

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21602

研究課題名(和文)瞬間パージ法による小型ガス分析システムの開発

研究課題名(英文)Development of a Compact Gas Sensing System Based on the Instantaneous Purge Method

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：小型センサを用いた気体試料の分析に関して、研究代表者である今村はナノメカニカルセンサに注目し、センサを試料に晒した後で大気に開放するだけで解析ができる瞬間パージ法(IP法)を開発した。本研究では、このIP法を用いて小型で簡便にガスの分析ができるセンサシステムを構築するために、「シグナル解析」および「受容体の開発」の2つを軸に行い、さらにIP法をより効果的に行うための新規応用技術の可能性開拓を行った。本研究により、複雑な混合物であるニオイにまで測定対象を拡張できただけでなく、センサ素子をかざすだけの測定でガスの識別が可能となる、IP法を超えるより簡便な測定方法の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：The Instantaneous Purge (IP) method is the analytical technique developed by G. Imamura for analyzing gaseous samples by chemical sensors; the sensor chip is exposed to a sample gas, followed by purging with air. The purpose of this study is to develop a compact gas measurement system utilizing nanomechanical sensors based on the IP method. In this study, I developed analytical methods and receptor materials for the sensing system. I expanded the scope of the IP method to analyze complicated mixtures of gaseous species, that is odors. Moreover, I developed a new analytical method that realizes gas analysis with an arbitrary gas input pattern. Based on this new method, I succeeded in identification of odors of daily staffs just by wagging a sensor chip over the samples, leading to a more compact and facile sensing system than the one utilizing the IP method.

研究分野：センサー

キーワード：センサ データ科学 人工嗅覚

1. 研究開始当初の背景

MEMS 技術の発展によりガスセンサの小型化が進み、数 mm サイズのチップ内にセンサ素子・回路を組み込んだものが現れ一部は既に製品化されている。しかし、通常センサを用いたガス試料の測定には、試料ガスをセンサチップに送るためポンプを組み込んだ流路が必要となるため、測定系全体としての小型化を阻害する大きな課題となっていた。流路を小さくする試みとして MEMS 技術を流路に応用したマイクロフルイディクスなどが展開されたが、センサと一体化した系全体の小型化には至っていなかった。

この課題について今村は、小型センサであるナノメカニカルセンサに注目し、ポンプを用いることなく試料ガスの定性・定量評価が行えないか検討を行った。M.J. Wenzel らのモデル (J. Appl. Phys. 2008, 103, 064913) をもとにシグナルの動的変化について粘弾性モデルを立て理論解析を行った結果、センサを試料ガスに晒しその後開放した際のシグナルの変化からガス種の解析に必要なパラメータが抽出できることを明らかにした。さらに申請者はナノメカニカルセンサの一種である膜型表面応力センサ (Membrane-type Surface stress Sensor; MSS) (Nano Lett. 2011, 11, 1044 他) を用いた測定によりこれを実証し、理論的・実験的に流路なしの測定系が可能であることを示した。

2. 研究の目的

本研究では、センサを試料ガスに晒し瞬間的に開放するだけでガスの解析が行えるこの瞬間パージ法 (Instantaneous Purge 法, IP 法) を用いた小型分析システムの開発・実証を目的とした。IP 法により測定系全体の小型化が実現することから、スマートフォンを始めとするモバイル機への搭載が可能になり、誰でも簡単にガス測定が行える新しいセンサアプリケーションが展開できる。

3. 研究の方法

具体的な研究内容としては「シグナル解析」および「受容体の開発」の2つを軸に行い、さらに IP 法をより効果的に行うための新規応用技術の可能性開拓を行った。本研究では、シグナル解析の応用として、これまで IP 法を実証してきた単成分ガスから、複雑な混合物としてのニオイにまで分析の範囲を拡張するために、実際のニオイサンプルを元に測定を行いその可能性を検証した。また、受容体材料開発を行うため、これまでナノメカニカルセンサの受容体としてナノ構造を有するシリカ材料に注目し、高感度センシング材料の開拓を行った。加えて、さらに感度を高めるための感応膜の塗布構造を探索するため、有限要素解析によるシミュレーションを行い、構造の最適化を行なった。

4. 研究成果

(1) 複雑系への拡張

複雑な混合物であるニオイを識別するため、ポリマーを感応膜として塗布した4チャンネル MSS を用いて、7種類のハーブ・スパイスをニオイ試料として測定を行った。解析として、IP 法での解析同様にパージ部分のシグナルに注目し、ここから静的な情報および動的な情報の2種類の情報を特徴量として取り出し主成分分析 (Principal Component Analysis; PCA) を行った。その結果、図1に示すように7種類のスパイスの測定結果は主成分空間上でそれぞれクラスターを形成し、それが互いに分離した。(図1) このことから、シグナルのパージ部分より抽出した静的・動的な情報を元に、複雑な混合物であるニオイの分析が可能であることが示された。さらに興味深いことに、PCAの結果は各ニオイの化学組成を反映し、似た成分を持つニオイ同士の距離が主成分空間上で近くなった。このことから、本研究の解析方法は、受容体と、サンプルとなるニオイの化学的な相互作用

用に基づいた解析法であることが確認された。(雑誌論文④)

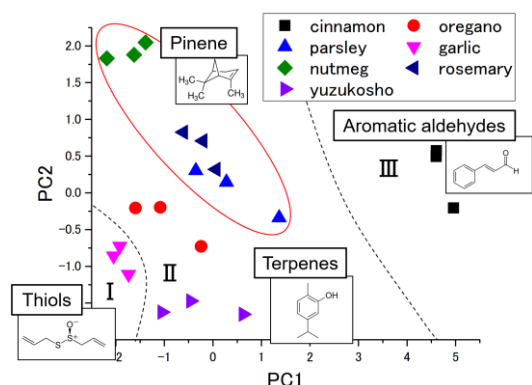


図1 スパイスのニオイ測定 PCA 結果。

(2) 高感度受容体の開発

高感度センシングを実現するナノメカニカルセンサの受容体材料として、本研究ではナノ構造を有するシリカフレイクシェル (Silica Flake-Shell; SFS) に注目した。SFS は多孔質で広い表面積を有し、さらに高いヤング率を持つことから、ナノメカニカルセンサの感応膜材料として最適な物質と考えられる。本研究では SFS および SFS をポルフィリンで修飾したものを受容体として用いて、低濃度ガス測定を行った。その結果、SFS をポルフィリン修飾をすることで感度が向上し、さらに化学的な選択性も向上した。(図 2) 特にアセトンへの感度が上がり、サブ ppb レベルのアセトン検出が可能であることを示した。アセトンは糖尿病患者の呼気中に数 ppm レベルで含まれることが知られていることから、呼気診断への応用などが期待される。

(雑誌論文⑦)

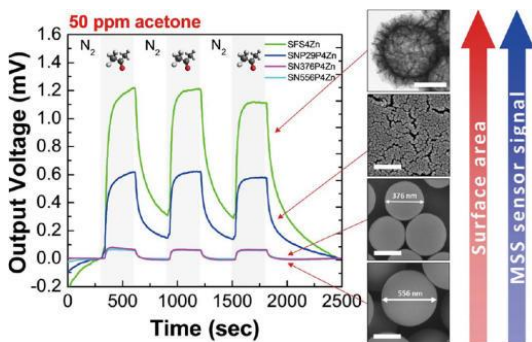


図2 ポルフィリン修飾 SFS の低濃度アセトンガスへの応答シグナル。

(3) センサ構造の構造最適化

本研究では、ナノメカニカルセンサであるカンチレバー型センサ (CL) と MSS について、高い感度が実現される条件の探索を有限要素解析により行った。その結果、基板上的検体 (Cell) が同位相で膨張・収縮することでシグナルが増幅されることが明らかになった。また、検体と基板の間に挿入する中間層の膜厚・ヤング率依存性について解析を行い、膜の最適化を行った。(図 3)

本研究では、たわみを検知する CL とピエゾ抵抗値の変化を検知する MSS とでは最適化の条件に大きな差はなかったことから、本研究の最適化スキームは“static mode”で動作するナノメカニカルセンサ一般の原理として拡張できると考えられる。(雑誌論文④)

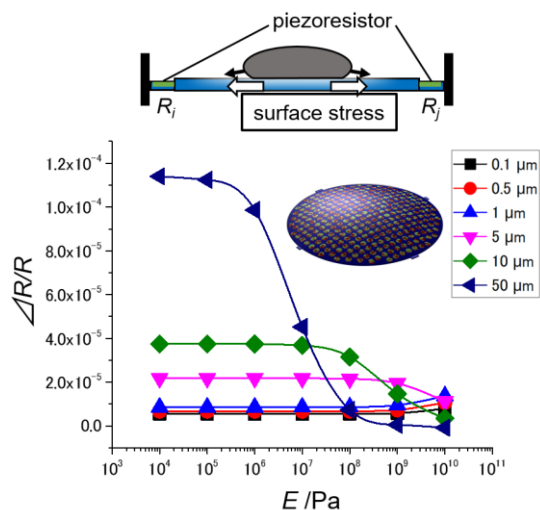


図3 MSS の塗布構造の最適化。

(4) 新規解析技術の開発

IP 法の測定では、センサを瞬間的にパージした際のシグナル応答から特徴量を抽出することでガス成分の解析を行っていたが、制御システムの概念を導入することで、任意の入出力波形からガス成分の解析が可能であることを理論的に示すことに成功した。(産業財産権①, ③) これにより、センサチップそのものを試料にかざすだけでガス成分の解析が可能となる。本研究では、図 4 に示すように、様々な試料に MSS チップをかざ

すだけでそのニオイを識別することに成功した。これはIP法を超えるより勘弁かつ小型のシステムを実現する技術である。

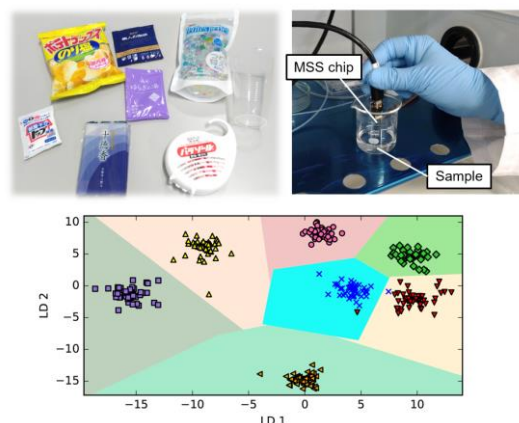


図4 チップをかざすだけの測定によるニオイ識別。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- ① 【査読無】南皓輔, 柴弘太, Ngo Thien Hyunh, 今村岳, 吉川元起, “ナノメカニカルセンサ (MSS/AMA) によるニオイ / 質量分析” Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan 66 (1), 25-29 (2018) DOI: 10.5702/massspec.S18-8.
- ② 【査読有】T. Washio, G. Imamura and G. Yoshikawa, “Machine Learning Independent of Population Distributions for Measurement” presented at the 2017 IEEE International Conference on Data Science and Advanced Analytics (DSAA), 2017 DOI: 10.1109/DSAA.2017.28.
- ③ 【査読有】K. Shiba, R. Tamura, G. Imamura and G. Yoshikawa, “Data-driven nanomechanical sensing: specific information extraction from a complex system” Scientific Reports 7 (1), 3661 (2017) DOI: 10.1038/s41598-017-03875-7.
- ④ 【査読有】Osica, G. Imamura, K. Shiba, Q. Ji, L. K. Shrestha, J. P. Hill, K. J. Kurzydowski, G. Yoshikawa and K. Ariga, “Highly Networked Capsular

Silica-Porphyrin Hybrid Nanostructures as Efficient Materials for Acetone Vapor Sensing” ACS Applied Materials & Interfaces 9 (11), 9945-9954 (2017) DOI: 10.1021/acsami.6b15680.

- ⑤ 【査読有】I. Osica, A. F. A. A. Melo, G. Imamura, K. Shiba, Q. Ji, J. P. Hill, F. N. Crespilho, Kurzyd, K. J.owski, G. Yoshikawa and K. Ariga, “Fabrication of Silica-Protein Hierarchical Nanoarchitecture with Gas-Phase Sensing Activity” Journal of Nanoscience and Nanotechnology 17 (8), 5908-5917 (2017) DOI: 10.1166/jnn.2017.14388.
- ⑥ 【査読有】G. Imamura, K. Shiba and G. Yoshikawa, “Finite Element Analysis on Nanomechanical Sensing of Cellular Forces” Analytical Sciences 32 (11), 1189-1194 (2016) DOI: 10.2116/analsci.32.1189.
- ⑦ 【査読有】G. Imamura, K. Shiba and G. Yoshikawa, “Smell identification of spices using nanomechanical membrane-type surface stress sensors” Japanese Journal of Applied Physics 55 (11), 1102B1103 (2016) DOI: 10.7567/JJAP.55.1102B3.
- ⑧ 【査読有】G. Imamura, K. Shiba and G. Yoshikawa, “Finite Element Analysis on Nanomechanical Detection of Small Particles: Toward Virus Detection” Frontiers in Microbiology 7 (488) (2016) DOI: 10.3389/fmicb.2016.00488.

[学会発表] (計4件)

- ① 今村岳, 吉川元起, 鷺尾隆 “化学センサ測定における線形応答理論に基づく新規ガス識別法 — 嗅覚センサ実現に向けて” 第31回人工知能学会全国大会, 名古屋, 2017年5月.
- ② 今村岳, 吉川元起, 鷺尾隆 “化学センサ

測定における線形応答理論に基づく新規ガス識別法”第64回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017年3月.

- ③ G. Imamura “Analytical Models for the Interpretation of Nanomechanical Gas Sensing Signals” The 16th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2016), Jeju Island, July 2016.
- ④ G. Imamura, K. Shiba, and G. Yoshikawa, “Gas Identification by Parameter Extraction from Nanomechanical Sensing Signals” The 13th International Workshop on Nanomechanical Sensing (NMC 2016), Delft, June 2016.

[図書] (計4件)

- ① 南皓輔, Ngo Huynh Thien, 今村岳, 柴弘太, 吉川元起, “口・鼻・耳の感覚メカニズムと応用技術 第4章 嗅覚の応用 2節 MSS (膜型表面応力センサ) を用いた嗅覚センサと応用展開”, 11頁, S&T出版 (東京), 2018年03月.
- ② 今村岳, 柴弘太, 吉川元起, “生体ガス計測と高感度ガスセンシング (監修: 三林浩二) 第II編第1章 5節 超小型・高感度センサ素子 MSS を用いた嗅覚センサシステムの総合的研究開発”, 10頁, シーエムシー出版 (東京), 2017年8月.
- ③ 今村岳, 柴弘太, 吉川元起, “おいしさの科学とビジネス展開の最前線 (編著: 都甲潔, 柏柳誠) 【おいしさ応用編】 第17章 嗅覚センサ実現に向けた総合的研究開発”, 9頁, シーエムシー出版 (東京), 2017年7月.
- ④ 今村岳, 柴弘太, 吉川元起 “人工嗅覚実現に向けた総合的研究開発” 応用物理学会 (東京), 第86巻, 第2号, 127-130頁 (2017).

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

①
名称: 化学センサによる試料識別方法及び装置

発明者: 今村岳, 吉川元起, 鷺尾隆
権利者: 物質・材料研究機構, 大阪大学
種類: 特許
番号: 2017-34419
出願年月日: 2017年2月27日
国内外の別: 国内

②
名称: ニオイ測定による西洋梨の熟成度の非破壊検査方法および装置

発明者: 吉川元起, 柴弘太, 今村岳, 江藤力, 渡辺純子, 張樹槐, 煙山智司
権利者: 物質・材料研究機構, 弘前大学, 日本電気株式会社
種類: 特許
番号: 2017-24116
取得年月日: 2017年2月13日
国内外の別: 国内

③
名称: 化学センサ測定による試料識別方法
試料識別装置、及び入力パラメータ推定方法

発明者: 今村岳, 吉川元起, 鷺尾隆
権利者: 物質・材料研究機構, 大阪大学
種類: 特許
番号: 2016-230468
取得年月日: 2016年11月28日
国内外の別: 国内

⑤
名称: ガスセンサー装置および気体成分除去方法

試料識別装置、及び入力パラメータ推定方法
発明者: 吉川元起, 柴弘太, 今村岳, 安田隆則, 小林京平, 坂井久
権利者: 物質・材料研究機構, 京セラ株式会社

種類：特許

番号：2016-210632

取得年月日：2016年10月27日

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕

- ① MEMSセンシング&ネットワークシステム展 特別企画セミナー「嗅覚センサと人工知能の融合による驚愕の新展開！」発表（2017年10月4日）.
- ② 電波新聞掲載（2017年10月12日）.
- ③ TBS テレビ「未来の起源」出演（2017年11月5日）.

6. 研究組織

(1)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