PBD だけではなく PC カンチレバーがトルエンを検出した可能性を考察した。PBD の VOC センシング特性と PC の VOC センシング特性を個別に検証するために高感度 PBD-PC カンチレバーセンサと高感度 PC カンチレバーセンサを並列に配置し、高感度並列 PC カンチレバーセンサを作製した。

まず、高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの作製について述べる。高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの加工はプロトタイピングに適したレーザー加工法 (2.2.2) を採用し、図 3-2 に示すポリマーカンチレバーセンサの作製工程により作製した。まず、PVDF 圧電フィルムを加工する (図 3-2 (a))。PVDF 圧電フィルムは  $2500\mu\text{m} \times 3500\mu\text{m}$  の大きさに切り出す。PVDF 圧電フィルムは表面電極 (Ni/Cu) と PVDF と裏面電極 (Cu/Ni) で構成される。Ni 電極、Cu 電極の厚さはそれぞれ  $10\text{ nm}$ 、 $70\text{ nm}$  である。表面電極と裏面電極の Ni、Cu はポリイミドでマスクキングし、塩化第二鉄溶液によりウェットエッチングする。表面電極と裏面電極のオーバーラップ領域は約  $100\mu\text{m} \times 2500\mu\text{m}$  である。次に、PVDF 圧電フィルムを PC 平板 (PC-1000, 積水成型株式会社) に接着剤を用いて接合する (図 3-2 (a))。続いて、PC カンチレバーを  $248\text{ nm}$  波長 KrF エキシマレーザーにより成形する (図 3-2 (b))。加工面エネルギーは  $11\text{ J/cm}^2$  である。PVDF 圧電フィルムの上面電極と下面電極のオーバーラップ領域はカンチレバーの固定端に配置される。最後に、 $4.5\mu\text{m}$  厚 PBD を PC カンチレバー上面に成膜する。

高感度 PBD-PC カンチレバーセンサのカンチレバー部を拡大した写真を図 4-21 に示す。また、図 4-21 の A-A' 面の表面プロファイルを図 4-22 に示す。高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは PBD が成膜された PC カンチレバーと PC カンチレバーの振動を検出するための PVDF 圧電フィルムで構成される。PC カンチレバーは、図 4-21 の左側の透明な部分で、PBD は、図 4-21 の PC カンチレバーの上面に成形されている。PC カンチレバーの長さは  $1498\mu\text{m}$ 、幅は  $297\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、PBD の厚さは  $4.5\mu\text{m}$  であった。振動を検出するための PVDF 圧電フィルムは点線で囲んだ部分にあり、 $100\mu\text{m}$  程度飛び出した部分が PC カンチレバーの付け根の部分を覆っている。PVDF 圧電フィルムの表面電極と裏面電極のオーバーラップ領域は PC カ



ンチレバーの付け根部分の  $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$  の部分に配置されている。

次に、高感度 PBD-PC カンチレバーセンサと 4.2.1 で作製した高感度 PC カンチレバーセンサを並列化し、高感度並列 PC カンチレバーセンサを作製した。高感度並列 PC カンチレバーセンサを図 4-23 に示す。高感度 PBD-PC カンチレバーセンサと高感度 PC カンチレバーセンサは外部振動子としての  $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 5\text{mm}$  の PZT に接着剤を用いて並列に固定し、評価のためセラミックパッケージに実装している。PZT 振動子は Au ワイヤによってセラミックパッケージの電極パッドと接続されている。それぞれのセンサの PVDF 圧電フィルは Cu 泊と Au ワイヤによってセラミックパッケージの電極パッドと接続されている。

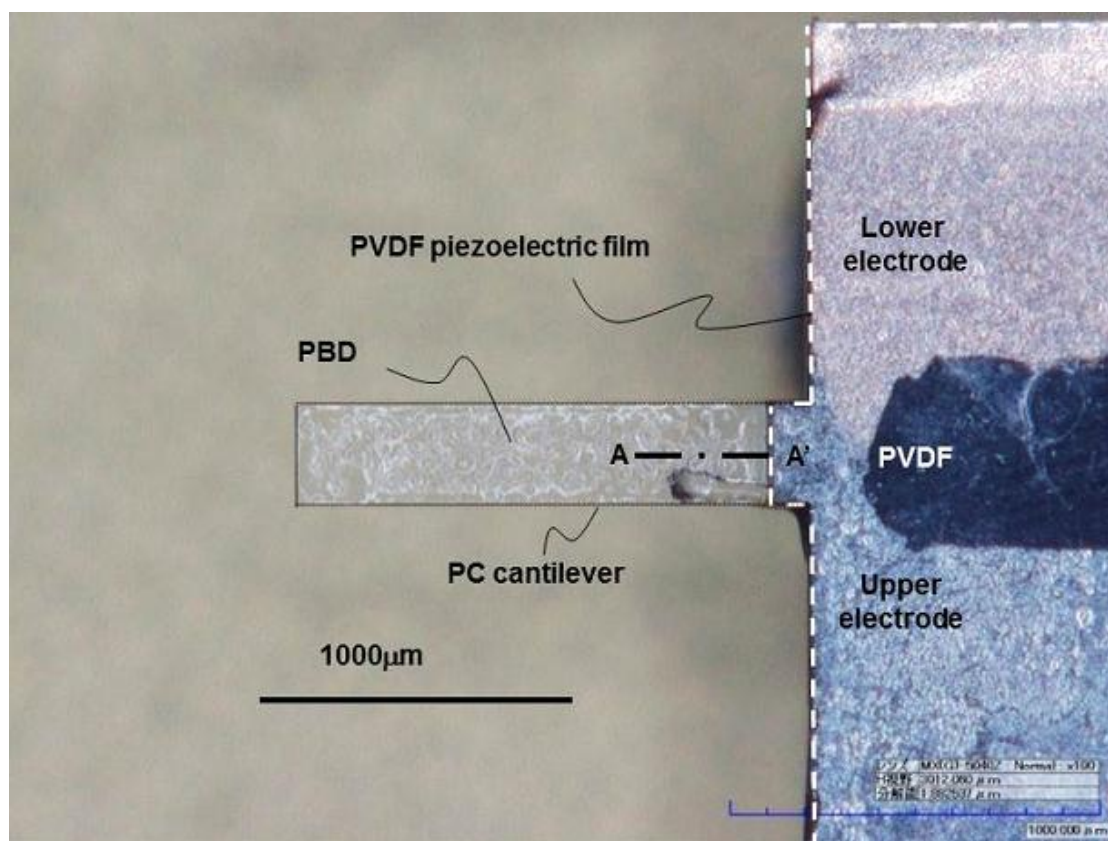


図 4-21 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサ

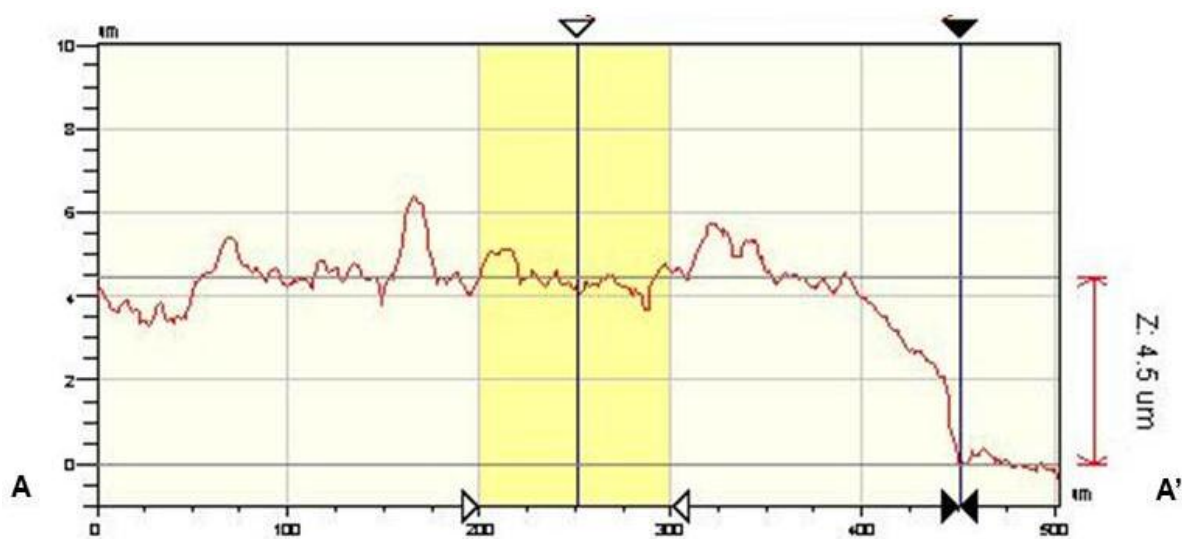


図 4-22 高感度 PBD-PC カンチレバーの表面プロファイル (図 4-21 の A-A'ライン)

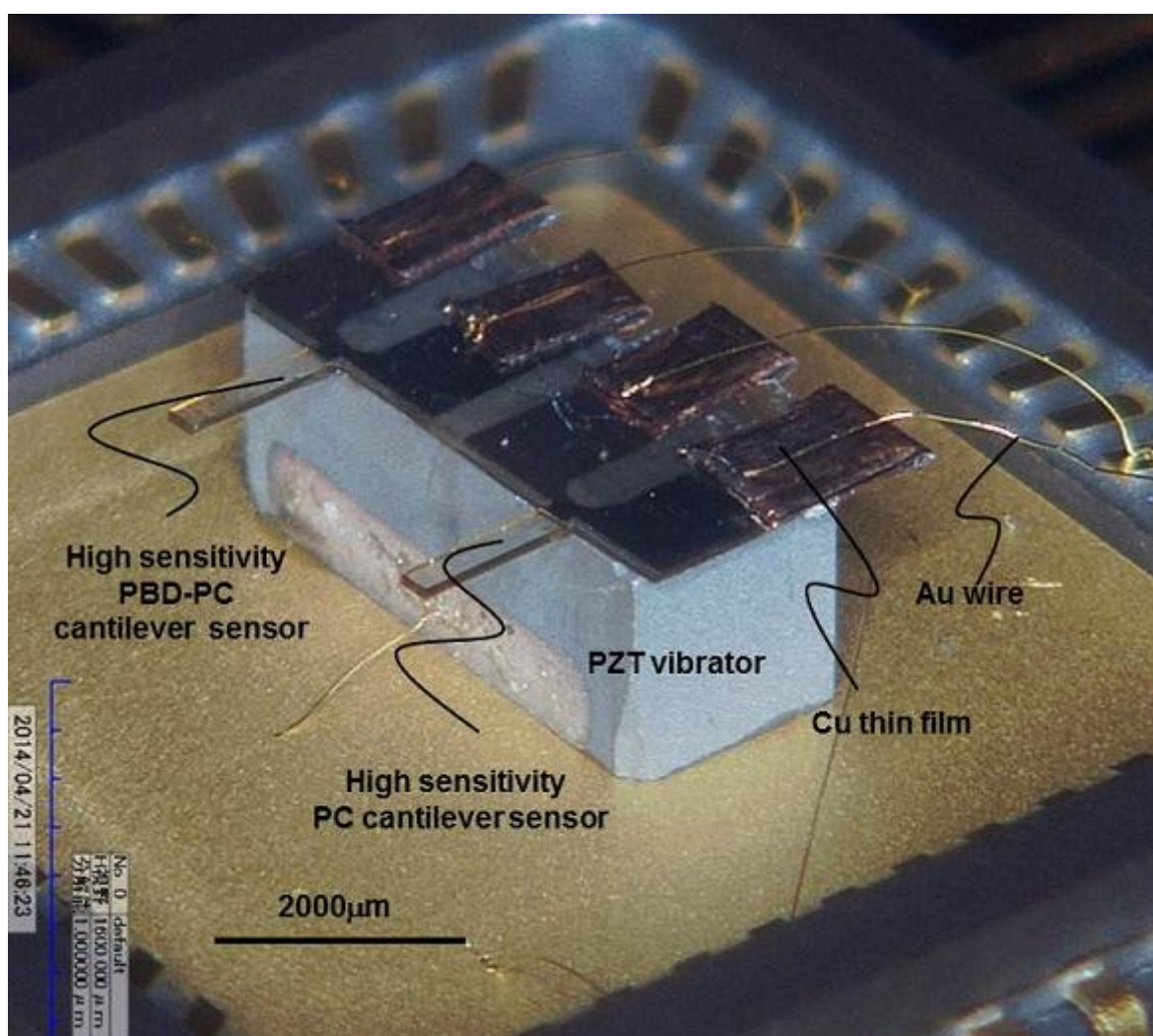


図 4-23 高感度並列 PC カンチレバーセンサ

## 4.4.2 高感度並列 PC カンチレバーセンサの振動特性

4.5 $\mu\text{m}$  の PBD が厚さ 100 $\mu\text{m}$  の PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数と Q 値に与える影響を評価するため、高感度並列 PC カンチレバーセンサのそれぞれの振動特性を評価し、比較検証した。

高感度並列 PC カンチレバーセンサの周波数応答は PVDF 圧電フィルムの出力電圧として測定した。PVDF 圧電フィルムの出力による高感度並列 PC カンチレバーセンサの周波数応答評価システムを図 4-24 に示す。周波数応答はネットワークアナライザ（表 2.3）により測定した。ネットワークアナライザの出力（224mV）は PZT 振動子に入力される。励起周波数は 10Hz のバンド幅で 10Hz から 500kHz の間で連続的にスイープさせた。PVDF 圧電フィルムの出力電圧は 10dB アンプを通してネットワークアナライザに入力され、励起周波数とともに記録される。測定は大気圧、23 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$  の条件で実施した。

高感度並列 PC カンチレバーセンサの高感度 PBD-PC カンチレバーセンサと高感度 PC カンチレバーセンサの周波数応答を図 4-25 にまとめて示す。高感度 PBD-PC カンチレバーセンサと高感度 PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数はそれぞれ 293.4kHz, 294.2kHz であった。厚さ 100 $\mu\text{m}$  の PC カンチレバーに 4.5 $\mu\text{m}$  の PBD を成膜することによる共振周波数の低下は 1%以下である。また、高感度並列ポリマーカンチレバーと PC カンチレバーの 4 次曲げ振動モードの Q 値を周波数応答のピークの周波数 $f_r$ とピークの出力-3dB のバンド幅 $\Delta f_{-3dB}$ より、下記の式(4-1)で算出した[56]。

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{-3dB}} \quad (4-1)$$

高感度 PBD-PC カンチレバーセンサと高感度 PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードの Q 値はそれぞれ 87, 76 であった。厚さ 100 $\mu\text{m}$  の PC カンチレバーに 4.5 $\mu\text{m}$  の PBD を成膜することによる Q の低下はない。しかし、PBD が成膜された高感度ポリマーカンチレバーの 4 次曲げモードの Q 値が PC カンチレバーの 4 次曲げモードの Q 値よりも高くなっている。その要因の一つは、加工・実装に起因する特性バラツキであると考えられる。PC カンチレバーは 4 次の曲げ振動モードにおける Q 値が 100 となるように設計されているが、PVDF 圧電フィルムの接着、PZT 振動子への実装により Q 値のバラツキが生じている可能性がある。

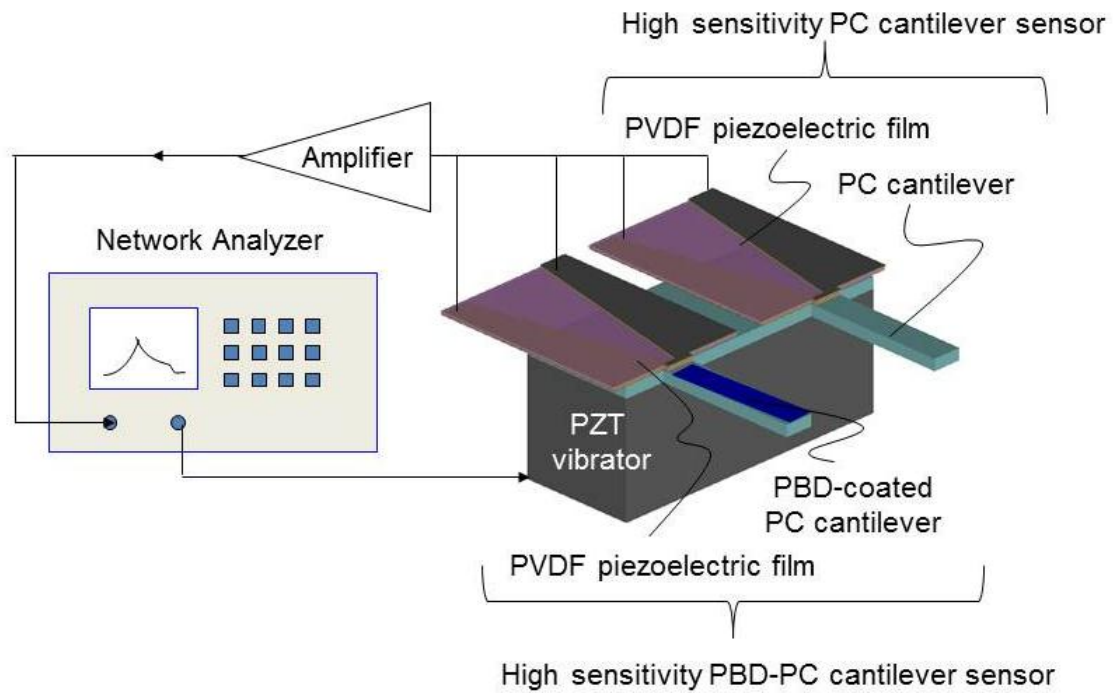


図 4-24 高感度並列 PC ンチレバーセンサの周波数特性の評価システム

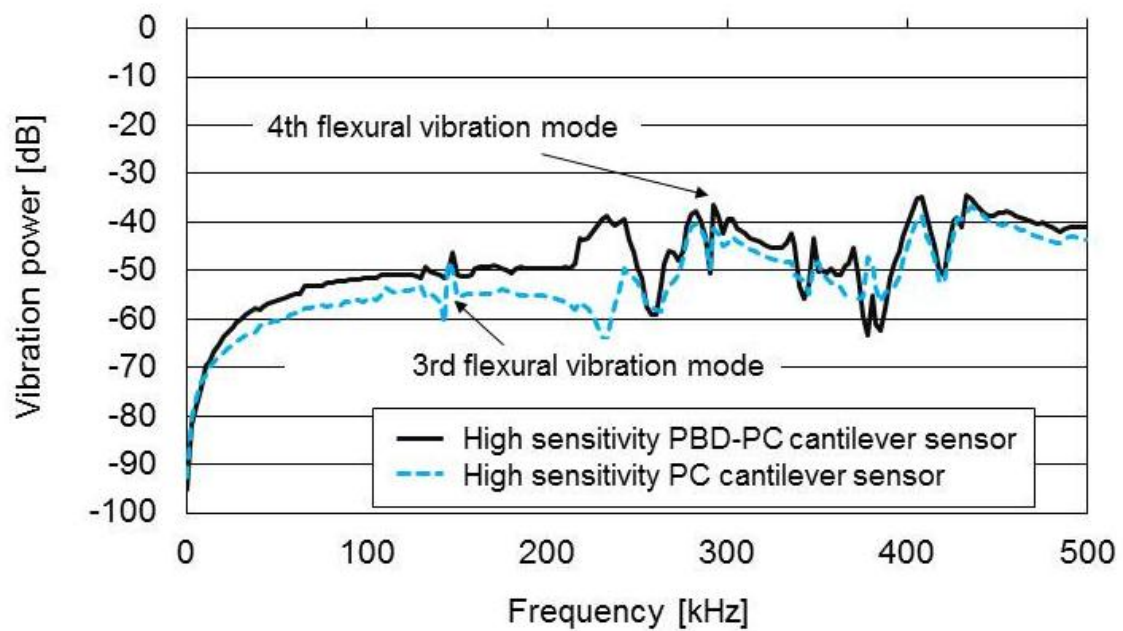


図 4-25 高感度並列ポリマーカンチレバーセンサの周波数応答



## 4.5 高感度ポリマーカンチレバーセンサによる VOC の検出

### 4.5.1 センサ評価システムの改良

高感度ポリマーカンチレバーセンサの工場の環境モニタリングへの適用可能性を高精度に評価するため、3.5.1 で構築した共振式 VOC センサの VOC センシング感度評価システムを改良した。改良後の VOC センシング感度評価システムを図 4-26 に示す。

3.5.1 ではサーモスタットにトルエン（芳香族炭化水素）を設置していたが、半導体・石油化学・印刷工場などで用いられる VOC としてオクタン（飽和炭化水素）、エタノール（脂肪族化合物）を新たに設置した。また、3.6.1 においてポリマーカンチレバーセンサと発振回路の間の配線が長くまた発振回路がパッケージされていないことに起因する評価システムのノイズについて考察した。そこで、発振回路を金属製の箱に収めることで評価システムに起因するノイズの低減を行った。さらに、高感度並列 PC カンチレバーセンサの評価のため、発振回路を 2 チャンネル化した。

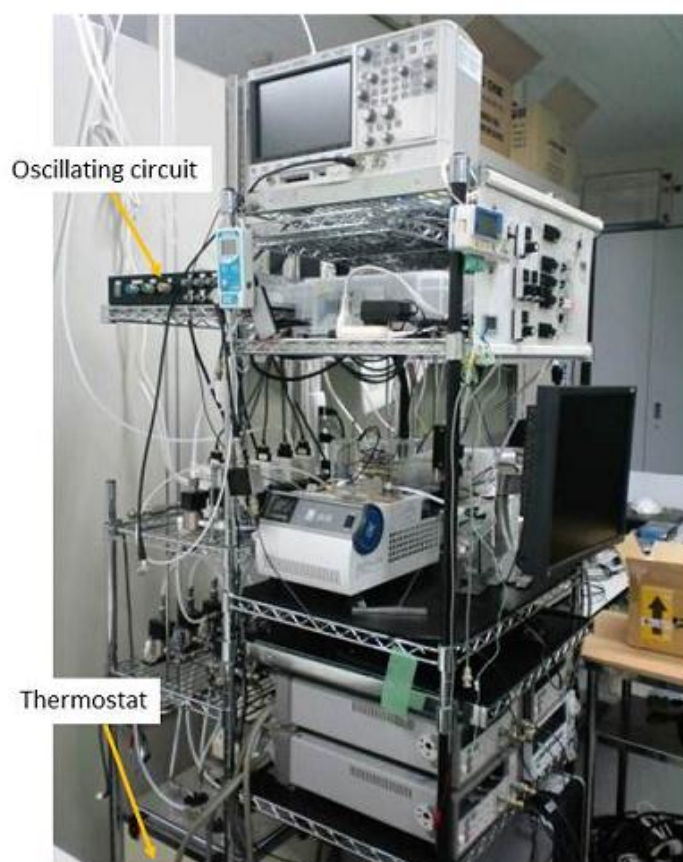


図 4-26 改良後の VOC センシング感度評価システム

#### 4.5.2 評価方法

評価方法は、ポリマーカンチレバーセンサの工場の環境モニタリングへの適用できる可能性を検証すること、PBD と PC 材料の VOC 吸着特性を個別に把握すること、ポリマー材料による VOC センシング感度の違いを検証することを目的に設定した。表 4.4 にセンサの VOC センシング感度評価の条件をまとめて示す。

センサは、高感度並列 PC カンチレバーセンサ（高感度 PBD-PC カンチレバーセンサ，高感度 PC カンチレバーセンサ）と高感度 PMMA カンチレバーセンサを用いた。VOC は、芳香族炭化水素のトルエン，飽和炭化水素のオクタン，脂肪族化合物のエタノールとした。暴露濃度，時間は 5000ppm，暴露時間は 3 分を基準とした。流量は VOC センシング感度評価システムで安定して供給可能な下限の流量の 100sccm とした。

改良した VOC センシング感度評価システムに組み込まれたセンサを図 4-27 に示す。それぞれのセンサは温度制御チャンバーに入れられる。高感度 PBD-PC カンチレバーセンサ，高感度 PC カンチレバーセンサ，高感度 PMMA カンチレバーセンサは発振回路によりそれぞれ 294kHz，293kHz，341kHz の 4 次の曲げ振動モードで発振させられる。センサは VOC 希釈フローシステムより供給される VOC ガスと窒素ガスに連続して暴露される。温度制御チャンバーの温度は 20℃，共振周波数の測定間隔は 2 秒とした。

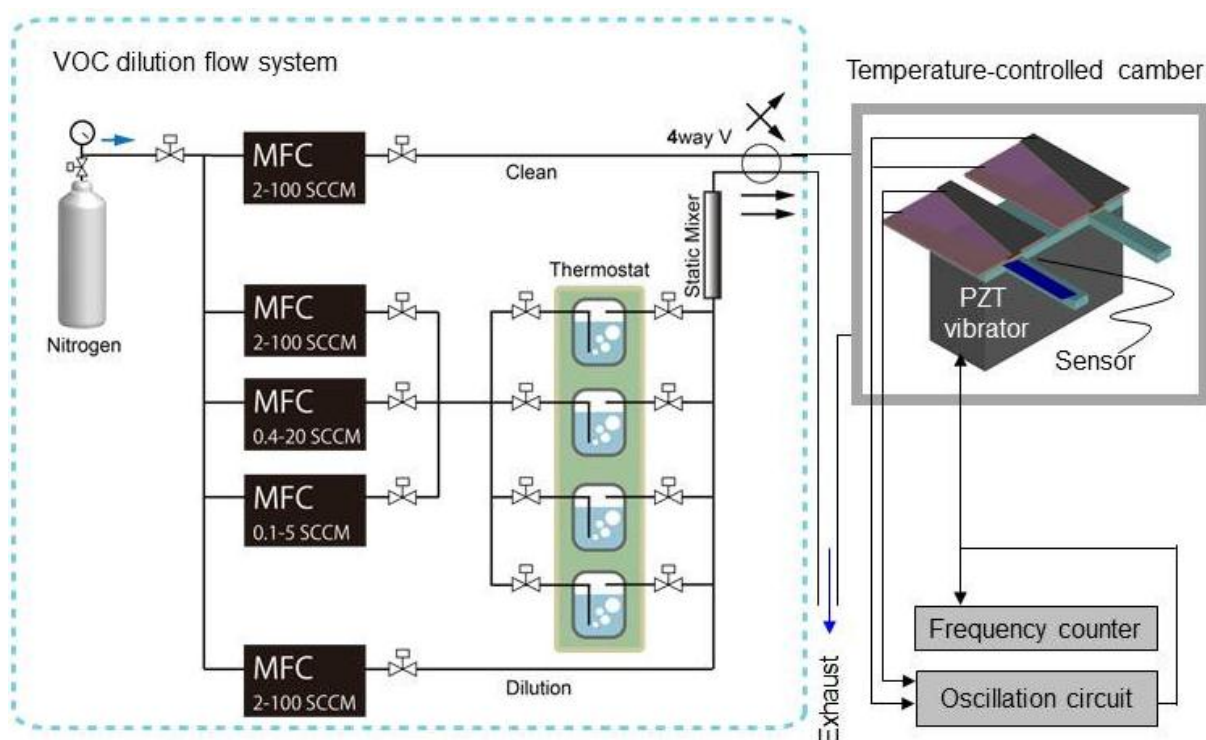


図 4-27 改良した VOC センシング感度評価システムに組み込まれたセンサ

表 4.4 センサの VOC センシング感度評価条件

Sensor		VOC species	Expose time	Concentration	Flow quantity
High sensitivity dual cantilever sensor	High sensitivity PBD-PC cantilever sensor	Toluene→Octane→Ethanol	3min	1000ppm	100 sccm
	High sensitivity PBD-PC cantilever sensor	Toluene→Octane→Ethanol	3min	5000 ppm	100 sccm
	High sensitivity PBD-PC cantilever sensor	Octane	3min	5000 ppm	100 sccm
	High sensitivity PC cantilever sensor	Toluene→Octane→Ethanol	3min	5000 ppm	100 sccm
	High sensitivity PMMA cantilever sensor	Toluene	3min	5000 ppm	100 sccm
	High sensitivity PMMA cantilever sensor	Toluene	1min	5000ppm	100sccm

### 4.5.3 結果

高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの 1000ppm, 5000ppm の暴露濃度における共振周波数シフトを図 4-28 に示す. 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは連続的にトルエン, オクタン, エタノールに 180 秒暴露される (図 4-28 のグレーゾーン). 濃度 1000ppm の場合, 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの共振周波数はトルエン, オクタン, エタノールの暴露により, 暴露開始から 180 秒のポイントでそれぞれ 47Hz, 40Hz, 10Hz ダウンシフトした. また, トルエン, オクタン, エタノールの暴露が終了すると, 共振周波数はバックシフトし, 熱負荷無しでそれぞれ暴露終了から 360 秒のポイントでベースラインに戻った. 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの 180 秒でのトルエン, オクタン, エタノールセンシング感度は 0.047 Hz/ppm, 0.040 Hz/ppm and 0.010 Hz/ppm である. トルエン暴露前のベースラインの共振周波数変動の標準偏差 $\sigma$ は 2.6Hz であった. 3.5.2 と同様にセンサの精度を 90% ( $\pm 1.645\sigma$ ) と設定すると[59], 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサが 180 秒, 100sccm の流量で検出可能なトルエン, オクタン, エタノール濃度は 183ppm, 215ppm, 860ppm と考えられる. 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは 180 秒, 流量 100sccm で表 1.1 に示すトルエン, オクタン, エタノールの許容濃度 (OSHA-PEL) を検出可能であることを明らかにした.

濃度 5000ppm の場合, 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの共振周波数はトルエンの暴露により, 暴露開始から 180 秒のポイントでそれぞれ 267Hz ダウンシフトし, トルエン暴露が終了すると共振周波数はベースライン下 49Hz にバックシフトした. 続いて, オクタンに暴露されると, 共振周波数は 257Hz に達し, オクタンの暴露が終了するとベースライン下 49Hz にバックシフトした. さらに続いて, エタノールに暴露されると, 共振周波数は 65Hz に達した. エタノールの暴露が終了すると, 共振周波数はバックシフトし, 180 秒のポイントでベースラインに戻った. 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは高濃度の VOC に連続して暴露されても熱負荷無しで VOC を放出することを明らかにした.

高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの 5000ppm の暴露濃度における共振周波数シフトを図 4-29 に示す. 図 4-28 に示すトルエン, オクタン, エタノールの連続的な暴露による共振周波数シフトを再プロットしている. トルエン吸着後のオクタン暴露とオクタン単体での暴露による共振周波数シフトの比較のため, オクタン単体の暴露による共振周波数シフトを合わせてプロットしている. トルエン吸着後のオクタン暴露による共振周波数シフト量は 208Hz である. 一方, オクタン単体の暴露による共振周波数シフト量は 213Hz である. トルエン吸着後のオクタン暴露による共振周波数シフト量とオクタン単体の暴露による共振周波数シフト量の差異は 2% である. 高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは吸着した VOC を完全に放出していない状態においても一定の VOC センシング感度を保証できる可能性があることを明らかにした.



高感度 PBD-PC カンチレバーの共振周波数シフト量と VOC の濃度の関係を図 4-30 に示す。図 4-30 には図 4-28 に示す 1000ppm のトルエン、オクタンおよび 5000ppm のトルエン暴露による共振周波数シフト量と図 4-29 に示す 5000ppm のオクタン単体の暴露による共振周波数をプロットしている。高感度 PBD-PC カンチレバーの共振周波数シフト量とそれぞれの VOC の濃度は線形に近い相関関係を有しており、高感度 PBD-PC カンチレバーのセンシング感度が濃度に依存しない可能性を示した。

高感度 PC カンチレバーセンサの共振周波数シフトを図 4-31 に示す。高感度 PC カンチレバーセンサは連続的に濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエン, オクタン, エタノールに 180 秒暴露される (図 4-31 のグレーゾーン)。高感度 PC カンチレバーセンサの共振周波数は濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエン, オクタン, エタノールの暴露により, 暴露開始から 180 秒のポイントでそれぞれ 47Hz, 48Hz, 12Hz ダウンシフトした。また, トルエン, オクタン, エタノールの暴露が終了すると, 高感度 PC カンチレバーセンサの共振周波数はバックシフトし, 熱負荷無しでそれぞれ暴露終了から 360 秒のポイントでベースラインに戻った。高感度 PC カンチレバーセンサはトルエン, オクタン, エタノールを検出することが明らかになった。PC カンチレバーセンサの 180 秒でのトルエン, オクタン, エタノールセンシング感度は 0.009 Hz/ppm, 0.009 Hz/ppm and 0.002 Hz/ppm であるトルエン暴露前のベースラインの共振周波数変動の標準偏差 $\sigma$ は 1.8Hz であった。3.5.2 と同様にセンサの精度を 90% ( $\pm 1.645\sigma$ ) と設定すると[59], 高感度 PC カンチレバーセンサは 180 秒, 100sccm の流量でトルエン, オクタン, エタノールそれぞれ 633ppm, 620ppm, 2481ppm の濃度を検出するセンサとなっている。

高感度 PMMA カンチレバーセンサの共振周波数シフトを図 4-32 に示す。図 4-31 に示す高感度 PC カンチレバーセンサのトルエン暴露による共振周波数シフトを合わせてプロットしている。高感度 PMMA カンチレバーセンサは濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンに 180 秒暴露される (図 4-32 のグレーゾーン)。高感度 PMMA カンチレバーセンサの共振周波数は濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンの暴露により, 暴露開始から 180 秒のポイントで 82Hz ダウンシフトした。また, トルエンの暴露が終了すると, 高感度 PMMA カンチレバーセンサの共振周波数はバックシフトし, 熱負荷無しでそれぞれ暴露終了から 1440 秒のポイントでベースラインに戻った。高感度 PMMA カンチレバーセンサはトルエンを検出することが明らかになった。高感度 PMMA カンチレバーセンサの 180 秒でのトルエンセンシング感度は 0.016 Hz/ppm である。トルエン暴露前のベースラインの共振周波数変動の標準偏差 $\sigma$ は 1.9Hz であった。3.5.2 と同様にセンサの精度を 90% ( $\pm 1.645\sigma$ ) と設定すると[59], 高感度 PMMA カンチレバーセンサは 180 秒, 100sccm の流量でトルエン 383ppm の濃度を検出するセンサとなっている。PMMA カンチレバーのトルエンセンシング感度は同じ寸法の PC カンチレバーの 1.8 倍であることが明らかになった。

高感度 PMMA カンチレバーセンサのトルエンの繰り返し暴露による共振周波数シフトを図 4-33 に示す。高感度 PMMA カンチレバーセンサは濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンに 60 秒間, 10 回繰り返し暴露される (図 4-33 のグレーゾーン)。インターバルは 120 秒である。高感度 PMMA カンチレバーセンサの共振周波数は濃度 5000ppm, 流量 100sccm のトルエンの暴露により, 暴露開始から 60 秒の時点で平均 43Hz ダウンシフトした。また, トルエンの暴露が終了すると, 高感度 PMMA カンチレバーセンサの共振周波数はバックシフトし, 熱負荷無しでそれぞれ暴露終了から 180 秒の時点でベースラインに戻った。高感度 PMMA カンチレバーセンサは高濃度の VOC に連続して暴露されても熱負荷無しで VOC を放出することを明らかにした。

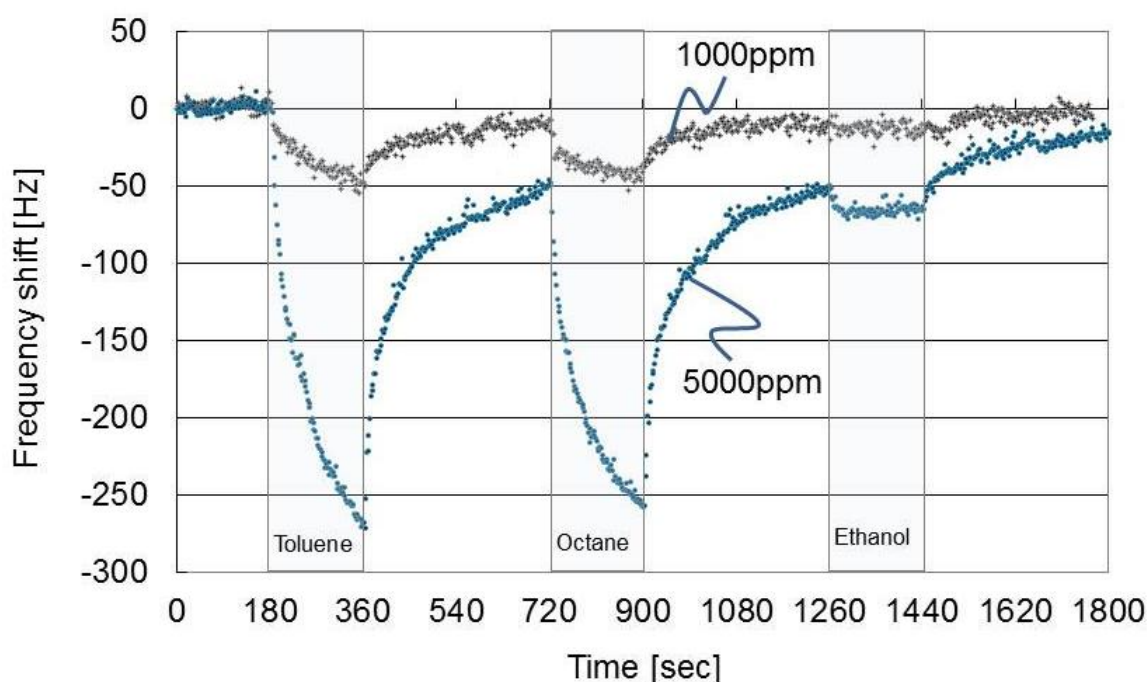


図 4-28 高感度 PBB-PC カンチレバーセンサの共振周波数シフト (濃度: 1000ppm, 5000ppm, 流量: 100sccm)

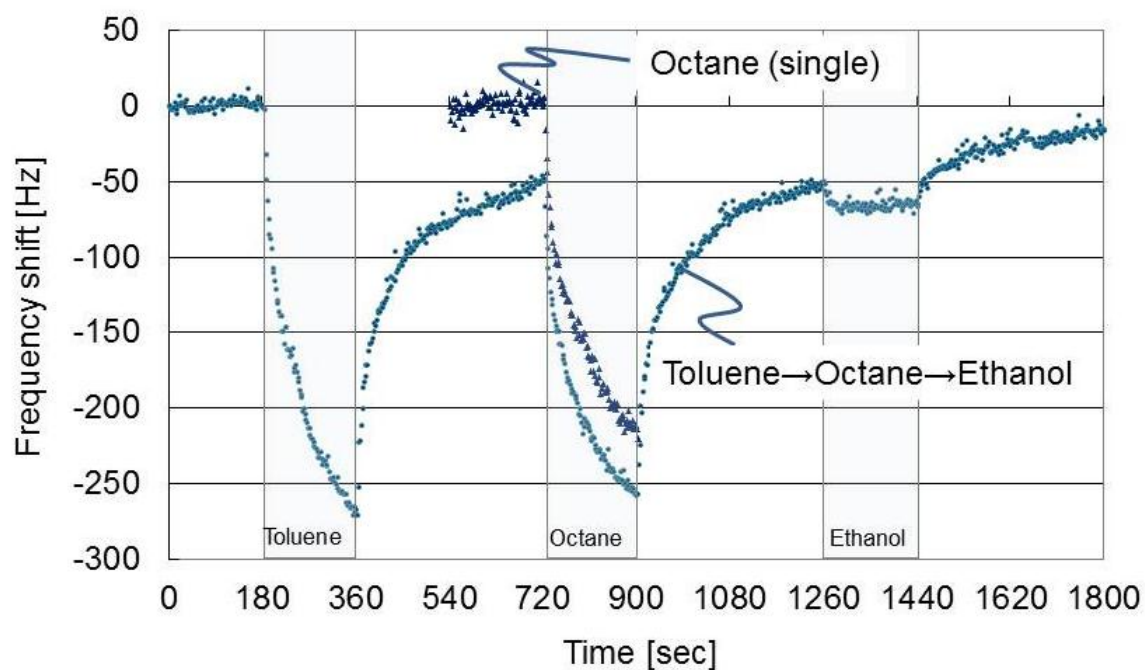


図 4-29 高感度 PBD-PC カンチレバーの共振周波数シフト (VOC 濃度 : 5000ppm, 流量 : 100sccm)

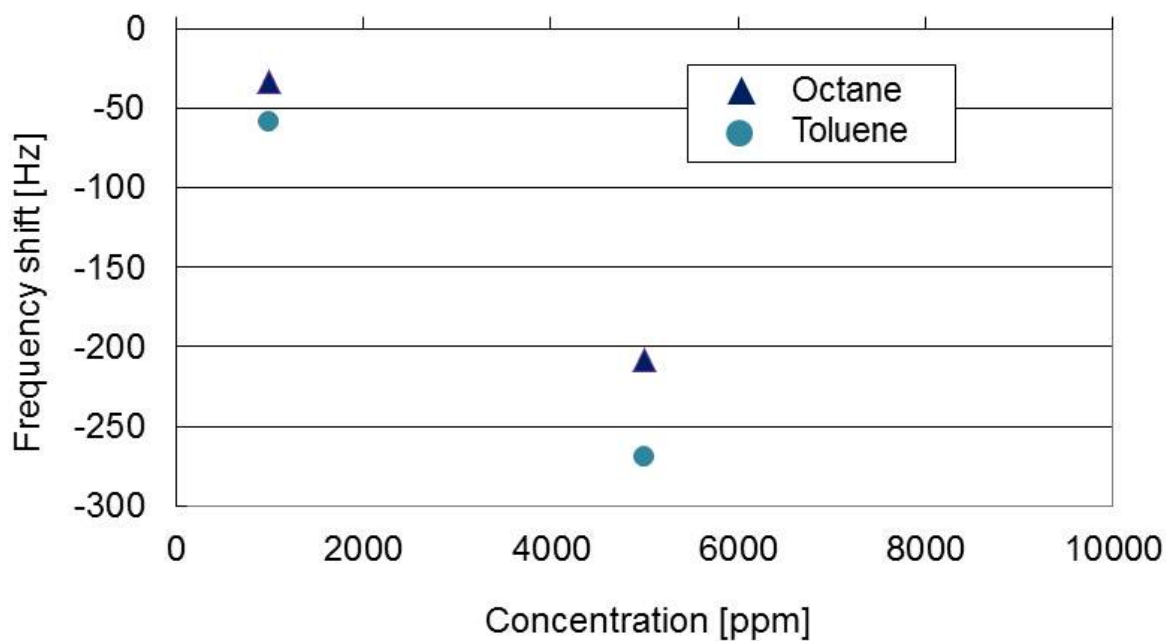


図 4-30 高感度 PBD-PC カンチレバーの共振周波数シフト量と VOC 濃度の関係

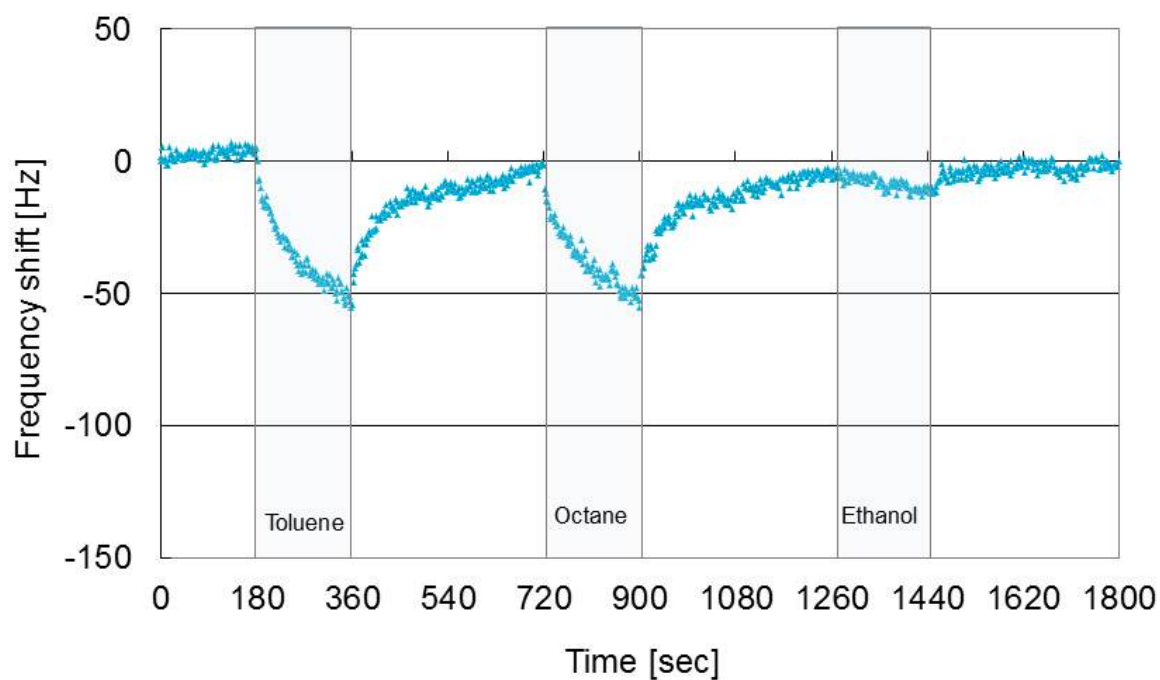


図 4-31 高感度 PC カンチレバーセンサの共振周波数シフト（濃度：5000ppm，流量：100sccm）

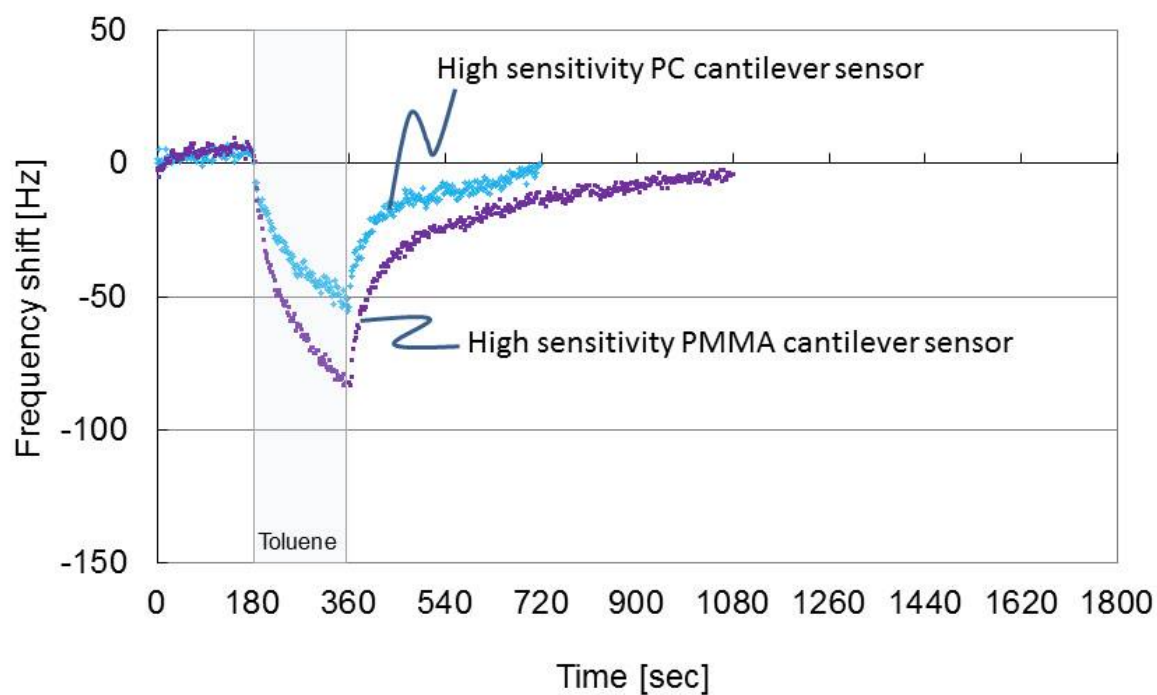


図 4-32 高感度 PMMA カンチレバーセンサと高感度 PC カンチレバーセンサの共振周波数シフト（濃度：5000ppm，流量：100sccm）

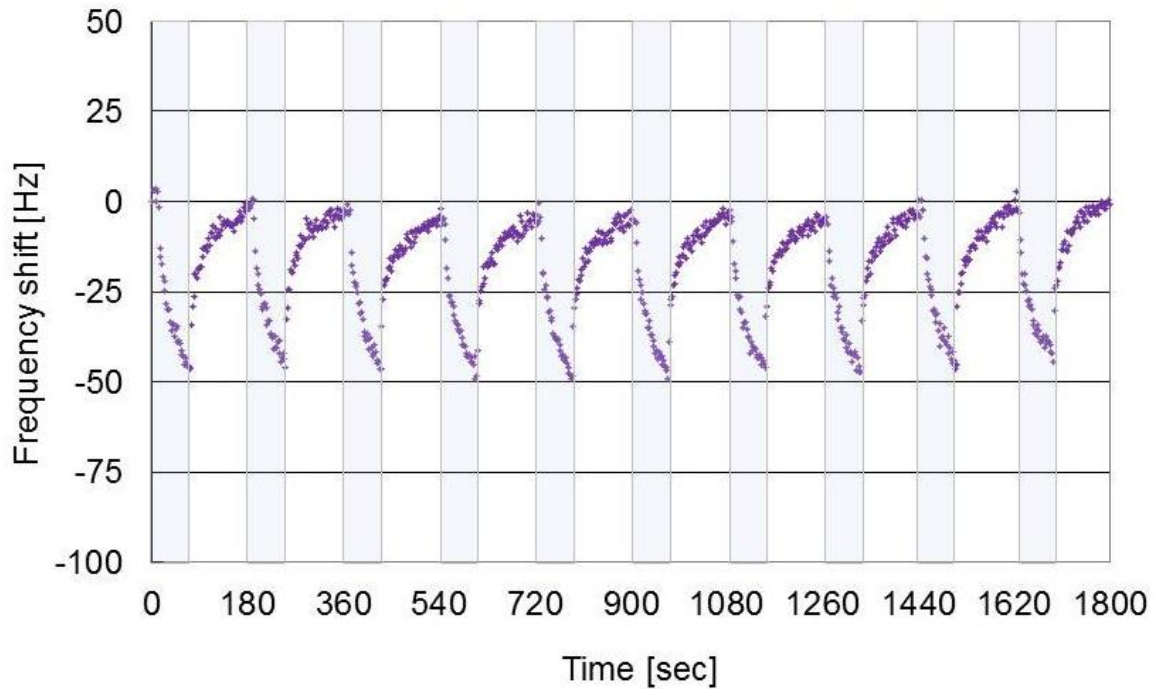


図 4-33 高感度 PMMA カンチレバーセンサの共振周波数シフト（濃度：5000ppm，流量：100sccm，暴露時間：60 秒，インターバル：120 秒）

#### 4.5.4 ポリマーカンチレバーセンサの VOC センシング感度の考察

4.5.3 より，高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは180秒，100sccmの流量で183ppm，215ppm，860ppm のトルエン，オクタン，エタノールを検出可能であることが明らかになった．180 秒，100sccm の流量という条件における最適な PBD の厚さを検証するとともに同条件でトルエン 50ppm（JSH の勧告値）を検出するポリマーカンチレバーセンサの考察を進める．

まず，PBD のトルエン吸着の状態を検証し，最適な PBD の厚さを検証した．4.5.3 より，高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの 180 秒におけるトルエンセンシング感度は 0.047Hz/ppm，高感度 PC カンチレバーセンサの 180 秒におけるトルエンセンシング感度は 0.009Hz/ppm であった．よって，180 秒，100sccm の流量という条件における 4.5μm の PBD のトルエンセンシング感度は 0.038Hz/ppm となる．

ここで，PBD に VOC が吸着する条件における共振式 VOC センサの VOC センシング感度  $S$ （Hz/ppm）を 2.4.2 で示した下記の式(4-4)により求める．

$$S = -\frac{1}{2} \frac{\kappa_n^2 T}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \frac{K_v M_v T_P}{0.0224 \times 10^6 \times \sigma} \quad (4-4)$$

式(4-3)の $\kappa_n$  は  $n$  次の振動モードの係数であり、カンチレバーの曲げモードの係数は $\kappa_1=1.875$ ,  $\kappa_2=4.694$ ,  $\kappa_3=7.855$ , and  $\kappa_4=10.996$  である。  $L$  と  $T$  はそれぞれカンチレバーの長さ、厚さである。 PC のヤング率  $E$  は 2.25 GPa, PC の密度 $\rho$ は  $1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とした[54]。  $K_v$  は分配係数,  $M_v$  (kg)は VOC の分子量,  $T_p$  (m)は感応膜の厚さである。  $K_v$  は感応膜を希釈 VOC 内で平衡状態にした時の気体中の体積濃度に対する感応膜中の体積濃度の比で定義される。 トルエンにおける PBD の  $K_v$  は 2200 である。  $0.0224 \text{ (m}^3\text{)}$  は理想気体体積でモル比率を  $1 \text{ m}^3$  の濃度に変換する係数である。 ここで、カンチレバーの面密度 $\sigma$  ( $\text{kg/m}^2$ )はカンチレバー材料の密度 $\rho$ とカンチレバー厚さ  $T$  の積であるため、トルエンセンシング感度  $S$  はポリマーカンチレバーの長さ  $L$  と PBD の厚さの  $T_p$  の関数で表される。

PBD の厚さ  $2.5\mu\text{m}$  と  $4.5\mu\text{m}$  における PC カンチレバー長さ、トルエンセンシング感度 ( $\text{Hz/ppm}$ ) の関係の理論値を図 4-34 に示す。 図 4-34 には 180 秒、流量  $100\text{sccm}$  という条件において測定された  $4.5\mu\text{m}$  の PBD のトルエンセンシング感度の測定値  $0.038\text{Hz/ppm}$  を合わせてプロットしている。 180 秒、流量  $100\text{sccm}$  という条件の下では厚さ  $4.5\mu\text{m}$  の PBD の全てではなく、厚さ  $2.5\mu\text{m}$  程度の PBD にトルエンが反応していると考えられる。 よって、180 秒、 $100\text{sccm}$  でのトルエンセンシング性能を考えると  $2.5\mu\text{m}$  程度の PBD 厚さが最適であると考えられる。

次に、180 秒、 $100\text{sccm}$  の流量という条件でトルエン  $50\text{ppm}$  (JSOH の勧告値)を検出する PC カンチレバーセンサの寸法を検証した。 4.4.2 では厚さ  $100\mu\text{m}$  の PC カンチレバーに厚さ  $4.5\mu\text{m}$  の PBD を成膜しても 4 次の曲げ振動モードの共振周波数と  $Q$  値の劣化は確認されていない。 厚さ  $2.5\mu\text{m}$  の PBD の場合、PC カンチレバー厚さが約  $50\mu\text{m}$  であれば特性の劣化はないと考えられる。 そこで、厚さが約  $50\mu\text{m}$  の PC カンチレバーの 4 次振動モードで 100 以上の  $Q$  値を達成する寸法を下記の式(4-5)により導出した[53]。

$$Q_{\text{support}}=100 \leq \alpha_n \left( \frac{L}{T} \right)^3 \quad (4-5)$$

式(4-5)の  $L$ ,  $T$  はそれぞれカンチレバーの長さ、厚さである。  $\alpha$  はカンチレバーにおける損失の  $n$  次の振動モードの係数であり  $\alpha_1=2.08$ ,  $\alpha_2=0.173$ ,  $\alpha_3=0.064$  and  $\alpha_4=0.033$  で表される。 厚さ  $50\mu\text{m}$  のカンチレバーの 4 次振動モードにおいては、長さが  $750\mu\text{m}$  以上のカンチレバーであれば 100 以上の  $Q$  値が得られることが分かる。 厚さ  $50\mu\text{m}$ 、長さ  $750\mu\text{m}$  の PC カンチレバー上面に  $2.5\mu\text{m}$  の PBD を成膜した場合のトルエンセンシング感度を式(4-5)により算出すると  $0.18\text{Hz/ppm}$  となる。 4.5.3 に示す高感度 PBD-PC カンチレバーセンサの標準偏差 $\sigma$ の  $2.6\text{Hz}$  を用い、センサの精度を 90% ( $\pm 1.645\sigma$ ) と設定すると[59],  $2.5\mu\text{m}$  の PBD を成膜した厚さ  $50\mu\text{m}$ 、長さ  $750\mu\text{m}$  の PC カンチレバーが検出可能なトルエン濃度は  $48\text{ppm}$  と考えられる。 以上より、 $2.5\mu\text{m}$  の PBD を成膜した厚さ  $50\mu\text{m}$ 、長さ  $750\mu\text{m}$  の PC カンチレバーの 4 次の曲

げ振動モードを用いれば、180 秒、100sccm で許容濃度 50ppm(JSOH の勧告値)以下のトルエンを検出可能なセンサと成り得ることが明らかになった。

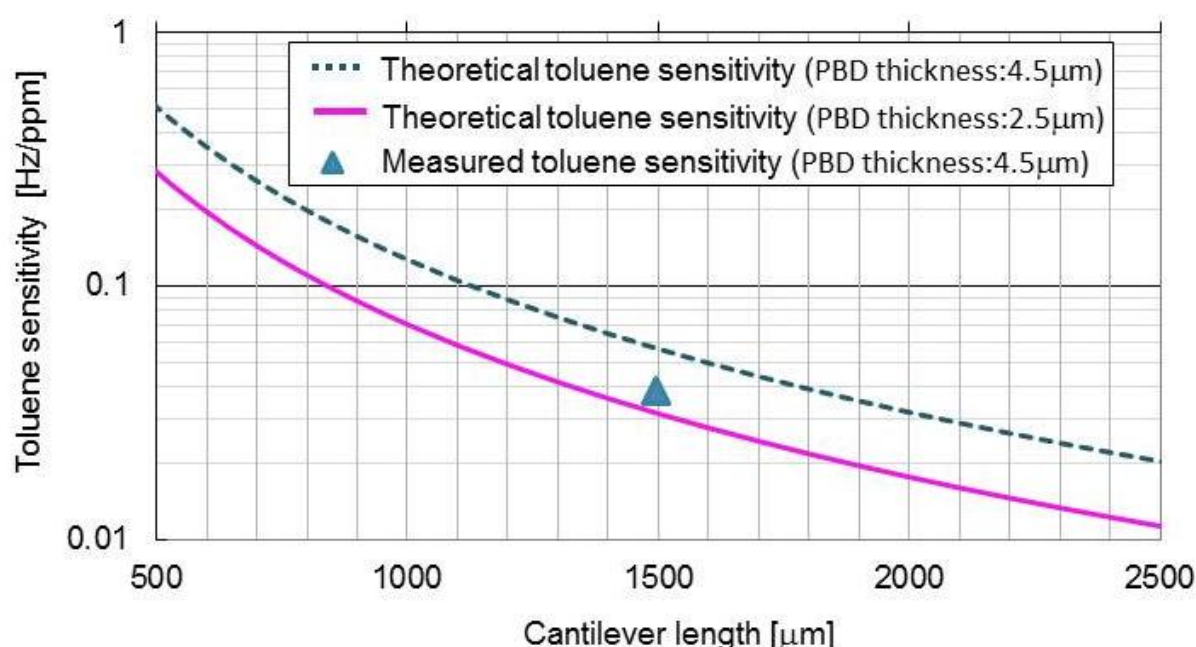


図 4-34 PC カンチレバー長さとトルエンセンシング感度の関係（理論値）と 180 秒，流量 100sccm という条件において測定された厚さ 4.5μm の PBD のトルエンセンシング感度（測定値）

#### 4.5.5 感応膜レスポリマーカンチレバーセンサの考察

4.5.3 より，高感度 PC カンチレバーセンサと高感度 PMMA カンチレバーセンサは，振動子としての PC 材料，PMMA 材料そのものが VOC を吸着し，感応膜を別途必要としない感応膜レス共振式 VOC センサであることが明らかになった．感応膜を別途設ける必要がないセンサは，より低環境負荷なプロセスで作製可能であるという強みを有する．そこで，高感度 PC カンチレバーセンサのトルエンセンシング性能を軸に感応膜レスポリマーカンチレバーセンサの工場の環境モニタリングへの適用可能性を考察する．

まず，高感度 PC カンチレバーセンサにおいて 180 秒，100sccm の流量という条件の下でトルエンの許容濃度（200ppm，OSHA-PEL）を検出するセンサについて考察する．高感度 PC カンチレバーセンサの 180 秒でのトルエンセンシング感度は 0.009 Hz/ppm，検出可能なトルエン濃度は 633ppm である．180 秒，100sccm の流量という条件の下で 200ppm のトルエンを検出するためには，約 3 倍の高感度化が求められる．



単位時間により多くのトルエンを吸着するためには PC カンチレバーの表面積を増やすことが有効であると考えられる。共振式センサにおける検出質量 $\Delta m$  は共振周波数シフト $\Delta f_r$ により定義され、下記の式(4-6)で表される[60]。

$$\Delta m = -\Delta f_r \frac{2m}{f_r} \quad (4-6)$$

式(4-6)の $f_r$  と  $m$  はそれぞれ高感度 PC カンチレバーの共振周波数と質量である。4.4.2 より高感度 PC カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数 294kHz である。また、表 4.2 に示す高感度 PC カンチレバーの寸法より、PC カンチレバーの質量は  $5.40 \times 10^{-8}$  kg である。PC の密度は  $1.2 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> とした[54]。高感度 PC カンチレバーセンサは 180 秒, 100sccm の流量という条件の下で  $1.73 \times 10^{-8}$  g のトルエンを吸着している。3.6.2 より、センサ原理検証用の長さ 2494 $\mu$ m, 幅 503 $\mu$ m, 厚さ 265 $\mu$ m, PC カンチレバーは 180 秒の 5000ppm, 100sccm のトルエン暴露により高感度 PC カンチレバーの 7.5 倍の  $1.3 \times 10^{-7}$  g のトルエンを吸着していると推定される。つまり、高感度 PC カンチレバーセンサの PC に凹凸を作製するなどの加工を行い、表面積を増やすことで 180 秒, 100sccm という条件においてトルエン 200ppm を検出するセンサとなる可能性が高い。

次に、感応膜レスポリマーカンチレバーセンサを用いたトルエン、オクタン、エタノールセンシングについて考察する。4.5.3 より高感度 PC カンチレバーセンサの 180 秒, 流量 100sccm のトルエン、オクタン、エタノールセンシング感度はそれぞれ 0.009 Hz/ppm, 0.009 Hz/ppm and 0.002 Hz/ppm であった。トルエン、オクタン、エタノール分子量はそれぞれ 92, 114, 46 である。トルエンとオクタンのセンシング感度は分子量の関係には相関がある。また、トルエン、オクタンの許容濃度 (OSHA-PEL) はそれぞれ 200ppm, 300ppm と定められている。つまり、高感度 PC カンチレバーセンサの PC の表面積を増やすことで 180 秒, 100sccm という条件においてトルエン 200ppm を検出するセンサを作製すれば、オクタン 300ppm を検出するセンサとなると考えられる。一方、トルエンとエタノールの分子量の比は 2:1 であるのに対し、180 秒, 流量 100sccm の感度の比は 4.7:1 であり、PC がトルエンとエタノールを吸着する速度には差がある。しかし、トルエン、エタノールの許容濃度はそれぞれ 200ppm, 1000ppm である。したがって、高感度 PC カンチレバーセンサの PC の表面積を増やすことで 180 秒, 100sccm という条件においてトルエン 200ppm を検出するセンサを作製すれば、エタノール 1000ppm を検出するセンサとなる可能性が高い。

最後に、高感度 PC カンチレバーセンサと高感度 PMMA カンチレバーセンサのトルエンセンシング性能を比較する。高感度 PMMA カンチレバーセンサの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数 341kHz と表 4.2 に示す高感度 PMMA カンチレバーの寸法および PMMA の密度  $1.2 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [54]を用いて高感度 PMMA カンチレバーセンサの質量検出性能を式 (4-6) で算出する、高感度 PMMA カンチレバーセンサは 180 秒で  $2.63 \times 10^{-8}$  g のトルエンを吸着している。



高感度 PMMA カンチレバーセンサの単位時間あたりのトルエンの吸着量は高感度 PC カンチレバーセンサの 1.5 倍である。トルエンを吸着する性能において、PMMA は PC よりも優れていることが明らかになった。

以上の考察を通じて、感応膜レスポリマーカンチレバーセンサが工場の環境モニタリング用の共振式 VOC センサと成り得ることが明らかになった。

## 4.6 おわりに

本章では、ポリマーカンチレバーセンサの高感度化と高精度化に関わる研究を進めた。

はじめに、カンチレバーを小型することにより同一の振動モードにおける共振周波数と  $Q$  値が高くなることを示すことで、ポリマーカンチレバーの小型化によりセンサが高感度化、低検出限界化することを実験的に明らかにした。

次に、PC カンチレバーの温度特性を検証し、PC カンチレバーの 4 次の曲げ振動モードの共振周波数は温度に対して線形に近い負の相関関係を有しており、工場クリーンルームの作業環境温度の規格 19.4-25 °C において比較的簡単な温度補正手段により、高精度に温度補正が可能であることを明らかにした。

最後に、4.5 $\mu$ m の PBD を成膜した高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは 180 秒、流量 100 の条件でトルエン、オクタン、エタノールの許容濃度 (OSHA-PEL) を検出可能であることを明らかにした。

以上の検討を通じて、ポリマーカンチレバーセンサが環境モニタリング用の VOC センサと成り得ることを明らかにした。

さらに、振動子としての PC 材料、PMMA 材料そのものが VOC を吸着し、その反応がある程度可逆的であることを明らかにし、新たな VOC センシング原理を有する感応膜レスポリマーカンチレバーセンサによる環境モニタリングの可能性を示した。

---

## 第5章 結論

本研究では、ポリマーカンチレバーセンサ（ポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサ）が工場の消費電力の低減と作業員の安全の保証を両立するための VOC センサとして十分に実用的であることを示した。

第1章では、産業的な背景と過去の研究を概観し、本研究の目的を示した。

第2章では、低環境負荷なプロセスを実現する小型のポリマーカンチレバーの加工法を確立し、10kHz-1MHz の超音波帯域におけるポリマーカンチレバーの材料、寸法、振動モードと共振周波数、Q 値の関係を明らかにすることで、ポリマーカンチレバーを用いた工場の環境モニタリング用途の VOC センサが実現可能であることを明らかにした。

はじめに、製品化時の低コスト大量生産に適したホットエンボスを応用した加工と少量多種のプロトタイピングに適したレーザーによる加工の2種の手段によるポリマーカンチレバーの加工法を確立した。それぞれの加工法で長さ 500 $\mu$ m、幅 100 $\mu$ m、厚さ 10 $\mu$ m 程度の小型のポリマーカンチレバーを成形可能であることを明らかにした。次に、10kHz-1MHz の超音波帯域におけるポリマーカンチレバーの材料、寸法、振動モードと共振周波数、Q 値の関係を評価し、PMMA、PC カンチレバーの共振周波数、Q 値は振動モードが高くなるに従い高くなり、高次の振動モードにおいて 100 以上の Q 値が得られることを明らかにした。また、PMMA、PC カンチレバーの Q 値は材料の内部損失の影響を受け、高次の振動モード、つまり高い共振周波数における Q 値は構造のサポート部からの損失の影響が支配的になる可能性を示した。さらに、PVDF カンチレバーの Q 値は PVDF が有する圧電特性の影響を受け、振動による機械エネルギーとしての Q 値が一定値以上に高くない可能性があることを示した。

第3章では、振動子、振動検出部材、感応膜にポリマーを用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサ（ポリマーカンチレバーを用いた共振式 VOC センサ）の原理検証により、ポリマーカンチレバーセンサによる VOC センシングが可能であることを実験的に明らかにした。

はじめに、振動子に PC カンチレバー、振動検出部材に PVDF 圧電フィルム、感応膜に PBD を用いる構成としたポリマーカンチレバーセンサを開発した。次に、ポリマーカンチレバーセンサの特性を評価し、PVDF 圧電フィルムにより PC カンチレバーの高次の曲げ振動モードの共振ピークを検出可能であり、その出力電圧と利得は共振式 VOC センサとして発振回路に組み込み VOC をセンシングするために十分な値であることを確認した。また、ポリマーカンチレバーセンサは高次の振動モードにおいて 100 以上の Q 値が得られることを明らかにした。続いて、VOC 希釈フローシステム、温度制御チャンバー、発振回路、周波数カウン

---

タで構成される感度評価システムを構築し、ポリマーカンチレバーセンサを VOC に暴露した。その結果、濃度 5000ppm、流量 100sccm のトルエン暴露によりポリマーカンチレバーセンサの共振周波数が 50Hz ダウンシフトすることを確認した。

第 4 章では、ポリマーカンチレバーセンサの高感度化・高精度化により、ポリマーカンチレバーセンサが環境モニタリング用の VOC センサと成り得ることを示した。

はじめに、小型のポリマーカンチレバーを有する高感度 PC カンチレバーセンサ、高感度 PMMA カンチレバーセンサを作製し、共振周波数と Q 値を評価することにより、ポリマーカンチレバーの小型化によりセンサが高感度化、低検出限界化することを実験的に明らかにした。次に、PC カンチレバーの高次の曲げ振動モードの共振周波数は工場クリーンルームの作業環境温度において、温度に対して線形に近い負の相関関係を有していることを明らかにし、高精度な温度補正が可能であることを確認した。続いて、PBD を成膜した小型の PC カンチレバーを有する高感度 PBD-PC カンチレバーセンサを作製し、VOC に暴露した。その結果、高感度 PBD-PC カンチレバーセンサは流量 100sccm、180 秒という条件でトルエン、オクタン、エタノールの許容濃度（OSHA-PEL）を検出可能であることを明らかにした。最後に、高感度 PC カンチレバーセンサと高感度 PMMA カンチレバーセンサは、振動子としての PC 材料、PMMA 材料そのものが VOC を吸着することを明らかにし、感応膜を必要としない感応膜レスポリマーカンチレバーセンサであることを明らかにした。

以上の研究を通じて、低環境負荷なプロセスを実現するポリマーカンチレバーセンサが工場の消費電力の低減と作業員の安全の保証を両立するための環境モニタリングをターゲットとした VOC センサとして十分に実用的であることを示した。

さらに、本研究では、ポリマー材料の加工法の確立と振動特性の評価により、ポリマー構造体の設計において重要なデータを示した。また、ポリマー材料の特性を生かした感応膜レスポリマーカンチレバーセンサを開発し、共振式 VOC センサにおける新たな VOC センシング原理を示した。

## 今後の展望

ポリマーカンチレバーセンサの汎用性を高めるため、ポリマーカンチレバーセンサのトルエン、オクタン、エタノール以外の VOC 種に対する VOC センシング特性の評価が望まれる。また、ポリマーカンチレバーセンサの耐用年数を規定するため、長期振動によるポリマー物性の劣化および長期 VOC 暴露によるポリマー物性の劣化の研究が求められる。さらに、PMMA、PC、PVDF 以外のポリマー材料の振動特性、VOC 吸着特性を評価することにより、ポリマー材料の固有の特性を活かした新たなポリマーカンチレバーセンサが開発され、センサの用途がより拡大されることが考えられる。

---

## 参考文献

- [1] Axelsson, O., Hane, M. and Hogstedt, C., "A case-referent study on neuropsychiatric disorders among workers exposed to solvents" *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* Vol. 2, No. 1 (1976), pp.14-20.
- [2] Andersson, K., Bakke, J. V., Bjørseth, O., Bornehag, C.-G., Clausen, G., Hongslo, J. K., Kjellman, M., Kjærgaard, S., Levy, F., Mølhave, L., Skerfving, S. and Sundell, J., "TVOC and Health in Non-industrial Indoor Environments" *Indoor Air*, Volume 7, Issue 2 (1997), pp.78-91.
- [3] Domingo, J. L. and Nadal, M., "Domestic waste composting facilities: A review of human health risks", *Environment International*, Volume 35, Issue 2 (2009), pp.382-389.
- [4] 厚生労働省, 「室内空気質健康影響研究会報告書: ~シックハウス症候群に関する医学的知見の整理~」, 平成 16 年 2 月 7 日.
- [5] 建築基準法施行令第 20 条 7 (居室を有する建築物の建築材料についてのホルムアルデヒドに関する技術的基準), 平成 15 年 7 月 1 日施行.
- [6] Haley, T. J., "Evaluation of the Health Effects of Benzene Inhalation" *CLINICAL TOXICOLOGY*, Vol. 11, No. 5 (1977), pp.531-548.
- [7] Tanabe, Y., "A Tendency of the Air pollution Regulations for Volatile Organic Compounds" *表面技術*, Vol. 43, No. 4 (1992), pp.250-253.
- [8] Seto, H. and Saitoh, I., "Survey and Health Effects Caused by Chemicals in Indoor Air", *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P.H.*, 53 (2002), pp.179-190.
- [9] Onuki, A., Saitoh, I., Seto, H., Uehara, S. and Kamimura, H., "Volatile Organic Compounds Emitted from Paints and an Adhesive" *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. P.H.*, 55 (2004), pp.241-246.
- [10] 石井 健三, 「化学物質による健康障害の防止対策」, *日本印刷学会誌*, Vol. 50, No. 3 (2013), pp.272-279.
- [11] 環境基本法第 16 条 1 (有害大気汚染物質 (ベンゼン等) に係る環境基準), 平成 13 年 4 月 20 日改正.
- [12] 労働安全衛生法第六十五条の二第二項(作業環境評価基準), 平成 26 年 6 月 25 日改正.
- [13] 米国安全衛生局, "Chemical Sampling Information", <https://www.osha.gov/>.
- [14] 日本産業衛生学会日許容濃度委員会, 「許容濃度等の勧告 (2014)」, *産業衛生学雑誌* 56 (2014), pp.162-188.
- [15] 管理濃度等検討会, 「作業環境測定対象物質の管理濃度・許容濃度等一覧」, 平成 20 年 8 月 8 日.
- [16] 経済産業省, 「夏季の節電メニュー」, 平成 26 年 10 月.
- [17] 藤本淳, 秦智之, 伊藤寿浩, 「無線ユビキタスセンサを用いた電力モニタリング, 第一報: 社会実証実験とセンサの普及課題」, *Journal of Japan Society of Energy and Resources*, 32(3) (2011), pp.9-15.
- [18] 藤本淳, 三谷庸, 伊藤寿浩, 前田龍太郎, 「無線ユビキタスセンサを用いた電力モニタリング, 第二報: コンビニエンス・ストアへの応用」, *Journal of Japan Society of Energy and Resources*, 32(3) (2011), pp.16-23.
- [19] 日本作業環境測定協会, 「作業環境測定ガイドブック 5 有機溶剤関係」, 平成 25 年 6 月 27 日 第 4 版.
- [20] Lovelock, J. E., "A photoionization detector for gases and vapours.", *Nature* 188 (1960), 401.
- [21] Hori, H., Ishimatsu, S., Fueta, Y., Hinoue, M. and Ishida, T., "Sensing characteristics of a real-time monitor using photoionization detector on organic solvent vapors", *J UOEH*, 34 (4) (2012), pp.363-368.
- [22] Driscoll, J. N., "Evaluation of a new photoionization detector for organic compounds", *Journal of Chromatography A* Vol. 134, 1 (1977), pp.49-55.

- 
- [23] Hori, H., Ishimatsu, S., Fueta, Y., Hinoue, M. and Ishidao, T., "Characteristics of a Real Time Monitor Using the Interference Enhanced Reflection Method for Organic Vapors", *J UOEH*, 35 (4) (2013), pp.267–272.
- [24] Hsiao, V. K. S., Kirkey, W. D., Chen, F., Cartwright, A. N., Prasad, P. N. and Bunning, T. J., "Organic Solvent Vapor Detection Using Holographic Photopolymer Reflection Gratings", *Advanced Materials*, Vol. 17, 18 (2005), pp.2211–2214.
- [25] Yoshida, W., Yamamoto, H. and Ikebukuro, K., "An Optical Biosensing System Based on Interference-Enhanced Reflection with Aptameric Enzyme Subunits of Thrombin", *Analytical Letters*, Vol. 46, 2 (2013), pp.242-249.
- [26] Horrillo, M. C., Getino, J., Arés, L., Robia, J. I., Sayago, I. and Gutiérrez, F. J., "Measurements of VOCs with a Semiconductor Electronic Nose", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.145, 7 (1998), pp.2486-2489.
- [27] Zhu, B.L., Xie, C.S., Wangb, W.Y., Huang, K.J. and Hu, J.H., "Improvement in gas sensitivity of ZnO thick film to volatile organic compounds (VOCs) by adding TiO<sub>2</sub>", *Materials Letters*, Vol.58, 5 (2004), pp.624–629.
- [28] Wolfrum, E. J., Meglen, R. M., Peterson, D. and Sluiter, J., "Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.115, 1, 23 (2006), pp.322–329.
- [29] 河口 智博, 西村 隆雄, 瀬戸口 泰弘, 松浦 吉展, 中原 毅, 松村 年郎, 「パーソナル TVOC モニタの開発とその応用」, Vol.128 (2008), 4, pp.131-136.
- [30] Al-Hardan, N.H., Abdullah, M.J., Aziz, A. A., Ahmad, H., and Low, L.Y., "ZnO thin films for VOC sensing applications", *Vacuum*, Vol.85, 1, 23 (2010), pp.101–106.
- [31] 長松昭男, 「モード解析入門」 (1993), コロナ社.
- [32] Blom, F. R., Bouwstra, S., Elwenspoek, M. and Fluitman, J. K. J., Dependence of the quality factor of micromachined silicon beam resonators on pressure and geometry, *Journal of Vacuum Science & Technology*, B 10 (1992), pp.19-26.
- [33] Ikehara, T., Lu, J., Konno, M., Maeda, R. and Mihara, T., "A high quality-factor silicon cantilever for a low detection-limit resonant mass sensor operated in air", *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007), 2491–2494.
- [34] Lu, J., Ikehara, T., Zhang, Y., Mihara, T. and Maeda, R., Mechanical quality factor of micro cantilevers for mass sensing applications, In *Proceedings of SPIE Microelectronics, MEMS, and Nanotechnology* (2007), 68001Y.
- [35] Maute, M., Raible, S., Prins, F. E., Kern, D. P., Ulmer, H., Weimar, U. and Gopel, W., Detection of volatile organic compounds VOCs/ with polymer-coated cantilevers, *Sensors and Actuators B*, Vol.58 (1999), pp.505–511.
- [36] Langa, H.P., Ballera, M.K., Berger, R., Gerber, Ch., Gimzewski, J.K., Battiston, F.M., Fomaro, P., Ramseyer, J.P., Meyer, E., Giintherodt, H.J., "An artificial nose based on a micromechanical cantilever array" *Analytica Chimica Acta* 393 (1999) pp.59-65.
- [37] Mihara, T., Ikehara, T., Konno, M., Murakami, S., Maeda, R., Fukawa, T. and Kimura, M., Design, fabrication and evaluation of highly sensitive compact chemical sensor system employing a microcantilever array and a preconcentrator, *Sensors and Materials*, Vol.23, No.7 (2011), pp.397-417.
- [38] Mihara, T., Ikehara, T., Konno, S., Maeda, R., Kimura, M. and Fukawa, T., "Design and Fabrication of High-Sensitive Chemical Sensor System with Preconcentration and Analysis Functions Employing a Micro Cantilever", *The transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan. A publication of Sensors and Micromachines Society* 130(7) (2010), pp 275-281.
- [39] Ikehara, T., M., Murakami, S., Konno, M., Fukawa, T, R., Kimura and Mihara, T, "Frequency-drift compensation of a cantilever sensor using on-chip thermometer", 電気学会研

- 
- 究会資料. CHS, ケミカルセンサ研究会 2010(1) (2010), pp 57-62.
- [40] Spitzer, D., Cottineau, T., Piazzon, N., Josset, S., Schnell, F., Pronkin, S. N., Savinova, E. R. and Keller, V., Bio-inspired nanostructured sensor for the detection of ultralow concentrations of explosives, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012), pp.5334–5338.
- [41] 新エネルギー・産業技術総合開発機構 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト／高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発分科会, 「事業原簿(公開) 本文[2] (V-1～V-104)」, 平成 24 年 1 月 3 日.
- [42] 新エネルギー・産業技術総合開発機構 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト／高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発分科会, 「事業原簿(公開) 本文[5] (V-318～V414)」, 平成 24 年 1 月 3 日.
- [43] Suter, M., Li, Y., Sotiriou, G. A., Teleki, A., Pratsinis S. E. and Hierold, C., Low-cost fabrication of PMMA and PMMA based magnetic composite cantilevers, In *Proceedings of IEEE Transducers'11* (2011), pp.398-401.
- [44] Amaya, S., Dao, D. V. and Sugiyama, S., Novel fabrication process for a monolithic PMMA torsion mirror and vertical comb actuator, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol.21 (2011), 065032.
- [45] Mouaziz, S., Boero, G., Popovic, R. S. and Brugger, J., Polymer-based cantilevers with integrated electrodes, *Journal of microelectromechanical systems*, Vol.15, No.4 (2006), pp.890-895.
- [46] Calleja, M., Tamayo, J., Johansson, A., Rasmussen, P., Lechuga, L. and Boisen, A., Polymeric cantilever arrays for biosensing applications, *Sensor Letters*, Vol.1 (2003), pp.1–5.
- [47] Takamatsu, S., Kobayashi, T., Imai, T. and Itoh, T., "All polymer piezoelectric film for the application to low resonance frequency energy harvester", *Procedia Engineering EurosensorsXXV*, Vol.25 (2011), pp203–206.
- [48] Lee, T., "Resonant ultrasound spectroscopy for measurement of mechanical damping: Comparison with broadband viscoelastic spectroscopy", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 71, 7 (2000), pp.2855-2861.
- [49] Asdrubali, F. and Pispola, G., "Properties of transparent sound-absorbing panels for use in noise barriers", *J. Acoust. Soc. Am.*, 121, Vol.1 ( 2007), pp.214-221.
- [50] Capodagli, J., "Isothermal viscoelastic properties of PMMA and LDPE over 11 decades of frequency and time: a test of time–temperature superposition", *Springer Rheol Acta*, 47 (2008), pp.777–786.
- [51] Baik, K., Jiang, J. and Leighton, T. G., "Acoustic attenuation, phase and group velocities in liquid-filled pipes: Theory, experiment, and examples of water and mercury", *J. Acoust. Soc. Am.*, 128, Vol.5 ( 2010), pp.2610-2624.
- [52] Lochon, F., Dufour, I., Rebière, D., Sampath, U., Heinrich, S. M. and Josse, F., Effect of viscoelasticity on quality factor of microcantilever chemical sensors: Optimal coating thickness for minimum limit of detection, In *Proceedings of IEEE Sensors* (2005), pp.265–268.
- [53] Hao, Z., Erbil, A. and Ayazi, F., "An analytical model for support loss in micromachined beam resonators with in-plane flexural vibrations", *Sensors and Actuators A*, 109 (2003), pp.156–164.
- [54] 日本塑性加工学会, 「プラスチック成形加工データブック-第 2 版」 (2002), 日刊工業新聞社.
- [55] Amaya, S., Dao, D. V. and Sugiyama, S., "Development of Fabrication Process for Large-Displacement Polymer MEMS with Stacked Movable Structure Based on Hot Embossing and Polishing", *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol.14 (2011), pp.507-512.
- [56] Lu, J., Ikehara, T., Zhang, Y., Maeda, R. and Mihara, T., Energy dissipation mechanisms in lead zirconate titanate thin film transduced micro cantilevers, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.45 (2006), pp.8795-8800.
- [57] Yasumura, K. Y., Stowe, T. D., Chow, E. M., Pfafman, T., Kenny, T. W., Stipe, B. C. and Rugar, D., "Quality Factors in Micron- and Submicron-Thick Cantilevers," *Journal of*

- 
- microelectromechanical systems, vol.9, 1 (2000), pp.117-125.
- [58] 東京センサ株式会社, 「代表的な圧電材料の特性比較」, <http://www.t-sensor.co.jp>
- [59] 上本道久, 「検出限界と定量下限の考え方」, ふんせき, 5 (2010), pp.216-221.
- [60] Lu, J., Ikehara, T., Zhang, Y., Mihara, T., Itoh, T. and Maeda, R., High quality factor silicon cantilever driven by PZT actuator for resonant based mass detection, In Proceedings of DTIP of MEMS/MOEMS (2008), pp.60-65.



---

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり，多大なるご助言とご指導，ご鞭撻を賜りました

東京農工大学 教授 安藤泰久 先生

に，心より感謝いたしますと共に，お礼申し上げます．

本論文の副査をご担当くださいました

東京農工大学 教授 梅田倫弘 先生

東京農工大学 教授 笹原弘之 先生

東京農工大学 准教授 岩見健太郎 先生

東京農工大学 准教授 許允禎 先生

に，心より感謝いたします．

研究を通じて大変心強いお力添えをいただきました

信州大学 繊維学部 木村研究室の皆様

立命館大学 理工学部 杉山研究室の皆様

産業技術総合研究所 集積マイクロシステム研究センターの皆様

オリンパス株式会社 医療技術開発第一本部の皆様

に，厚くお礼申し上げます．

なお，本研究はグリーンセンサ・ネットワークシステム技術開発プロジェクトの援助により行いました．併せて敬意を表します．

以上