

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14133

研究課題名（和文）マイクロ・マクロのダイナミクスに基づくナノメカニカルセンサの統一的解釈

研究課題名（英文）Integrated Interpretation of Nanomechanical Sensors Based on Micro-Macro Dynamics

研究代表者

今村 岳（IMAMURA, Gaku）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：60715754

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ナノメカニカルセンサは、小型で集積化が可能かつ化学的な多様性を有する化学センサであり、近年産業界からも注目を集めているが、センサの化学選択性/応答性に寄与する感応膜とガス分子の相互作用を取り入れた理論モデルは存在せず、そのためにセンサ最適化の指針が得られていない状況だった。そこで本研究では、感応膜で起きているマイクロのダイナミクスと、最終的にシグナルとして得られる応力というマクロな現象をつなぐことを目的とした。本研究により、粘弾性モデルに基づいたナノメカニカルセンサの理論モデルの構築に成功し、また伝達関数比に基づくガス識別において、感応膜の化学的特性に基づいた最適化指針を示すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノメカニカルセンサは、膜型表面応力センサ（Membrane-type Surface stress Sensor, MSS）を筆頭に産業応用化が期待されている小型のセンサである。ナノメカニカルセンサを用いた測定で得られるセンサシグナルから有用な情報を抽出し、ガスや二オイの検知をする技術は、現在急速に進むモノのインターネット（IoT）において重要な技術となる。また、ナノメカニカルセンサの基礎的な過程を解明することは、センサの性能向上のための指針を与えるだけでなく、ナノスケールの化学的な相互作用により誘起される力学的な現象の解明という新しいサイエンスを切り開く可能性を秘めている。

研究成果の概要（英文）：A nanomechanical sensor is a chemical sensor that realizes miniaturization, high sensitivity, and chemical versatility. However, there was no theoretical model that includes interactions between gas molecules and receptor materials, giving rise to the lack of scientifically sound guidelines for optimizing the sensing responses (e.g. chemical selectivity and sensitivity). The purpose of this study is to connect the macroscopic phenomenon of nanomechanical sensors with the microscopic dynamics in receptor materials. In this study, I achieved formulation of a theoretical model based on viscoelastic properties of receptor materials and optimization of receptor materials for gas identification by transfer function ratios.

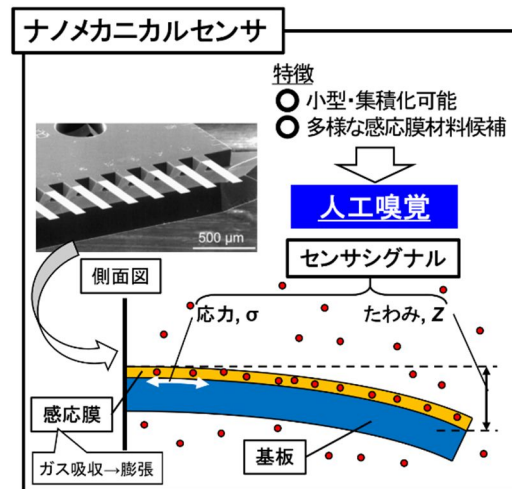
研究分野：センサ

キーワード：センサ シグナル解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノメカニカルセンサとは、応力や変位などの機械的な性質の変化を検知することで動作するセンサである。ガスセンサとして用いた場合、図1のように、感応膜と呼ばれる部位がガスを吸収することで膨張し、シグナルとなる応力・たわみ(歪み)を生み出す。ナノメカニカルセンサは超小型かつ集積化が可能であることに加え、感応膜として多様な材料が使用可能であるという非常に高い多様性を有していることから、特性の異なるガスセンサを多数配列したシステムである人工嗅覚に非常に適したセンサである。2011年に吉川等により膜型表面応力センサ(Membrane-type Surface stress Sensor, MSS)が開発されシステム全体としての小型化が実現されたことから、実用化に向けての研究・開発が活発に進められている。



このように、産業的な高いポテンシャルを有しているナノメカニカルセンサであるが、その基礎的な現象については未解明の部分も多く、実用化に向けた開発を遅らせている要因となっている。特に、シグナルを与える応力・歪み発生といった物理的な側面からの解析はある程度進んでいるものの、感応膜の化学選択性/応答特性といった化学的な側面からのセンサシグナルの解釈はこれまでほとんど行われてこなかった。そのため、感応膜材料・ガスの化学的な性質・構造がどのように応力・歪み発生に寄与しているのかが不明であり、これが明らかになることで、任意の化学選択性/応答性を有する感応膜材料の開発が可能となる。したがって、ガス分子の吸脱着といった分子スケールのダイナミクスが、感応膜の膨張・歪み発生というマクロなダイナミクスへの寄与を明らかにすることが肝要となる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、応力・歪み発生を感応膜材料とガス分子のダイナミクスにより解釈することを目的とした。今村はこれまでに、ナノメカニカルセンサのシグナルを粘弾性モデルに基づいて考察することを行っており、ガスの吸収とそれに伴う力学的なパラメータの変化でセンサ応答が説明できることを示している。そこで本研究では、このモデルを発展させ、モデル中に導入されている化学的なパラメータを感応膜と分子の吸脱着ダイナミクスにより記述する。

さらに本研究では、データサイエンスのアプローチを導入し、センサのダイナミクスに影響を与える感応膜・ガスの化学的な性質を明らかにすることも目的とする。今村はこれまでに伝達関数比という新しい概念に基づいたセンサシグナル解析法を考案している。これは、ガスの識別を行う際の特徴抽出に関する革新的な技術であり、感応膜とガスのダイナミクスをブラックボックス化することで、任意のシグナルから系固有の特徴量としてセンサ関数が抽出できる。本研究では、伝達関数比に基づくデータ解析が物理・化学的な知見に基づいたハード・ソフトの最適化によりどれだけ影響を受けるかを評価し、ミクロ・マクロのダイナミクスに寄与する感応膜・ガスの特性を明らかにする。このようなアプローチにより得られた知見を、理論モデルと比較することにより、これまでモデルに考慮されてこなかった重要な効果を明らかにし、ミクロ・マクロの様々なダイナミクスを取り入れたナノメカニカルセンサの新しい理論体系の構築を行う。

3. 研究の方法

本研究では、制御された系で得られた実験結果をもとに理論モデルを構築するアプローチと、実应用到に近い系で得られた実験結果に対して解析を行うアプローチの2つを主に行った。さらに、系統的に構造を変えられる分子を感応膜として用い、分子スケールのチューニングがマクロなセンサ応答にどのように寄与するかを調べた。

4. 研究成果

● 粘弾性モデルに基づくナノメカニカルセンサのパラメータ推定¹

ナノメカニカルセンサを用いた測定で得られるシグナル(時系列データ)には、ガスの吸収と拡散に加え、塗布された感応膜の機械的な性質の変化に関する情報も含まれている。このようなセンサ応答の動的な挙動について、2008年にWenzel等は粘弾性体のモデルを構築した。今村はこのモデルに基づき、実際の測定環境でよく用いられる流量制御(濃度変化)における粘弾性モデルを解析的に解き、実験で得られたシグナルと比較を行った。

実験には、MSSを用いた。この粘弾性モデルで用いられているセンサはカンチレバー型のナノメカニカルセンサであるが、カンチレバー型のもものとMSSは測定の原理が同じであり、挙動が同じであることは有限要素解析により確認ができていた。このMSSに感応膜として、典型的な粘弾性体であるポリマーを塗布し、溶媒の蒸気を試料として用いることで測定を行った。その結果、センサを試料ガスに晒したあとで窒素を送り込む流量制御シーケンス部分(パージ部)に解析解に基づくフィッティングを行ったところ、実験値とよい一致を示した。この一致は単調にシグナ

ル値が減少するケースだけでなく、一度減少したあと再び増加するアンダーシュートを起こすケースも再現することに成功した。

このようなフィッティングにより、測定で得られたシグナルから、化学的・物理的な様々なパラメータを推定することが可能となった。このようなパラメータの中でも、ガス拡散係数(D)は、ガスと感応膜の相互作用を反映したものであることから感応膜内で起きている相互作用を評価する上で有効である。本研究では、異なる感応膜が塗布された MSS を用いた測定結果をもとに推定された D をもとにガスの識別を行った。このように、ナノメカニカルセンサのシグナル解析に粘弾性モデルを用いることで、科学的に意味のあるパラメータを推定することが可能となった。これらのパラメータは、ガスの識別やナノメカニカルセンサの感応膜の最適化指針として有用であるだけでなく、ガスの感応膜での動的な挙動、およびそれに伴う巨視的な物性(弾性率)の変化を反映したものであり、ナノメカニカルセンサの応答原理を考察する上で重要な知見である。

● 伝達関数比に基づくガス・ニオイ識別法の開発²

複数のガスセンサを組み合わせた測定システムを用いてニオイ識別を行う上で、多くの場合流量制御が必須であった。ニオイ識別は、センサで得られる時系列データから、そのニオイを特徴づけるシグナルの特徴量を抽出することで行われる。この特徴量としては、従来、シグナルの値そのものや微分値、フーリエ変換後の特定の周波数成分などが用いられてきた。しかし、このような特徴量は、ニオイ試料をセンサに送るガスの流量制御に依存するため、ニオイ識別を行うためには全ての測定で同じ流量制御にする必要があった。このような流量制御の制限があるために、測定機はポンプが必須となり大型化・高消費電力化が避けられず、また、異なる流量制御で測定されたデータ間で比較ができないという課題があった。

このような課題に対して今村は、制御工学の概念である伝達関数を導入し、ガスセンサシステムを一つの入出力系ととらえ、さらに多チャンネルセンサ系において導入可能な「伝達関数比」という新しい特徴量を考案した。これは、入力となるガス流量変化は各チャンネルで同一だが、各チャンネルは異なるセンサ応答を示す系で適応可能であり、この伝達関数比を用いることで、どのような流量制御であっても、センサの応答波形のみを用いてニオイ識別が可能となる。本研究では、ポリマーが塗布された4チャンネルのMSSチップを用いて実験を行い、ポンプ等流量を制御する部品を使うことなく、センサチップを直接ニオイ試料に近づける「フリーハンド測定」により測定を行い、試料を識別する機械学習モデルを立てた。その結果、ランダムフォレストを用いたモデルにおいて4種の溶媒蒸気に対して 0.90 ± 0.15 の精度での識別を実現した。

本研究ではさらに各チャンネルに塗布する材料を改良することで識別精度の向上を測った。具体的には、化学修飾された無機ナノ粒子を用いることで化学的な応答のバリエーションを向上させ同様に4種の溶媒蒸気についてフリーハンド測定を行い識別モデルの構築を行った。その結果、ランダムフォレストを用いたモデルにおいて 0.996 ± 0.006 という高精度での識別を実現した。このように、伝達関数比を用いることで流量制御を行わずにガス・ニオイの識別が可能となり、また、感応膜の改良による精度の向上を実現し、科学的知見に基づいた最適化の指針を示すことに成功した。

● 新しい感応膜の開発³

感応膜と用いられる材料の構造を系統的に変えた場合に、センサの応答がどのように変化するかを調べることで、感応膜材料とガス分子のナノスケールでの相互作用がナノメカニカルセンサのマクロな応答にどのように寄与するかを明らかにすることができる。本研究では、中心金属を様々に変えたポリフィンを用いてそのセンサ応答を評価した。その結果、中心金属以外は同じ分子骨格を持つにも関わらず、大きく異なる応答特性を示すことが確認された。この結果は、中心金属の配位能に対応しており、錯体化学の知見に基づきナノメカニカルセンサの選択性・感度をチューニングできることを明らかにした。

【参考文献】

- 1 Imamura, G., Shiba, K., Yoshikawa, G. & Washio, T. Analysis of nanomechanical sensing signals; physical parameter estimation for gas identification. *AIP Advances* **8**, 075007, doi:10.1063/1.5036686 (2018).
- 2 Imamura, G., Shiba, K., Yoshikawa, G. & Washio, T. Free-hand gas identification based on transfer function ratios without gas flow control. *Scientific Reports* **9**, 9768, doi:10.1038/s41598-019-46164-1 (2019).
- 3 Ngo, H., Minami, K., Imamura, G., Shiba, K. & Yoshikawa, G. Effects of Center Metals in Porphines on Nanomechanical Gas Sensing. *Sensors* **18**, 1640 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Minami Kosuke, Imamura Gaku, Nemoto Takahiro, Shiba Kota, Yoshikawa Genki	4. 巻 6
2. 論文標題 Pattern recognition of solid materials by multiple probe gases	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Horizons	6. 最初と最後の頁 580 ~ 586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8MH01169A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shiba Kota, Tamura Ryo, Sugiyama Takako, Kameyama Yuko, Koda Keiko, Sakon Eri, Minami Kosuke, Ngo Huynh Thien, Imamura Gaku, Tsuda Koji, Yoshikawa Genki	4. 巻 3
2. 論文標題 Functional Nanoparticles-Coated Nanomechanical Sensor Arrays for Machine Learning-Based Quantitative Odor Analysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Sensors	6. 最初と最後の頁 1592 ~ 1600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssensors.8b00450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Imamura Gaku, Shiba Kota, Yoshikawa Genki, Washio Takashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Analysis of nanomechanical sensing signals; physical parameter estimation for gas identification	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 075007 ~ 075007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5036686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ngo Huynh, Minami Kosuke, Imamura Gaku, Shiba Kota, Yoshikawa Genki	4. 巻 18
2. 論文標題 Effects of Center Metals in Porphines on Nanomechanical Gas Sensing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1640 ~ 1640
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.3390/s18051640	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yakabe Taro, Imamura Gaku, Yoshikawa Genki, Kitajima Masahiro, Itakura Akiko N	4. 巻 4
2. 論文標題 Hydrogen detection using membrane-type surface stress sensor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 025005 ~ 025005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/ab7319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 今村岳、吉川元起、鷺尾隆
2. 発表標題 ガスセンサシステムにおける伝達関数を用いた ガス識別機械学習モデルの構築
3. 学会等名 人工知能学会全国大会 (第32回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今村岳、吉川元起、鷺尾隆
2. 発表標題 伝達関数に基づくガスセンサシグナル解析法 ポンプレス嗅覚システムの実現に向けて
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今村岳
2. 発表標題 システム制御理論に基づくガス識別機械学習モデルの開発
3. 学会等名 センシング技術コンソーシアム第23回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Gaku Imamura
2. 発表標題 Data processing methods toward mobile olfaction
3. 学会等名 The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Gaku Imamura, Genki Yoshikawa, Takashi Washio
2. 発表標題 Development of Machine Learning Models for Gas Identification Based on Transfer Functions
3. 学会等名 IMCS2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Gaku Imamura
2. 発表標題 Artificial Olfaction Based on Transfer Function Ratios
3. 学会等名 The 3rd International Workshop on MEMS and Sensor System (IWMS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今村 岳 南 皓輔 柴 弘太 小幡誠司 吉川 元起 齊木幸一朗
2. 発表標題 酸化グラフェンを感応膜とした膜型表面応力センサ (MSS) のガス応答特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今村 岳 柴 弘太 吉川 元起 鷺尾隆
2. 発表標題 伝達関数比に基づくニオイ識別ガスセンサシステムの開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 今村岳、吉川元起、鷺尾隆	4. 発行年 2018年
2. 出版社 におい・かおり環境学会	5. 総ページ数 8
3. 書名 におい・かおり環境学会誌	

1. 著者名 南皓輔、柴弘太、今村岳、ンゴティエンフィン、吉川元起	4. 発行年 2018年
2. 出版社 におい・かおり環境協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 Journal of Japan Association on Odor Environment	

1. 著者名 南皓輔、NGOHuynh Thien、今村岳、柴弘太、吉川元起	4. 発行年 2018年
2. 出版社 S&T出版	5. 総ページ数 11
3. 書名 口・鼻・耳の感覚メカニズムと応用技術	

1. 著者名 南皓輔、柴弘太、ンゴティエンフィン、今村岳、吉川元起	4. 発行年 2018年
2. 出版社 日本質量分析学会	5. 総ページ数 5
3. 書名 Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan	

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 水素センサー及び水素検出方法	発明者 矢ヶ部太郎 今村岳 吉川元起 中村明子	権利者 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2019-040136	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 受容体応答変調方法及び受容体応答の変調を利用した測定装置	発明者 南皓輔 今村岳 柴弘太 吉川元起	権利者 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2018-115702	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 材料解析方法及び材料解析装置	発明者 南皓輔 吉川元起 今村岳 柴弘太	権利者 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2018-111344	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ナノメカニカルセンサを用いた加湿型高感度・高選択性アンモニア検出方法及び検出装置	発明者 今村岳 南皓輔 柴弘太 吉川元起	権利者 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2019-112434	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----