

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4936921号  
(P4936921)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl. F I  
G O 1 N 5/02 (2006.01) G O 1 N 5/02 A

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-19184 (P2007-19184)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成19年1月30日 (2007.1.30)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2008-185451 (P2008-185451A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成20年8月14日 (2008.8.14)	(74) 代理人	100082669
審査請求日	平成21年12月9日 (2009.12.9)		弁理士 福田 賢三
		(74) 代理人	100095337
			弁理士 福田 伸一
		(74) 代理人	100061642
			弁理士 福田 武通
		(72) 発明者	芝上 基成
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
			人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	土屋 俊二
			東京都町田市本町田1053-14 株式
			会社カズテクニカ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水晶振動子センサー装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液体あるいは気体に接触させて微量物質の検出に用いる水晶振動子センサーで、  
微量物質を付着させる水晶振動子と増幅デバイスとを具える発振回路と、

前記発振回路の発振周波数を計測する周波数カウンタと、

前記発振回路の発振強度あるいは上記の水晶振動子の電極に印加される電圧あるいは該電圧に比例した電圧を測定する手段と、

計測したデータを演算処理するデータ処理手段と、

処理されたデータを表示する手段を備え、

上記の水晶振動子の電極に印加される電圧あるいは該電圧に比例した電圧を測定する手段は、前記増幅デバイスの、発振入力電圧を計測する手段と、発振出力電圧を計測する手段とからなり、

1) 上記の計測した周波数、および、上記の発振強度あるいは増幅度を、2次元表示するか、

2) 上記の計測した周波数の変化分と、上記の発振強度あるいは増幅度の変化分との積あるいは商を時系列に従って表示するか、

3) 上記の計測した周波数、上記の発振強度あるいは増幅度、および、時間を、3次元表示するか、

4) 上記の計測した周波数、および、上記の入力電圧と出力電圧との比の時系列を、表示するか、

10

20

5) 上記の計測した周波数、および、上記の入力電圧と出力電圧との比または差を、求め、前記の発振周波数と前記の比または差とを、2次元表示するか、

6) 上記の計測した周波数についてその時系列の時間微分と、上記の入力電圧と出力電圧と、の比の時系列の時間微分との積を時系列に従って表示するか、

のいずれかを行なう表示手段を有する、ことを特徴とする水晶振動子センサー装置。

【請求項2】

上記の水晶振動子の電極の一方を上記の増幅デバイスの入力側に接続し、上記の水晶振動子の電極の他方を上記の増幅デバイスの出力側に接続することを特徴とする請求項1に記載の水晶振動子センサー装置。

【請求項3】

上記の増幅デバイスは、バイポーラトランジスタあるいは電界効果トランジスタで、入力電圧は、ベース電極あるいはゲート電極に接続された回路で測定し、出力電圧は、エミッタまたはコレクタ、あるいは、ソースまたはドレインに接続された回路で測定することを特徴とする請求項1に記載の水晶振動子センサー装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、高感度で微量物質の付着を検出することのできる水晶振動子センサーを用いた測定装置で、特に液体中で用いて、付着物の質的变化を検出することのできる水晶振動子センサー装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水晶振動子の表面や、それに付着して形成された電極表面に何らかの物質が付着すると、その質量の変化によって、水晶振動子の周波数特性が変化することは、すでによく知られている。この性質を利用して、極めて微量な物質の付着を検出し計測するセンサーが実現されており、これは水晶振動子センサー（以降、QCMセンサー）と呼ばれている。また、このQCMセンサーの表面に物質の付着特性に選択性のある膜を形成した特定の物質の検出や計測も行われている。以下では、QCMセンサーのセンサーヘッドを明示するためにQCM素子と称する。

【0003】

また、水晶振動子の周波数特性の変化の検出は、水晶発振器を用いて高周波発振を行い、その発振周波数をカウンタで計測することにより行われている。

【0004】

電極のみに物質が付着するものとするとき、AをQCMセンサーの電極面積、 $F_0$ を発振周波数、 $\Delta F$ を物質が付着したことによる周波数の変化値、 $\mu$ を水晶のせん断応力、 $p$ を水晶の比重、 $\Delta m$ をQCMセンサーの質量の変化量、と、するとき、その発信周波数の変化量  $\Delta F$  は、以下の関係にあることが知られている。

【0005】

【数1】

$$\Delta F = - \frac{2 \times F_0^2}{A \sqrt{\mu \times p}} \Delta m$$

【0006】

例えば、直径5mmで基本波の発振周波数が9MHzの場合は、約1.1ng/Hzとされている。また、数1において、発振周波数の2乗にしたがって、質量の変化に対する周波数の変化の係数が増大する。このため、できるだけ高い発信周波数とすることが望ましい。

【0007】

上記のようなQCM素子では、その固有周波数が測定され、その値は液体中あるいは気

10

20

30

40

50

体中の微量物質の検出に用いられる。微量物質の検出には、上記の固有周波数の他に、ＱＣＭ素子を共振回路に用いたときのＱ値があり、これを用いた検出器が、最近使用されるに至っている。

【 0 0 0 8 】

本発明は発振回路に関するＱ値の変化に関するものである。以下では電気的特性のＱ値について説明する。一般に、水晶振動子の電気的特性のＱ値については、インピーダンスアナライザを用いて決定される。

【 0 0 0 9 】

例えば、ＫＳＶインストラメント社のＱＣＭ-Z500では、インピーダンスアナライザが用いられている。また、特許文献1には、概略、「Ｑ値測定されるべき水晶振動子に、振幅が一定で周波数が時間的に変化するＬＯ信号を供給する発信回路と、水晶振動子を通る電流を電圧信号に変換する電流-電圧変換器と、この電圧-電流変換器からの出力信号から水晶振動子に供給されるＬＯ信号と同相の電圧成分を検出する周波数変換回路と、この周波数変換回路の出力信号から低周波信号成分を取出すローパスフィルタとを具備し、水晶振動子を周波数掃引して共振周波数における最大コンダクタンスを検出する」、水晶振動子のＱ値測定装置が開示されている。また、Ｑ-Sense社のＱＣＭ-D300では、水晶振動子の振動電流の減衰時間を測定することで、微量物質の検出を行っている。

【 0 0 1 0 】

【特許文献1】特開平6-18577号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明は、周波数測定にも使える回路を用いて、ＱＣＭ素子のＱ値の変化に依存するデータとして、発振強度や、水晶振動子の電極に印加される電圧を測定できるようにすることで、Ｑ値の変化を検出し、また、同一のＱＣＭセンサーで周波数測定とＱ値に依存するデータの測定を同時に行う際に、これらの測定を適宜切り替えて或いは同時に測定してデータ処理を施すことにより、微量物質の検出能力を改善するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明の水晶振動子センサー装置は、液体あるいは気体に接触させて微量物質の検出に用いる水晶振動子センサーで、

微量物質を付着させる水晶振動子と増幅デバイスとを具備する発振回路と、

前記発振回路の発振周波数を計測する周波数カウンタと、

前記発振回路の発振強度あるいは上記の水晶振動子の電極に印加される電圧あるいは該電圧に比例した電圧を測定する手段と、

計測したデータを演算処理するデータ処理手段と、

処理されたデータを表示する手段を備え、

上記の水晶振動子の電極に印加される電圧あるいは該電圧に比例した電圧を測定する手段は、前記増幅デバイスの、発振入力電圧を計測する手段と、発振出力電圧を計測する手段とからなり、

1) 上記の計測した周波数、および、上記の発振強度あるいは増幅度を、2次元表示するか、

2) 上記の計測した周波数の変化分と、上記の発振強度あるいは増幅度の変化分との積あるいは商を時系列に従って表示するか、

3) 上記の計測した周波数、上記の発振強度あるいは増幅度、および、時間を、3次元表示するか、

4) 上記の計測した周波数、および、上記の入力電圧と出力電圧との比の時系列を、表示するか、

5) 上記の計測した周波数、および、上記の入力電圧と出力電圧との比または差を、求め

、前記の発振周波数と前記の比または差とを、2次元表示するか、

6) 上記の計測した周波数についてその時系列の時間微分と、上記の入力電圧と出力電圧と、の比の時系列の時間微分との積を時系列に従って表示するか、

のいずれかを行なう表示手段を有するものである。

【0014】

また、上記の水晶振動子の電極の一方を上記の増幅デバイスの入力側に接続し、上記の水晶振動子の電極の他方を上記の増幅デバイスの出力側に接続する。

【0015】

また、上記の増幅デバイスは、バイポーラトランジスタあるいは電界効果トランジスタで、入力電圧は、ベース電極あるいはゲート電極に接続された回路で測定し、出力電圧は、エミッタまたはコレクタ、あるいは、ソースまたはドレインに接続された回路で測定する。

【0016】

また、発振強度を用いる場合には、上記の増幅デバイスは、バイポーラトランジスタあるいは電界効果トランジスタで、発振強度は、エミッタまたはコレクタ、あるいは、ソースまたはドレインに接続された回路で測定するものである。

【0017】

また、上記の発信回路は、発振を持続する臨界点近くの状態まで発振強度を抑制する発振強度調整手段を備えることで、測定資料が発振強度の変化や水晶振動子の電極に印加される電圧の変化に与える影響を検出し易くするものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明に従えば、同一のQCMセンサーで周波数測定とQ値の変化に関する測定とを行い、適宜切り替えて或いは同時に測定することにより、微量物質の検出能力を改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下にこの発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【実施例1】

【0020】

図1は、本発明の水晶振動子センサー全体を示すブロック図である。QCMセンサー1からの信号の周波数を周波数カウンタ4で計測し、このデータを表示装置6で表示する。また、QCMセンサー1の入力側の信号電圧と出力側の信号電圧をAD(アナログ デジタル)変換器5で変換し、表示装置6で表示する。表示装置6では、増幅器3の入力側信号強度と出力側信号強度の差や比をとって、上記の周波数とともに時系列で表示する。ここで、増幅器3の入力側信号強度と出力側信号強度の差や比は、共振器(つまりQCMセンサー)のQ値に依存して変化することが知られている。また、表示装置6は、横軸に周波数を取り、縦軸に、上記の比を取ることができる。必要に応じて、周波数やQ値の変化を切り替えて或いは同時に表示させる。

【0021】

図2は、QCMセンサー回路の1例である。増幅用デバイスとしては、バイポーラトランジスタを示しているが、電解効果トランジスタを用いることも出来る。QCM素子は、コレクタとベース間に接続されており、増幅用デバイスの入力側と出力側からそれぞれ信号を取り出し、AD変換してデジタル処理を行い、表示装置6で表示する。

【0022】

さらに、電源電圧を変えて発振状態を発振限界近くに抑制し維持することによって、Q値の変化の検出感度を増すことができる。既に、このように発振状態を調整する方法はよく知られている。その他には、例えば、帰還容量を調整する、エミッタ(あるいはソース)抵抗を調整する、ベース(あるいはゲート)バイアスを調整する、などの方法がある。

【0023】

10

20

30

40

50

図3、図4は、QCMセンサー回路の他の例を示す。これらの発振回路を用いる利点は、次の点にある。まず、回路構成が非常に簡素であり、センサーヘッドに集積するのに適している。このように集積化すると、外的変動要因の影響を受けづらくなる。また、この回路では、周波数の変化とQ値の変化とを同時に観測できる。この発振回路では、発振強度がQCMセンサーによる共振器のQ値の増減とともに増減することを用いてQ値の変化を検出する。

【0024】

図2の回路を用いて、セルロース膜をもつセンサーでリポソーム溶液の影響を測定した例を図5に示す。図5は、周波数と出力側電圧/入力側電圧の比を時系列に示す図である。図中のAとA'は、センサーが試料液体に触れたことによるピークで、BとB'、あるいはCとC'は、試料液体中で急激な変化が生じたことによるピークである。

10

【0025】

また、図6は、横軸を周波数に、縦軸を上記の比にとって図5のデータを描いたものである。図5と図6のA、B、Cは、それぞれ対応するものである。図6のグラフは、図5よりも、変化点B、Cを、明瞭に示していることがわかる。

【実施例2】

【0026】

図4の回路を用いて、上記と同様にセルロース膜をもつセンサーでリポソーム溶液の影響を測定した例を図7、図8に示す。

【0027】

20

図7は、基準周波数からの変移の時間経過を示す図である。(イ)から(二)の区間での変化は、以下の操作に伴うものである。

(イ)セルロース膜をもつセンサーで、リポソーム溶液を緩衝液(ここでは塩化ナトリウム入りリン酸緩衝液)で満たした計測セルに注入した場合で、ターゲット物質を水晶センサー膜が吸着している期間である。

(ロ)緩衝液で計測セルを洗浄した場合であり、緩衝液で計測セル内の溶液をいれかえた後である。

(ハ)グリシン溶液を注入後、緩衝液で計測セル内の溶液をいれかえ、続いてCHAPS溶液を注入した場合である。

(二)緩衝液で計測セルを洗浄した場合であり、緩衝液で計測セル内の溶液をいれかえた場合である。

30

【0028】

図8は、基準発振強度からの変移の時間経過を示す図である。上記の(イ)から(二)の区間で、発振強度も変化していることが分かる。

【0029】

また、図9は、図7の時間微分と図8の時間微分との積を示す。図9のAで示す変移部分は、イ区間と同様にプラス側にあるが、Bで示す変移部分がマイナス側にあり、イ区間とは異なる挙動となっている。このように、時間微分と図8の時間微分との積を表示することによって、従来検出できなかった状態変化を検出できる。

【0030】

40

図9のイ区間では、通常のQCM特性を示している。通常の変化では電極に物質が付着/離脱して電極上の質量が変化しQCM計測値が変化し、それにつれてセンサーである水晶振動子に物質が付着して、振動部の質量が大きくなれば発振強度も下がり、逆に、離脱して質量が小さくなれば発振強度が上がるという変化を示す。

【0031】

Bで示す変移部分でマイナスの値を示しているのは通常の変化と逆の変化が起きていることがわかる。例えば、この区間では吸着物質を含んだ膜の状態が分子レベルで変化している可能性がある。この変化は通常のQCM計測では捕らえることは出来ない。このように、従来のQCMセンサーよりも、本発明のQCMセンサーは、検出できる内容が多い。また、本発明のQCMセンサーを用いた計測は、重力を活用しない質量変化の計測である

50

ので、無重力環境における計測に活用できることは明らかである。

【0032】

また、図10は、図7と図8とを3次元表示した図である。3次元表示から、二区間の挙動は、I区間の挙動と異なるもので、異なる方向に伸びるグラフであることが見て取れる。

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明は、液体中での微量物質の検出を主眼に説明したが、十分な濃度があれば、ガス中での測定も可能である。

【図面の簡単な説明】

10

【0034】

【図1】本発明の水晶振動子センサー装置の全体を示すブロック図である。

【図2】水晶振動子センサーの第1の例を示す回路図である。

【図3】水晶振動子センサーの第2の例を示す回路図である。

【図4】水晶振動子センサーの第3の例を示す回路図である。

【図5】本発明を用いた測定例を示す図である。

【図6】図5のデータを、横軸を周波数に、縦軸を出力側電圧/入力側電圧の比にとって示す図である。

【図7】基準周波数からの変移の時間経過を示す図である。

【図8】基準発振強度からの変移の時間経過を示す図である。

20

【図9】図7の時間微分と図8の時間微分との積を示す図である。

【図10】図7と図8とを3次元表示した図である。

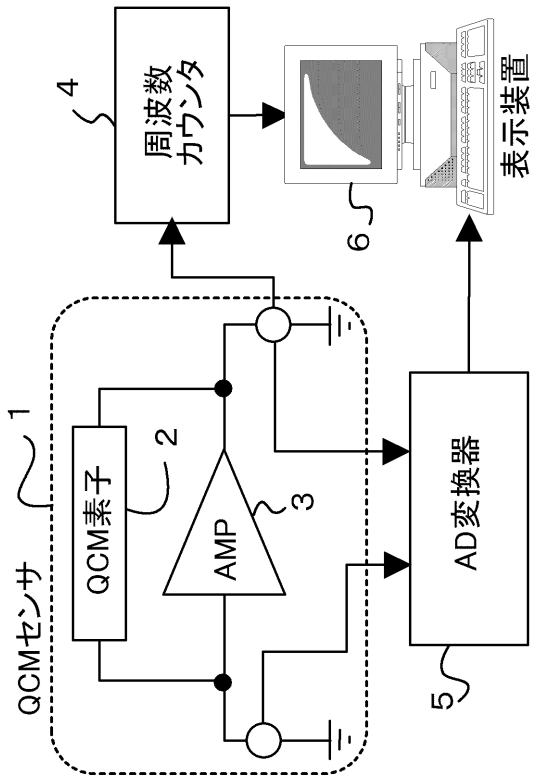
【符号の説明】

【0035】

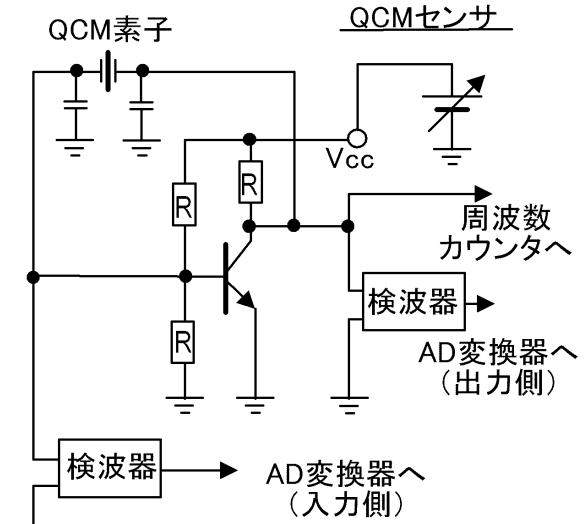
- 1 QCMセンサー
- 2 QCM素子
- 3 増幅器
- 4 周波数カウンタ
- 5 AD(アナログ デジタル)変換器
- 6 表示装置

30

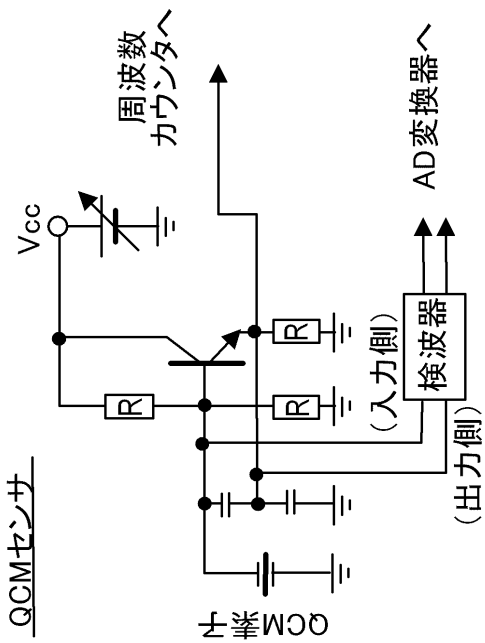
【図1】



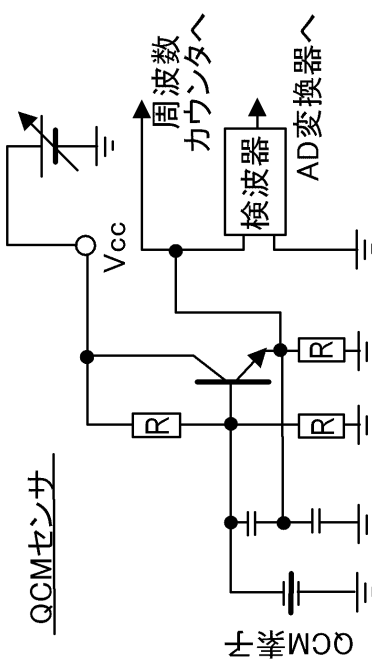
【図2】



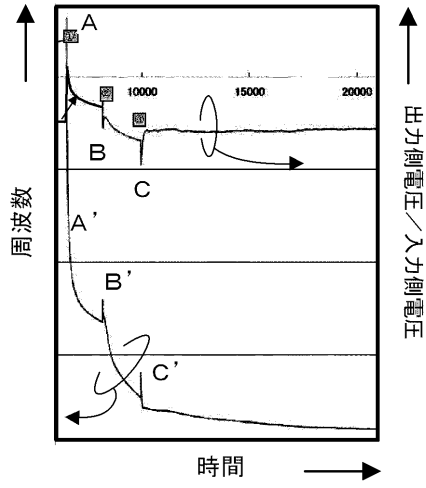
【図3】



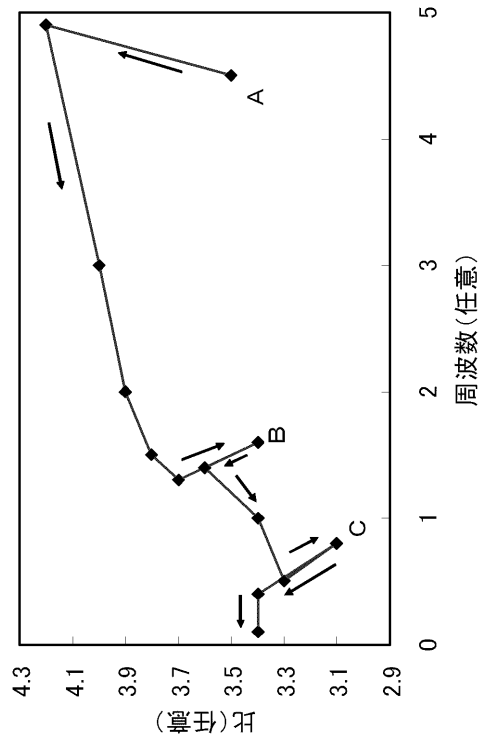
【図4】



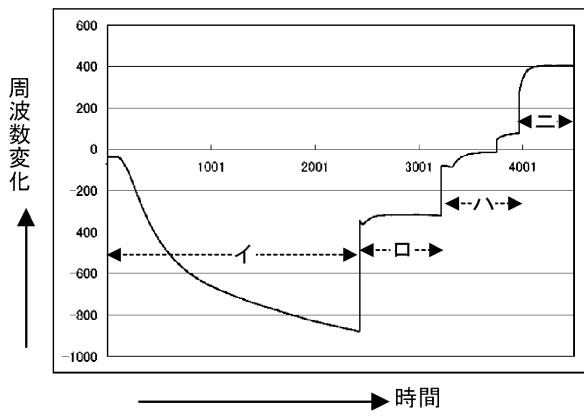
【図5】



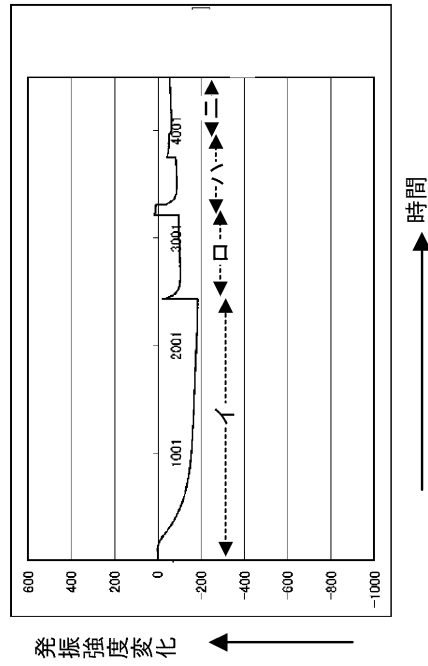
【図6】



【図7】

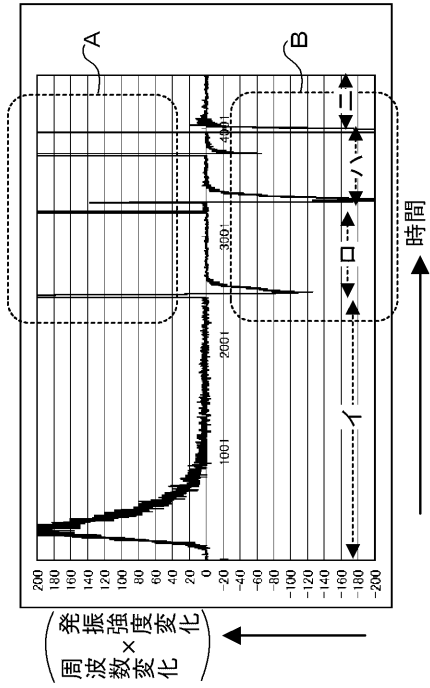


【図8】

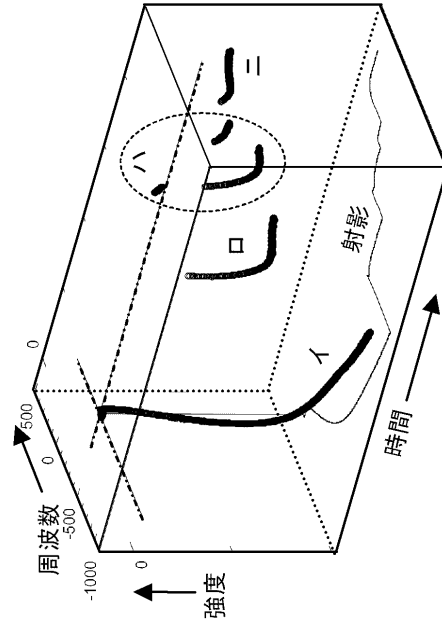




【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 忠正

東京都町田市本町田1053-14 株式会社カズテクニカ内

審査官 高見 重雄

(56)参考文献 特開2005-189133(JP,A)

特表2002-528715(JP,A)

特開2006-317234(JP,A)

特開平06-018400(JP,A)

特開2004-304766(JP,A)

特開2004-333148(JP,A)

特公平06-092998(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 5/02