

論文の内容の要旨

論文題目 マイクロピラーアレイを有するガスクロマトグラフィカラムの設計

氏 名 中井 隆志

1. 序論

MEMS 技術によって小型化したマイクロ GC (ガスクロマトグラフィ) は、オンサイト分析が可能のため、疾病スクリーニングなどへの応用が期待されている。しかしながら、長さが従来の GC カラムの 1/10 程度に短くなるため、単位長さ当たりの分離性能を高める必要がある。分離性能の向上のためには、カラムの構造と固定相の改善が必要である。カラムの代表長さ (カラム軸と垂直な方向の長さ、矩形断面カラムの場合は流路幅) と固定相膜厚の減少が重要である。しかし、従来のマイクロ GC カラムでは、カラム幅の減少によって圧力損失が増大し、固定相量の減少によって保持力が低下するだけでなく、カラム幅が狭くなるほど固定相材料の薄く均一な成膜が困難になるといった課題が生じる。また、そのような課題を解決するため、マイクロピラーアレイをカラム内部に持つ半充填カラムや単分子膜を用いた新たな固定相材料が提案されているが、それぞれ、分離性能を高めるのに適した半充填カラムの構造の設計指針は知られていないこと、カラム作成時の接合工程が煩雑であることなどが課題として残っている。

そこで本論文の研究目的は、分離性能を高めるための半充填カラムの設計指針をシミュレーションによって明らかにするとともに、このような微細構造にも成膜可能な新しい固定相材料を提案することである。

2. シミュレーションによる半充填カラムの分離性能評価

単位長さ当たりの分離性能を表す指標として HETP (Height equivalent to a theoretical plate) が用いられる。HETP の値が低いほど分離性能が高いことを意味する。半充填カラムの設計指針をシミュレーションによって明確にするため、半充填カラムの HETP の値を計算できるシミュレーションモデルを初めて作成した。作成したシミュレーションモデルの妥当性の評価には、理論的な HETP の値が既知である開管カラムについて、シミュレーションと理論計算によって求めた HETP の値を比較することによって行った。その結果、誤差は 2%未満であり、シミュレーションモデルの妥当性を確認した。

半充填カラムの分離性能評価には、ピラー間距離と流れ場の均一性に着目した。まず、ピラー間距離が HETP に与える影響を評価した。流れ場の均一性が同じで、ピラー間距

離が異なる半充填カラムの HETP を評価した結果、それぞれの半充填カラムが持つピラー間距離と HETP の最小値は比例関係にあることを明らかにした。この結果は、半充填カラムの設計をする際、ピラー間距離が分離性能にとって重要であることを示している。次に、カラムの流れ場が HETP に与える影響を評価するため、ピラー間距離が同じで、流れ場の均一性が異なる半充填カラムを設計した。カラム幅やピラー配列を変えることで、流れ場の均一性を変化させた。設計した半充填カラムの HETP を評価した結果、同じピラー配列を持つ半充填カラムでは、流れ場の均一性が高いほど分離性能が高くなった。しかし、配列の異なる半充填カラムでは、流れ場の均一性が高い配列を持つ半充填カラムが高い分離性能を持つという結果は得られなかった。以上より、分離性能の向上にとって、ピラー間距離の短縮がピラーの配置による流れ場の均一化よりも支配的であることが明らかになった。これより、まず装置の圧力限界などからピラー間距離を決定し、次いで流れ場が均一になるようなピラー配列を決定するという設計指針を明らかにした。

また、マイクロ GC カラムでは、数 cm 角のチップ上に長さ数 m のカラムを作成するために、カラムの折り返しが必要である。そのため、曲部の設計はマイクロ GC カラムに特有な問題であるが、曲部でどの程度分離性能が劣化するか、シミュレーションによる定量的な評価がなされていない。そこで、作成したシミュレーションモデルによって曲部の影響を評価した結果、曲部が分離性能劣化に大きく影響しないことを示した。

3. パリレン固定相材料の提案

パリレン（ポリパラキシリレン樹脂）は、従来の固定相材料とは異なり、矩形カラムの角部にもコンフォーマルな薄膜の成膜が可能な高分子材料である。また、接合材料としても利用できるため、カラム作成が容易である。従って、固定相材料としての利点を持つ。しかし、一般的なパリレンは、GC の固定相材料と異なり、結晶性が高く、ガラス転移点が高い欠点を持つ。そこで本論文では、官能基を持つパリレンに着目した。パリレンの骨格であるフェニル環に官能基が存在すると、結晶性や融点が下がる性質を持つ。結晶性の低い、すなわちアモルファスな高分子材料は、ガラス転移点よりも高い温度になると拡散速度が非常に速くなる性質を持つので、ガラス転移点以上の温度で利用すれば、固定相として高い性能が期待できる。以上から、官能基を持つパリレンを固定相材料として提案し、本論文では、アミノメチル基を持つパリレンやエチル基を持つパリレンについて、その固定相材料としての分離特性の評価を行った。

官能基を持つパリレンと持たないパリレンを一般的な寸法を持つ開管カラムに成膜し、分離性能の比較を行った。その結果、アミノメチル基やエチル基を持つパリレンは、官能基を持たないパリレンに比べて、10 倍以上高い分離性能を持つことを示した。特にエチル基を持つパリレンは、極性無極性両方の化合物に対して、良いピークの対称性を示しただけでなく、アミノメチル基を持つパリレンよりも少なくとも 2 倍以上高い分

離性能を有していた。また、エチル基を持つパリレンの膜厚が分離性能に与える影響を評価した結果、一定膜厚以下では、エチル基を持つパリレンが高性能な固定相とみなせることを示した。

4. パリレン固定相を用いた半充填カラムの分離性能評価

官能基を持つパリレンを固定相に用いて、実際に半充填カラムを製作し、分離性能の評価を行った。同じ幅、深さ、長さを持ち、20 μm と 30 μm の異なるピラー間距離を持つ2種類の半充填カラムを評価に用いた。固定相材料には、エチル基を持つパリレンを用いて、高性能な固定相としてみなせる膜厚以下である 0.04 μm を半充填カラムに成膜した。2種類の半充填カラムが持つ HETP の最小値を比較した結果、ピラー間距離 20 μm の半充填カラムはピラー間距離 30 μm の半充填カラムよりも 1.5 倍高い分離性能を持つことを実験によって初めて示した。本研究で作成したシミュレーションモデルによる計算結果は、ピラー間距離 20 μm の半充填カラムはピラー間距離 30 μm の半充填カラムよりも 1.9 倍高い分離性能を持つことを示していることから、実験結果は計算結果と良い整合性を示した。このように、半充填カラムのピラー間距離の短縮によって分離性能が向上することを実験において初めて明らかにできたのは、官能基を持つパリレンを固定相材料として用いたからであり、官能基を持つパリレンが半充填カラムのような微細構造を持つマイクロ GC カラムの固定相材料として有用であることを初めて示した。

5. 単層カーボンナノチューブの固定相材料への応用可能性

本論文で高性能な固定相として提案した官能基を持つパリレンは、ガラス転移点以上での利用温度が必要であり、低沸点化合物の分離には適さない。従って、低沸点化合物の分離をも目的にしたマイクロ GC の固定相材料には、優れたガス吸着量を持つ固定相材料が望まれる。そこで、SWNT(単層カーボンナノチューブ)に注目した。SWNT は、高い体積比表面積を有しているため、高いガス吸着量を持つ。また、SWNT を基板上に気相成長させることが可能なので、半充填カラムの固定相として利用できる可能性を持つ。これまでの SWNT を固定相材料として用いたマイクロ GC 開管カラムの先行研究では、流路上に高い純度の SWNT を生成できていない問題があった。そこで、高い純度を持つ SWNT のガス吸着量の評価とマイクロ GC カラムの流路上への直接生成を行った。SWNT の生成には、アルコール触媒 CVD 法を用いた。SWNT の吸着量を評価した結果、14 ppm のヘキサンに対して、炭素 1 g 当たりの SWNT の持つ吸着量は 30 mg であった。市販の吸着剤 Carbopack と比較し、SWNT は少なくとも 16 倍以上高い吸着容量を有することを示した。また、ガス分離特性を評価するには生成量が不十分ではあったが、マイクロ GC カラムの流路上に高純度の SWNT を直接生成することに成功した。

6. 結論

本論文では、マイクロ GC カラムの分離性能を評価可能なシミュレーションモデルを初めて作成し、それによって半充填カラムの設計指針を明らかにした。また、半充填カラムのような微細構造にも成膜可能な新規な固定相材料として官能基を持つパリレンを提案し、官能基を持つパリレンが高性能な固定相材料であることを明らかにした。さらに、SWNT のガス吸着量が市販の吸着材料よりも優れていることを示し、固定相材料としての可能性を明らかにした。以上の知見から、従来よりも 10 倍高い分離性能を持つマイクロ GC カラムの実現可能性を示すことができた。