

水晶振動子上でのローダミン系LB膜の挙動

Behavior of Piezoelectric Quartz Crystal coated with Rhodamine B Langmuir-Blodgett Films

夏川 一輝* 櫻井 芳昭*

Kazuki Natsukawa Yoshiaki Sakurai

藤島 征雄** 歳本 暢浩*

Yukio Fujisima Nobuhiro Kuramoto

A quartz oscillator(QO) is usually affected by adsorbed mass(Mef) and electrostatic fields(Eef). The frequency shift of QO coated with Rhodamine B Langmuir-Blodgett(R-LB)films suggested that dehydration from the R-LB films depends on retention time in water and surface characters of outer layer of the films. It was found that the frequency shift is well proportional to the concentration of triethyl amine, but not proportional to that of triethanol amine, when QO is coated with the films,the surface of which is hydrophobic. Since these behaviors agreed with the dependence of specific conductivity on the concentration of the amines in solution, it was recognized that the frequency shift of QO with hydrophobic surface is strongly influenced by Eef(specific conductivity of organic electrolyte) rather than Mef(specific gravity or viscosity).

1. 緒言

有機材料の使用形態が近年大きく変化しつつある。従来のバルクの物性に重きが置かれた時代から、材料を構成する分子の配列を制御することによりもたらされる物性、あるいは材料の極表面、界面のみによりもたらされる物性が注目を浴びる時代になって来た。

バルクを構造材として利用し、その表面に極性基を集め親水性を付与し接着性の向上を計る、あるいは疎水性にして親油性の物質のみを透過させる選択的過膜とする、環境変化による表面構造の制御によって薬剤のリリースコントロール(徐放性機能)を行う、光により電子を放出する化合物に方向性を持たせ光電変換膜とするといった表面層、界面あるいは有機極薄膜構造の制御の検討が積極的になされている。

有機薄膜の作成については多くの方法があり、乾式法では真空蒸着法、プラズマ重合法、CVD法等、湿式法で

はキャスト法、電解重合法、LB膜法等がある。このような多くの製膜法と、有機分子の多様性とが相まって種々の機能(センサー、エネルギー変換、メモリー等)が期待でき、一部は実用化されている。

一方、このようにして作成した有機超薄膜の評価あるいは応用として、水晶振動子が検討されている。水晶振動子はその発振周波数の安定性の高さから、パーソナルコンピュータ、無線機、身近なものでは時計の時を刻む素子として利用されている。水晶結晶からの水晶振動子の切り出しかたにはいろいろあるが、環境の温度の影響を受けにくいカット方法として、ATカットがある。今回の実験に用いた水晶振動子もATカットのものである。水晶振動子は環境の変化によりその周波数を変えるが、今回は電極重量変化によりもたらされる周波数変動(QCM法)、あるいは、浮遊静電容量、溶液電気伝導度といった電気的環境変化による周波数変動に注目した。

G.Sauerbreyは電極重量の増加と発振周波数の減少の関係について次式を提案している¹⁾。

$$\Delta F = -2 \cdot 3 \times 10^6 F^2 (\Delta W / S) \quad \dots (1)$$

ΔF : 周波数減少量 (Hz)

* 材料技術部 有機材料研究室

** 材料技術部 電子デバイス研究室

- F : 基本発振周波数 (MHz)
- ΔW : 重量増加 (ng)
- S : 電極面積 (cm²)

この式によれば、基本周波数が10MHzの水晶振動子の直径5mmの電極上に均一に物質が付着したとすると

$$\Delta F = -1.17 \times 10^9 \Delta W \dots\dots\dots (2)$$

したがって1ngの物質の付着によって周波数が1.17Hzシフト(低下)することを意味している。

水晶振動子は空気中では(1)式にしたがう安定な発振をするといわれているが、溶媒中では異常発振を起こし易く測定が不能となる場合が多い。野村らは、発振回路によっては水中でも発振する回路があることを見出し²⁾、水晶振動子を用いたセンサーの応用範囲を広げた。Mc Caffrey³⁾はステアリン酸カドミウム、岡畑⁴⁾は二分子膜を水晶振動子に載せ考察を加えており、森泉⁵⁾は水晶振動子の出力パターン情報をニューラルネットワークに結合して興味深い結果を得ている。

本研究では、水晶振動子の上にLB膜法により有機薄膜を形成させ、その累積過程における吸着重量と周波数シフトとの関係、ならびに有機薄膜コート水晶振動子の水溶液中での溶質への応答について検討した。

2. 測定方法

LB膜の作成は、協和界面化学製(HBM-A4型)LB膜作成装置を用い、図1に示す長鎖を持ったローダミン

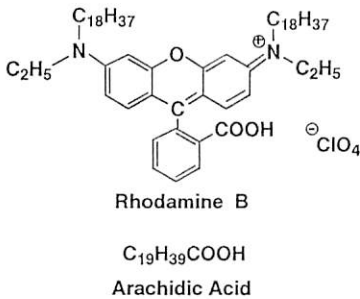


図1 LB膜の基質
Substrates of LB film

B系色素をLB膜基質とし、文献⁶⁾にしたがって合成した。色素はカラムクロマトグラフィーで2回精製した。マトリックス分子としてのアラキジン酸は市販品特級をそのまま用いた。ローダミンB系色素のLB膜の製膜条件として、pH6.3、温度13±0.5℃、表面圧35mN/m、下降速度1.0cm/min、上昇速度0.5cm/min、ローダミンB系色素(2mM):アラキジン酸(4mM)=1:2(150μl)を採用した。水晶振動子の周波数は日置製ユニバーサルカウンター(3601)で計測し、GP-IB経由でパーソナルコンピュータ(PC286LS)にデータを入力して処理をし

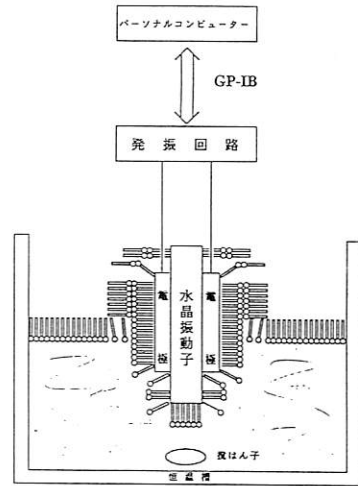


図2 周波数測定の大略図

Frequency measurement system used

た。測定の大略図を図2に示す。水晶振動子の静電容量、抵抗はヒュレッドパッカー製(HP4284A)LCRメータを用い、回路をアルミニウムで電磁シールドした中に置いて測定した。溶液の比伝導度の測定には、横河ヒュレッドパッカー製(4255A)ユニバーサルブリッジを使用した。実験に用いた水晶発振回路(A~D)は日本電波工業⁷⁾の資料を参考にして作成した。その回路を図3に示す。この4種類に加えて、12.8000MHzの温度補償型高精度発振器(TCO703A)の発振回路だけを取り出しE回路とした。

3. 結果と考察

(1) 水晶振動子の溶媒中での挙動

5種類の発振回路に基本周波数2~15MHzの水晶振動子を取り付け、水、メチルアルコール、n-ヘキサン溶媒中で発振挙動を調べ表1~3の結果を得た。いずれの溶媒でも発振しなかったE回路を除き、その他の回路は水、メチルアルコール、n-ヘキサンの順に発振可能な周波数範囲が広がることがわかる。なかでも、特にD回路が安定な発振を行うことが認められたため、以後の測定ではすべてD回路を用いてデータを得た。ここで得られた結果は、溶媒中の発振挙動が比伝導度、比重の増減に依存して変化したという報告⁸⁾と、良好な一致を示しており、水晶振動子が特定の回路、特定の基本発振周波数のみならず、より広範囲な回路、基本発振周波数で発振することを示している。基本発振周波数のシフトと溶媒との関係を図4に示す。比伝導度、比重の大きな溶媒ほどシフト幅が大きいことがわかるが、周波数シフトがあまり大きくなると、発振回路の許容値を越えてしまい、発振が起きなくなったり、異常発振を起こしたりする挙動が認められた。

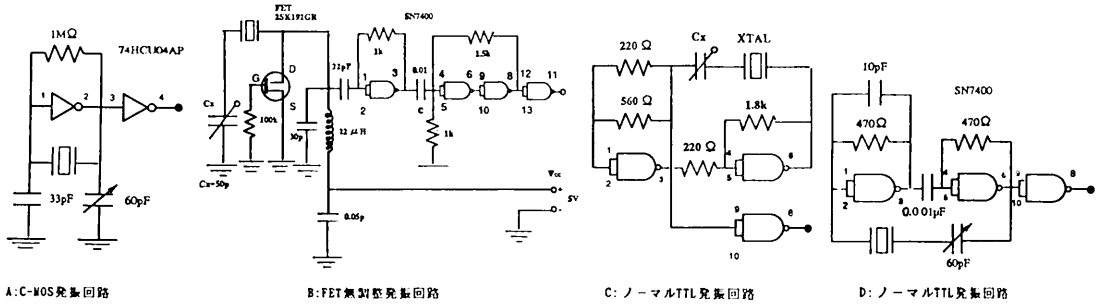


図3 作成した発振回路
Oscillator circuits assembled

表1 水中での発振周波数 (MHz)
測定温度25℃
Frequency in H₂O
Temp.25℃

		回 路			
		A	B	C	D
基本 発振 周波 数	2.19	—	—	—	—
	8.00	—	—	—	7.79
	9.05	—	—	—	9.04
	9.50	—	—	—	9.49
	10.24	—	—	—	10.23
	12.80	—	—	12.79	12.78
	14.31	—	—	14.30	14.26
	15.55	—	—	15.53	—

表2 メチルアルコールでの発振周波数 (MHz)
測定温度25℃
Frequency in CH₃OH
Temp.25℃

		回 路			
		A	B	C	D
基本 発振 周波 数	2.19	—	—	—	—
	8.00	—	—	—	8.00
	9.05	—	—	9.05	9.05
	9.50	—	—	—	9.50
	10.24	—	—	10.23	10.24
	12.80	—	—	12.79	12.79
	14.31	—	—	14.30	14.31
	15.55	—	—	15.53	15.54

表3 n-ヘキサン中での発振周波数 (MHz)
測定温度25℃
Frequency in n-Hexane
Temp.25℃

		回 路			
		A	B	C	D
基本 発振 周波 数	2.19	—	—	—	—
	8.00	8.00	8.00	7.99	7.99
	9.05	—	9.05	9.05	9.05
	9.50	9.50	9.50	9.50	9.49
	10.24	10.24	10.24	10.23	10.23
	12.80	—	—	12.79	12.79
	14.31	14.31	—	14.30	14.30
	15.55	—	—	15.54	—

表4 密度と比電導度

Density and Specific conductivity

	H ₂ O	CH ₃ OH	n-Hexane
密度 (25℃)	0.9982	0.7928	0.6595
比電導度 (20℃)	5×10^{-6}	2×10^{-10}	$< 10^{-12}$

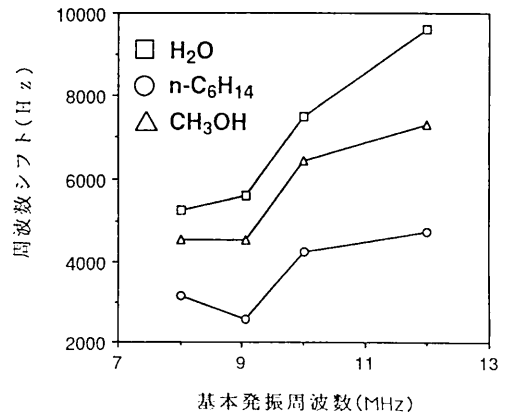


図4 周波数シフトの溶媒依存性
Dependence of frequency shift on solvents

(2) LB膜作成時の周波数シフト

LB膜の作成においては、ガラス、金属、結晶等を用いその表面に膜を累積するが、これら基板の替わりにそこに水晶振動子をセットし、図2の配置によりリアルタイムに周波数変化を追った。

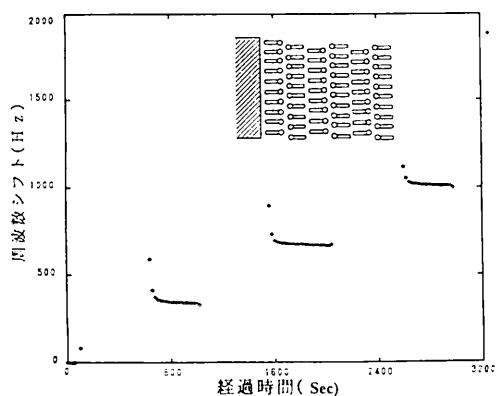


図5 最外層が疎水性となる累積
Accumulation resulted in hydrophobic films

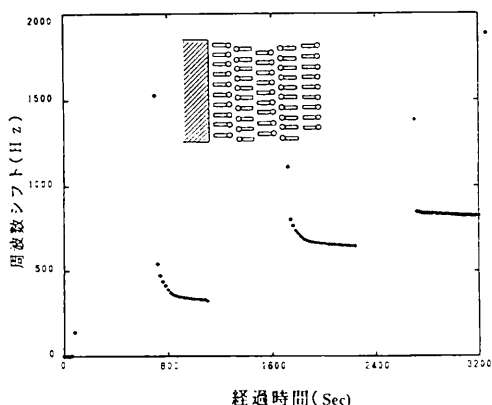


図6 最外層が親水性となる累積
Accumulation resulted in hydrophilic films

2種類のLB膜作成方法を採用し、その結果を図5、6に示す。まず、図5の膜作成過程における周波数シフトでは、水晶振動子の一回の上下動によって等間隔に周波数減少することがわかる。水晶振動子の表面は疎水性であることを考えると、この挙動は、下降時に展開剤(LB膜の基質)の疎水基が水晶振動子の表面に吸着し、水中では親水基が振動子の表面から離れて存在して一層累積し、振動子の上昇時にもう一層親水基同士が隣接する、いわゆるY膜を形成して累積し、最表面には疎水基が出ている状態が予想される。

この等間隔のシフト幅(168Hz水晶振動子の電極面積(0.16cm²),基本振動数(9.826920MHz)を(1)式に代入して計算すると、水晶振動子の片面に58ngが付着していることになる。用いたアラキジン酸の分子断面積を20Å²,ローダミンB系色素のそれを40Å²あるいは50Å²とし、電極面積上に単分子層積ったと仮定した場合、それぞれ54ng, 48ngとなり周波数から計算した値と近い値が得られた。周波数シフトには、このように表面に付着した物質の質量効果(Mef)だけでなく、水晶振動子の浮遊

静電容量の効果(Eef)も寄与すると考えられるが、空气中においてはMefの寄与が大きく効くために、良い一致が見られたものと考えられる。これについては、後で電気測定とのデータと合わせて考察する。

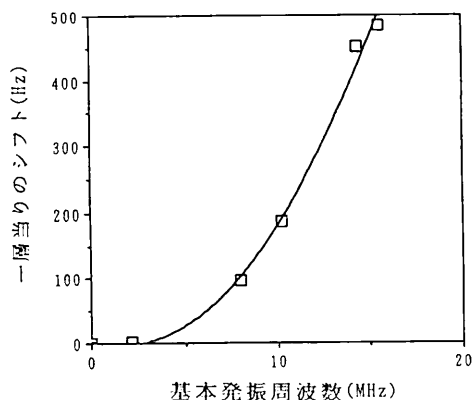


図7 周波数シフト/層の基本発振周波数依存性
Dependence of frequency shift/layer on parent frequency

また、基本発振周波数の異なる水晶振動子を使って累積した場合の、一層あたりの周波数シフトをプロットしてみると(図7)、基本周波数の増加に対してシフト幅も大きく増加して、(1)式から予想される2次の形をとっている。このことは、安定な高周波の管理が出来るならば基本周波数を300MHzにあげることで、ピコグラムオーダーの重量測定が可能となることを示している。

図5の累積方法では、最外表面は疎水性になるが、これと逆に表面を親水性にするために次のように操作を行い、そのときの周波数シフトを測定した。すなわち下降-上昇を2回繰り返した後、下降させた水晶振動子が展開槽の水面下にある時、水面上のLB膜を除去して表面圧が0mN/mになったことを確かめて引き上げる。この操作で得られたデータを図6に示す。ここでは、3回水晶振動子の上下動を繰り返しており、1回目、2回目の上下動でのシフト幅と3回目のシフト幅が2:1となっている。これは下降時のみ累積し上昇時には累積していないことを示すもので、周波数シフトを観察することで、このように累積比率を重量の観点から解釈できる。累積比率を展開槽の面積の減少から計算する方法と比較して、実際に基板に載っている重量を計るため信頼性が高いといえる。

(3) LB膜作成時の水の脱離

LB膜作成には先に記述した製膜条件以外にも注意を払わなければならない点が多くあり、今回、QCM法によって見出した水の脱離挙動について報告する。その一つは水中での水晶振動子の保持時間に関するもので、水晶振

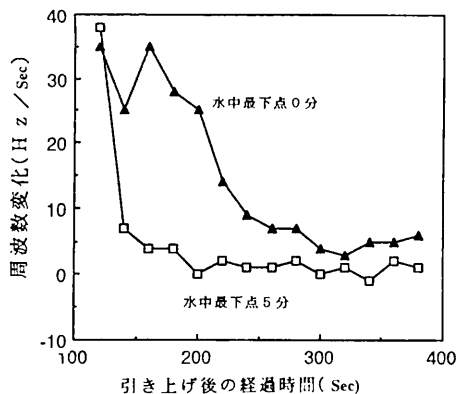


図8 水中保持時間と脱水挙動 (2回目)

Relationship between relation time in water and dehydration from films (second accumulation)

動子を水中で保持している時間によって水の脱離挙動に違いが認められた (図8)。水晶振動子を下降させて電極全体を展開槽に浸けた後すぐ上昇させた場合と、最下点で5分間保持して上昇させた場合を比較すると、水中から引き上げて一定の周波数になるまでの時間は、前者の方が後者よりも長くなる。後者では水中での保持時間の間に、新たに累積されたLB膜構成分子同士の安定な再配置が生じて、その疎水基間に存在していた水分子が累積層からはじき出されるが、前者ではそのような再配置の時間がなく、水面上に出てもそのような再配置が行われながら水が脱離していくため、時間が長くなるものと考えられる。この挙動は、安定なLB膜を作成するためには、水中での保持時間と引き上げ時の乾燥時間の関係に注意を払う必要があることを示唆している。

他の一つは、最外層が疎水基、親水基を形成するときの水の脱離の違いであるが、疎水基の場合の方が親水基の時よりも時間がかかるという結果が得られた。これは、内部の極性基間に含まれている水分子、あるいは引き上げ時に取り込まれる疎水鎖間の水分子が脱離するため、親水基が外部の場合は、すでに疎水鎖間の水分子は水中での保持時間の間に排除され、引き上げ時に吸着している水分子は、最表面に位置して脱離が容易なためと考えられる。

この測定で、QCM法は*IN-SITU*な測定法として有効であることがわかり、免疫測定法、薬剤の徐放性等を重量変化の観点から研究できる強力な手段になりうることを示している。

(4) 静電容量、抵抗値の周波数シフトへの影響

水晶振動子の等価回路には浮遊静電容量の項があり、これは外部環境の影響を受けて変化する。これが変化すると発振周波数が変わることになる。LB膜層が水晶の静電容量に及ぼす効果を調べるため、膜厚を変えたLB膜を

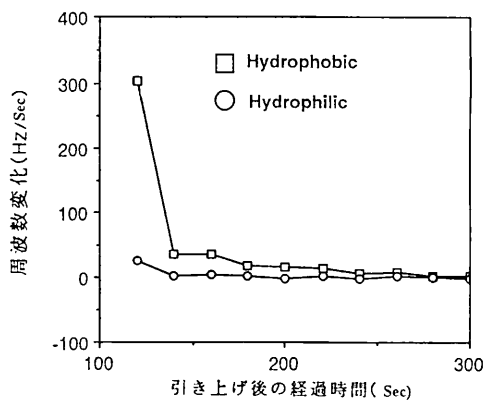


図9 表面状態と脱水挙動

Relationship between surface condition and dehydration from films

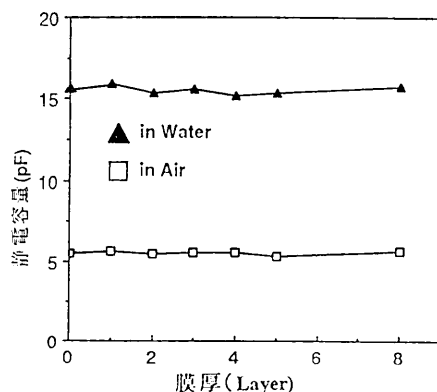


図10 累積膜厚と静電容量

Dependence of capacitance on number of films

作成し、空気中および水中で測定して図10の結果を得た。空気中でのデータはLB膜の有無、膜厚の違いによらず一定であった。この傾向は抵抗値についても同様であった。このような結果は空気中での周波数シフトをMefの観点から考えることが妥当であることを示している。

水中で測定された静電容量は、空気中でのLB膜の載っていない水晶振動子と比較して増加しているが、この場合も膜厚による違いは認められなかった。また、抵抗値の減少 (1/1000) も静電容量の挙動と同様で、これはセンサーとして用いた場合、感度が膜厚に依存しないことを意味している。この静電容量の増加、抵抗値の減少が、水中での大きな周波数シフト (表1, 図4) の理由と考えられる。このことは、溶媒中での周波数シフトについては、Mefに加えてEefの寄与がより大きいことを示している。したがって、多数の溶媒中で水晶振動子の静電容量、抵抗を測定して、その比伝導度、分子量、密度等と周波数シフトとの関係を明らかにすれば、溶液内の

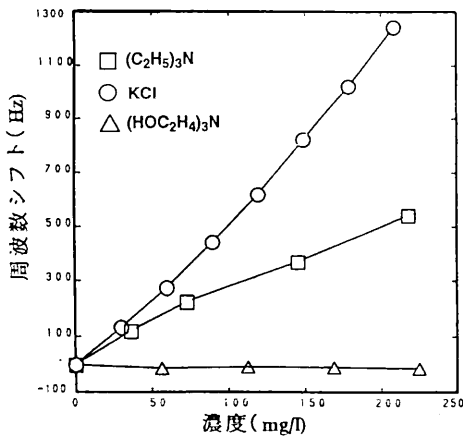


図11 周波数シフトの濃度依存性

Dependence of frequency shift on solute concentration

有機物電解質による解析の困難な周波数シフトの理由が明確になるであろう。

(5) 水晶振動子のアミン溶液への応答

ローダミンB系基質を8層累積し、最外層が疎水性のLB膜をコートした水晶振動子のセンサーとしての機能を調べるため、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、塩化カリウムの各溶液中で周波数シフトを測定し図11の結果を得た。トリエチルアミンおよび塩化カリウムでは濃度と周波数シフトに比例関係がみられたものの、トリエタノールアミンについては変化が認められなかった。この測定濃度範囲では密度に大きな違いはなく、塩化カリウムは溶液内で安定に存在し、またこれらのアミン類は構造から考えて、疎水性表面への吸着力に差があるとは考えにくい。そこで、この理由を検討するため溶液の比伝導度を測定したところ図12の結果が得られた。図11および12を比較すると、各溶質の濃度依存性は一致しており、したがって周波数シフトに大きな影響を及ぼすのは、最外層が疎水性で溶質が有機電解質の場合、溶液の比伝導度であることがわかった。また、後日報告するが、LB膜最外層の極性によって溶質に対する応答性が違うことも一部見出ししており、水晶振動子表面の修飾は、センサーとしての感度、選択性に大きく影響をおよぼし重要であるものと考えられる。

4. 結語

ローダミンB-LB膜の作成過程を水晶振動子の周波数シフトから検討し、LB膜からの水分子の脱離は、水中での保持時間あるいは最外表面の状態に大きく影響される

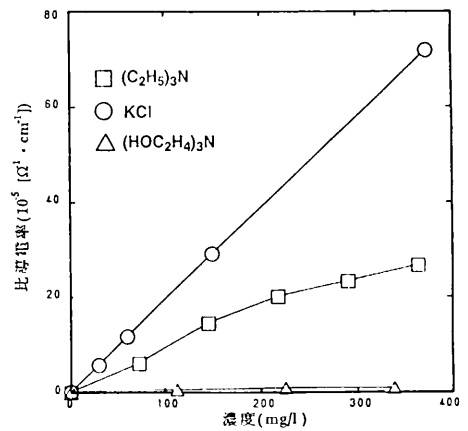


図12 溶液の比伝導度

Specific conductivity of solution

ことがわかった。水分子の脱離挙動はナノグラムオーダーの現象で、空气中でQCM法を用いて検証するのに適した対象であった。また、ローダミンB-LB膜でコートした水晶振動子の周波数シフトは、最外層が疎水性の場合、アミンの種類に依存するが、溶液内のアミン濃度と良好な比例関係を示した。このアミン類の応答性はその溶液の比伝導度と良い一致を示すことがわかった。

今後QCM法は、高周波の安定性、振動子の機械的強度、新しい表面修飾法、あるいは修飾物質等を組み込むことによって、よりマイクロオーダーの物理的現象だけでなく、化学的物質移動現象を取り扱える強力な測定器あるいはセンサーになるものと期待される。

参考文献

- 1) G. Z. Sauerbrey, Z. Phys., 155 (1959) 206
- 2) a : T. Nomura and M. Maruyama, Anal. Chim. Acta, 147 (1983) 365
b : 野村, ふんせき, (1989) 104
- 3) R. R. McCaffrey, S. Bruckenstein and P. N. Walpita, Langmuir, 2 (1986) 228
- 4) Y. Okahata and K. Arig, Thin Solid Films, 180 (1989) 51
- 5) T. Nakamoto and T. Moriizumi, Proc. Ultrason Symp, 1988 (1) (1988) 613
- 6) 米沢, 大野, 菅, 綿谷, 羽田, 日化誌, (1987) 116
- 7) 中島, 嶋崎, 日本電波工業技報No(6), p77 (1979)
- 8) T. Nomura and T. Nagamune, Anal. Chim. Acta, 155 (1983) 231