

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03950

研究課題名（和文）化学量の濃度変化を常時計測することが可能なMEMS化学量センサ

研究課題名（英文）MEME chemical sensor for continuous measurement of density change

研究代表者

野田 堅太郎（Noda, Kentaro）

富山県立大学・工学部・講師

研究者番号：00547482

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）：本研究では、化学物質の濃度変化を常時センシングすることが可能な化学センサを実現するため、特に化学物質を認識膜から電気的に脱離する事が可能な認識システムの実現に取り組む。この認識システムの誘電率変化を、SPRの電気的計測法と組み合わせることで常時計測することで化学量センサが実現可能となる。この研究を実現するため、(a) 外部電場によるイオン交換膜の脱イオン化の検証、(b) 電気分解・洗浄中のSPRを計測するための電気的SPRの広範囲計測方法の検証に取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、地質・水質検査などの環境調査や化学品合成、血液分析などに代表される医療・ヘルスケアのための健康分野、加工食品の味の調査や安全性検査など、非常に幅広い場面で化学物質の検出・濃度検査などの化学分析が必要とされている。こうした産業ではこれまで完成した物品の調査を行うための検査方法として化学分析が行われてきたものの、必要とされる場面が多様化するにたが、分析をより簡易に、また多くの場面で使用できるように装置の小型化ならびに分析の高速化が求められている。特にヘルスケア分野では、健康状態の異常をいち早く検出することができるように生体分泌物の常時モニタリングを行うことが望まれている。

研究成果の概要（英文）：In order to realise a chemical sensor capable of constantly sensing changes in the concentration of chemical substances, this research is particularly concerned with the realisation of a recognition system capable of electrically desorbing chemical substances from the recognition membrane. A chemical quantity sensor can be realised by constantly measuring the dielectric constant of this recognition system in combination with the electrical measurement method of SPR. To realise this research, efforts were made to (a) validate the deionisation of ion exchange membranes by an external electric field and (b) validate an extensive measurement method of electrical SPR to measure SPR during electrolysis and cleaning.

研究分野：センサ工学

キーワード：SPR 化学量センサ MEMS

1. 研究開始当初の背景

現在、地質・水質検査などの環境調査や化学品合成、血液分析などに代表される医療・ヘルスケアのための健康分野、加工食品の味の調査や安全性検査など、非常に幅広い場面で化学物質の検出・濃度検査などの化学分析が必要とされている。こうした産業ではこれまで完成した物品の調査を行うための検査方法として化学分析が行われてきたものの、必要とされる場面が多様化するにすぎない、分析をより簡易に、また多くの場面で使用できるように装置の小型化ならびに分析の高速化が求められている。特にヘルスケア分野では、健康状態の異常をいち早く検出することができるように生体分泌物の常時モニタリングを行うことが望まれている。

こうしたニーズを解決するために取り組むべき学術的な課題として、化学物質の濃度変化をリアルタイムにかつ常時計測する手法の実現、が挙げられる。

従来の分析装置では、分析に時間を要するだけでなく、一度の分析を行ったあとに装置の状態を初期化するために徹底した洗浄作業が必要となるため、濃度の変化・異常をセンシングするセンサとしての役割を果たすことは不可能であった。

そこで本研究では、化学物質濃度の常時計測を実現するため、認識膜に付着した化学物質を電氣的に常時除去する認識システムを実現し、このシステムの誘電率変化を表面プラズモン共鳴 (SPR) の電氣的計測法を用いて常時計測する化学量センサの実現を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、イオン結合により電氣的に特定の化学物質を吸着する膜材料を認識膜として利用し、マイクロ電極によって電氣的に物質の脱離を促すことが可能な認識システムを実現し、そのシステム・膜材料の誘電率変化を、申請者がこれまでに研究・実現してきた表面プラズモン共鳴の電氣的計測法を用いて常時計測することによって、化学物質の濃度変化をリアルタイムにセンシングすることが可能な化学量センサを実現することを目的とする (図1)。

化学物質の種別・濃度をそれぞれ分離・計測するためには、特定の物質のみを抽出するための認識膜・部材を利用し、化学物質を吸着することが必要とされてきた。しかし、従来の分析手法では、認識膜・部材の特性をリアルタイムで計測することができなかつたこともあり、認識膜・部材に計測対象物を完全に固定したあとにその特性の変化を評価する方法が一般的であった。しかしこの方法では吸着した物質の計測に時間を要するだけでなく、物質の脱離を行うため、都度洗浄を行うか認識膜・部材を交換する必要がある。このため、試料内の化学物質の濃度変化をリアルタイムにまた連続的にセンシングすることは不可能であった。

イオン交換膜に代表されるイオン結合によって化学物質を吸着する認識膜は、外部から電圧を印加することによって電氣的に結合を解離し、吸着した物質を脱離することができる (図1(b))。このとき認識膜に印加する電圧を一定に保つと、物質の脱離速度は認識膜が接触している溶液の濃度によって決まり、脱離速度は認識膜の誘電率の時間変化を計測することで判別することができる。すなわち、この常時脱離機能を組み込んだ認識システムの誘電率の時間変化を計測することで化学物質の濃度を常時計測することが可能になると考えた。

このシステムの誘電率を計測するため、本研究では SPR の電氣的計測法を用いることを提案する。SPR は物質の誘電率を計測することが可能な化学量計測方法として知られている。一般的には、金薄膜表面に照射した光の反射光強度を観測し、光エネルギーが金内部の電子の振動エネルギーに置き換わる角度 (SPR 角) を求めることで金薄膜表面に付着している物質の誘電率を算出する。しかし従来の計測方法では反射角度を計測するための走査光学系が必要となり、SPR 角度の常時計測ができなかつた。申請者らは、これまでに SPR 時に金内部に電子の振動が生じることに着目し、SPR 検出部である金薄膜をシリコン基板上に形成し、SPR によって生じた電子をシリコンを通して電流として計測することで SPR 角を反射光計測系の走査なく常時

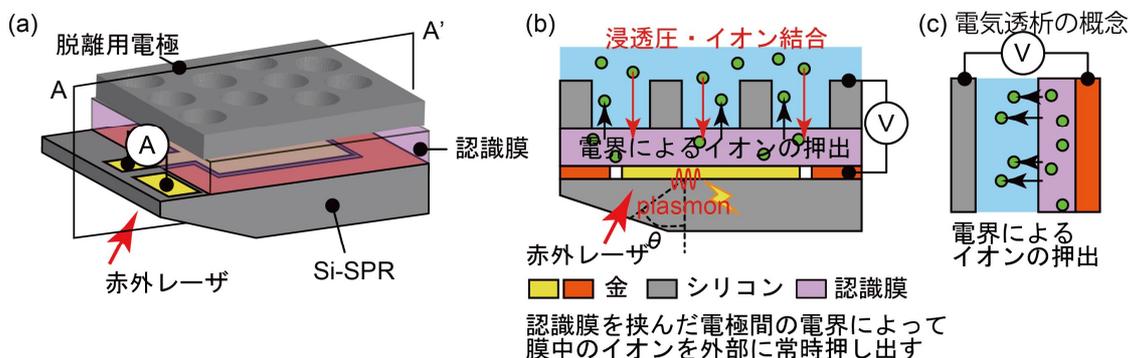


図1. 提案する常時計測可能な化学量センサ

計測する方法を実現した。このセンサを用いて認識システムの誘電率変化を計測することで化学物質濃度の常時計測が可能になると考える。

洗浄などの処理を必要とせず、化学物質の濃度変化をリアルタイムに計測し続けることが可能な化学量センサは従来方法では実現不可能な方法であり、その実証は全く新しい創造的な学術分野につながる。また従来の分析機器とは異なり、化学物質の試料を取得する現場でその濃度変化やその異常をセンシングできるようになることから、工場や環境計測、医療・ヘルスケア分野など様々な産業分野への貢献につながる研究となると考える。

3. 研究の方法

本研究では、化学物質の濃度変化を常時センシングすることが可能な化学センサを実現するため、特に化学物質を認識膜から電気的に脱離する事が可能な認識システムの実現に取り組む。この認識システムの誘電率変化を、SPR の電気的計測法と組み合わせて常時計測することで化学量センサが実現可能となる。この研究を実現するため、(1) 外部電場によるイオン交換膜の脱イオン化の検証、(2) 電気分解・洗浄中の SPR を計測するための電気的 SPR の広範囲計測方法の検証に取り組んだ。

具体的には、(1) 外部電場によるイオン交換膜の脱イオン化の検証に関しては、本研究で認識膜として利用するイオン交換膜の外部に電場を印加するための小型再生槽を試作し、外部段階によって電気分解を生じることでイオン交換膜の中から特定イオンを定常的に取り除く、電気再生法の条件を確立するとともに、その有効性を確認する(図 1(b))。

次に(2)について(1)までの検討により、電気再生法を併用する場合、共鳴角の変動が生じる可能性が予想されたため、非常に幅広い領域で生じる広い角度範囲で表面プラズモン励起を追従して計測する方法が必要となると考えた。そこで SPR センサ近傍の誘電率変化に伴う、共鳴角度の変化を電気的かつ連続的にモニタリングし、共鳴角に合わせて励起光の入射角度を調整することによってワイドレンジの SPR 共鳴角の変化、ひいては SPR デバイスに触れている材料の誘電率変化を広範囲にわたって計測することが可能な SPR デバイスを実現することが可能となる。

4. 研究成果

(1) 外部電場によるイオン交換膜の脱イオン化の検証

前述した通り、SPR デバイス上に形成したナフィオン膜に対して電気再生法を施し、ナフィオン膜が吸着した陽イオンを洗浄液を利用することなく電気的に除外する方法に関して検証した。

本研究では、味覚物質である塩化ナトリウムを溶解した水溶液に対して電解を印加し、陽電極周辺に発生させた陰イオンをナフィオン膜と反応させることでナフィオン膜に吸着した陽イオンを除外し、電気再生を施し、外部電解によるイオン交換膜の再生方法を検証した。

この検証実験では、ガラス基板上に形成した金/Cr 薄膜上にアミノ基を有する SAM 膜を形成し、その上にナフィオン膜製膜した SPR デバイスを再生対象として利用した。

まずこの SPR デバイスを陽イオン飽和状態にするため、20wt%、20ml の塩化ナトリウム水溶液中に 10 分間浸漬すること、ナフィオン膜中にナトリウムイオンを吸着させた。このとき、浸漬を行う前の塩化ナトリウム水溶液は pH 5.0 であったものが、ナフィオン膜に陽イオンのみが吸着されることで pH 3.5 まで減少した。その後、別途 20wt%、20ml の塩化ナトリウム水溶液を

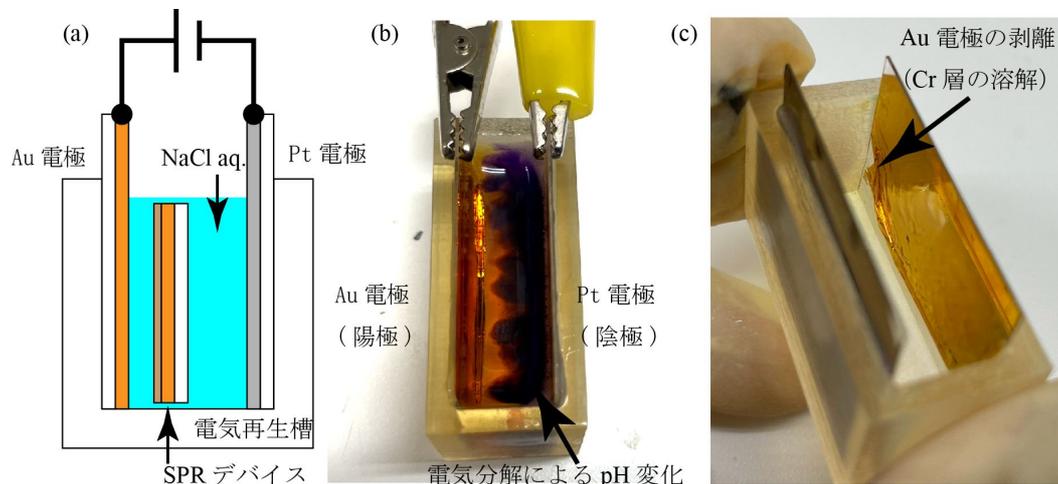


図 2. 再生槽内での電気分解による pH 変化ならびにイオン交換膜再生

用意し、既にナトリウム吸着を行ったデバイスを浸漬したところ、別途用意した塩化ナトリウム水溶液の pH が変化しなかったことから、10 分間の浸漬によって試作 SPR デバイスのナフィオン膜中にナトリウムイオンが飽和したことを確認した。

その後、陰極に白金電極・陽極に金電極を配置した幅 10 mm の電気再生槽を試作し、両極間に 5.0 V の電圧を印加することで NaCl を電気分解し、槽内のナフィオン中の陽極付近に Na イオンと強く反応する陰イオンをとどめ置くことを可能とした(図 2)。このとき槽内の pH の分布を可視化するため、パナソニック社製の pH 試験液(低 pH 時にオレンジ色に、高 pH 時に青色に発色する試験液)を試液中に混合した(図 2(b))。この電気再生槽の陽極近傍に試作した SPR デバイスを配置し、2 分間電気分解操作を続けた後、SPR デバイスを再度 20wt% 20ml の塩化ナトリウム水溶液中に 10 分間浸漬したところ、塩化ナトリウム水溶液の pH が 5.0 から 3.6 に減少することが確認できた。

この結果から、提案通り試作 SPR デバイス周囲に電場を印加し、陰イオン濃度を局所的に向上することでイオン交換膜を連続的に脱イオンし、洗浄する方法を確立した。一方で、イオン交換膜の電気再生を施す際に生じる合成物、例えば塩化ナトリウムの場合は Cl イオンによって電極が汚染され、想定外に電極(今回の場合であれば密着層として利用している Cr)および、Au/Cr 基板上にナフィオン膜を塗布した SPR デバイスにダメージが与えられることを確認した(図 2(c))。このため、SPR デバイスに対して電気再生を施しながら計測を行うためには、特に電極材料を最適化し、電気分解中に発生する化学物質などに影響を受けない電極構成・材料を検証する必要があることが分かった。また電気再生時に電気分解を利用するため、イオン濃度に大きな変化と偏りが生じ、幅広い範囲での SPR 計測を行うことが可能な計測方法が必要となることが分かった。

こうした実験結果を元に当初予定を修正し、次項に示すように、幅広い領域にて発生した SPR を電氣的にモニタリングする方法について研究を進めた。

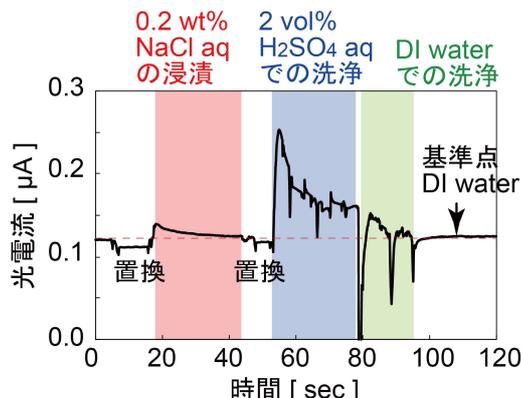
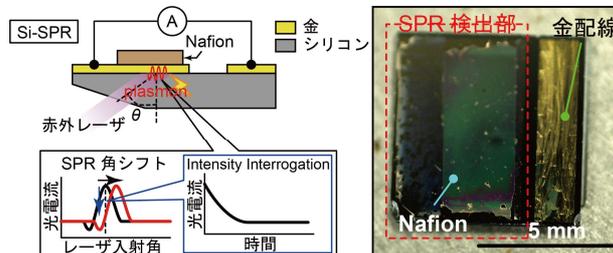


図 3. シリコンデバイス内電流に基づいた SPR 角度・誘電率変化の連続モニタリング (第 9 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム 2018)

(2) 電気分解・洗浄中の SPR を計測するための電氣的 SPR の広範囲計測方法の検証

本研究では SPR の電氣的計測方法を用いて共鳴角度の変化をリアルタイムに計測する。SPR は物質の誘電率を計測することが可能な化学量計測方法として知られている。一般的には、金薄膜表面に照射した光の反射光強度を観測し、光エネルギーが金内部の電子の振動エネルギーに置き換わる角度 (SPR 角) を求めることで金薄膜表面に付着している物質の誘電率を算出する。

しかし従来の計測方法では反射角度を計測するための走査光学系が必要となり、SPR 角度の常時計測ができなかった。申請者らは、SPR 時に金内部に電子の振動が生じることに着目し、SPR 検出部である金薄膜をシリコン基板上に形成し、SPR によって励起した電子をシリコンを通して電流として計測することで SPR 角を反射光計測系の走査なく常時計測する方法を実現した(図 4)。このセンサを用いて認識システムの誘電率変化を計測することで化学物質濃度の常時計測を可能とする。このとき、入射角を SPR 角度に固定し、SPR の共鳴角度の変化に伴う電流値の変化を元に濃度を推定する。例えば図 5 に示すように入射角を濃度 n_1 に対する SPR 角(電流のピーク)に固定し、電流値が I_2 に変化すれば濃度が n_2 に変化したと推定できる。しかし、この方法では、計測対象の濃度、誘電率変化が非常に高くなると、濃

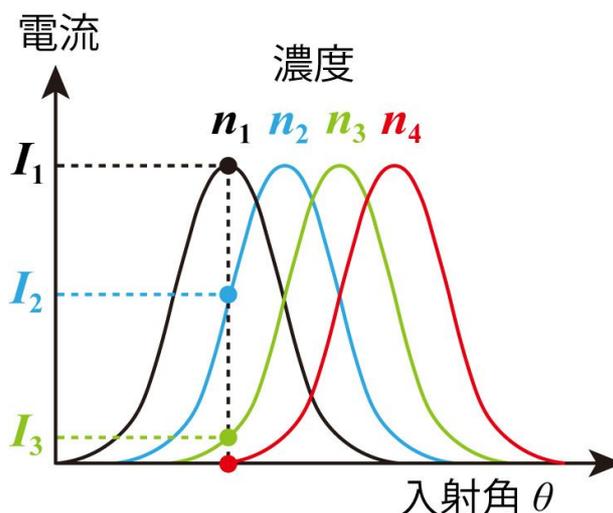


図 4. 液体試料の濃度と SPR 角の関係の概念図 (ED 研究会 2023)

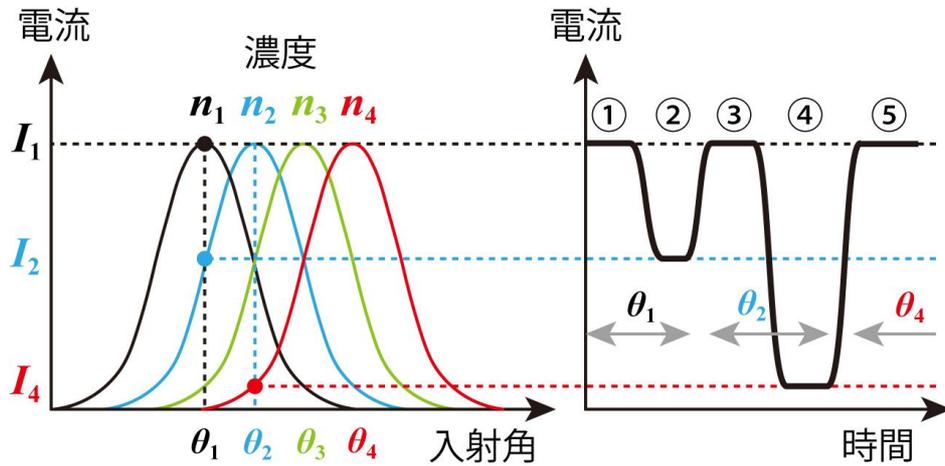


図 5. 出力電流を一定に保つためのフィードバックアルゴリズム (ED 研究会 2023)

度に関わらず電流値が 0 となり、計測不能となってしまう。

そこで SPR のリアルタイム計測における検出感度とダイナミックレンジのトレードオフを解決し、幅広いレンジで SPR の発生を連続的に検出するため、検出した SPR 電流値に応じて入射角をフィードバック制御する方法を検証した。液体試料の濃度 $n_1 \sim n_4$ に対して、共鳴角度が $\theta_1 \sim \theta_4$ にそれぞれ対応していると仮定する。このとき、濃度が n_1 のときに入射角を θ_1 とし、最大電流 I_1 が検出される状態に入射光角度を調整する。次に、計測対象物の濃度が n_1 から n_2 に変化したとすると、誘電率・SPR 共鳴角度の変化によって発生する電流が I_1 から I_2 に変化する。そこで、入射光の角度を調整し、SPR によって生じる電流の最大値が I_1 になるように調整したとき、入射光の角度は θ_2 となっているはずである。次に、濃度が n_2 から n_4 に変化したとすると、発生した電流は I_1 から I_4 に変化する。ここで再び入射光の角度を調整して最大電流 I_1 となるようにすれば、入射角は θ_4 となっているはずである。このように、電流が最大値 I_1 に維持されるように入射光の角度を随時制御し続けることで、電流値 I_1 となる入射角度から液体試料の濃度を推定することが可能となり、濃度が刻一刻と変化してもリアルタイムに追従することが可能となると考える。この説明では、説明の都合上、電流が I_2 あるいは I_4 まで変化すると仮定したが、実際には電流値が変化し始めたらすぐに入射角の制御を行うことによって、 I_1 に近い電流を維持し続け、常時濃度変化の測定が可能となる。

この原理を利用し、電流をモニタしながら回転ステージを手動で制御することによって、濃度 0 ~ 40% までのエタノール水溶液の濃度差・SPR 角度の変化を SPR 励起に伴って生じた電流から計測できることを確認した。この結果から、提案するフィードバック制御が広範囲の濃度・誘電率変化を計測する上で機能することを確認した。今後、入射光角度の調整を自動制御することによってリアルタイムに広範囲の濃度・誘電率変化の計測の実現を目指す。

将来的に、このシステムに電気再生槽を集積・連動し、SPR 角度の変化に基づいてイオン交換膜からの脱イオンを行うことによって、イオン濃度の変化の連続的なモニタリングを実現することが可能になると考える。

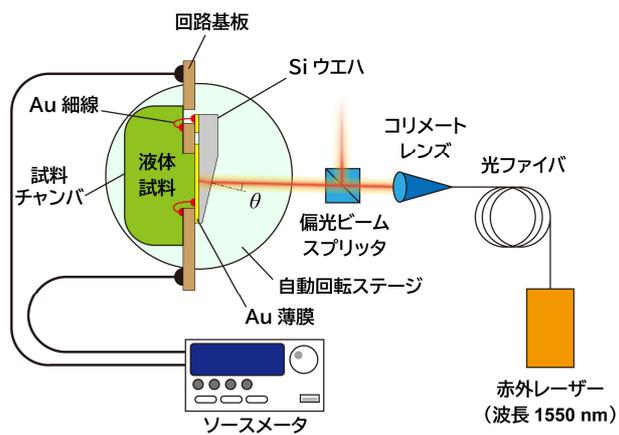


図 6. 入射光角度を制御することを想定した SPR 光学系 (ED 研究会 2023)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 K.Noda, T.Tsukagoshi, I.Shimoyama
2. 発表標題 Real-time monitoring of ion concentration using silicon SPR sensor
3. 学会等名 JCK MEMS/NEMS2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三輪 大瑛, 伊藤 拓海, 塚越 拓哉, 野田 堅太郎, アハメド・アルマスリ, 李 豊羽, 小柳 健一, 大島 徹, 下山 勲
2. 発表標題 入射角をフィードバック制御する表面プラズモン共鳴センサ
3. 学会等名 電子情報通信学会 ED 研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 土井 隆寛, 塚越 拓哉, 小柳 健一, 大島 徹, 李 豊羽, Ahmed ALMASSRI, 野田 堅太郎
2. 発表標題 緊張状態を計測するセンサのための精神性発汗計測
3. 学会等名 日本機械学会北陸信越支部2024年合同講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------