

セラミックスナノ材料の構造制御とセンサデバイスへの展開

産業技術総合研究所 材料・化学領域 極限機能材料研究部門 電子セラミックスグループ 研究員
崔 弼圭

1. テーマ設定の背景

急速な高齢化等の社会環境の変化により、ヘルスケアへの需要が増加している。我々の身体からはさまざまな生体ガスが放出され、その成分は身体の状態によって変化する。これらの変化を疾患などの指標として日常的にモニタリングすることで、健康状態の把握や疾病の予防に役立つと期待されている。従来のガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）や濃縮装置を併用した分析法は大型装置が必要であり、測定時間も長く、リアルタイム計測が困難であった。このような背景から、小型で持ち運びが可能で、住宅や車内などで簡単に使用できるガスセンサデバイスの開発に注目が集まっている。

2. 素形材分野との関連性

液相反応を活用して新しいセラミックス素形材を開発し、センサ材料に応用した。このセラミックス素形材はナノシート型の形状を持ち、表面に準安定な結晶面が露出している。そのため、従来のセラミックス素形材と比較して高いガスセンサ特性を示す。ガスセンサは、感応膜表面とガス分子との反応によってセンサ素子の電気抵抗値が変化することによって動作する。このため、ガスセンサの特性は、感応膜となるセラミックス素形材に大きく影響を受ける。また、理論計算により、準安定な結晶面が高いガスセンサ特性を示すことが報告されている。これらの知見に基づいて、準安定な結晶面を有するナノシート型セラミックス材料をセンサの感応膜に導入した。

さらに、ガス種を識別するために、複数のセンサを開発し、それから成るセンサアレイを作製するとともに、得られた応答データを、機械学習を用いて解析した。これにより、異なるガス種を高

い精度で識別できる。

3. 研究開発の成果

液相での結晶成長を利用して、広範囲に準安定な $\{101\}$ 結晶面を露出するナノシート型酸化スズ等のセラミックス素形材を開発した（図1）。また、この新しい素形材を感応膜としたガスセンサを開発した。本ガスセンサは、従来の酸化スズガスセンサ（最安定な $\{110\}$ 結晶面を有する）と比較して、より高い応答特性を示した¹⁻³⁾。さらに、液相反応での結晶成長時間を変化させることで、サイズを制御したセラミックス素形材を4種類作製し、それらを用いたガスセンサを開発した⁴⁾。

これらの開発したセンサを用いて、ストレスガス（ストレス状態の体から放出される代謝物質ガス）に対する評価を行った。その結果、高いセンサ応答特性が得られるとともに、検出限界濃度は約 200 ppt（100 億分の 2）に達した。これらのことから、開発したセラミックス素形材がストレスガスに対して優れたセンサ特性を有することが明らかとなった。

さらに、他の生体由来ガスとストレスガスを識

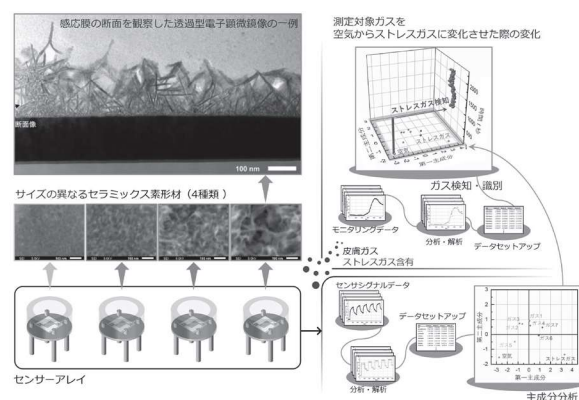


図1 素形材を感応膜としたガスセンサのアレイおよび機械学習を用いたガス識別

別するために、開発したセンサを組み合わせたセンサアレイを構築した。このセンサアレイにより取得したストレスガスと既知のバイオマーカーガスに対するセンシング信号を用いて、機械学習(主成分分析)を行った。その結果、二次元グラフ上でストレスガスが他のバイオマーカーガスとは明確に異なる領域に示されることが確認された。

以上のように、液相反応を利用して高いセンサ応答特性を持つセラミックス素形材を開発し、この素形材を組み込んだセンサアレイと機械学習を組み合わせることで、ストレスガスの識別に成功した。

4. 訴求点

現在、国内における高齢化が急速に進行しており、ヘルスケアに対する関心が高まっている。開発したガスセンサおよびガス識別技術はヘルスケア分野での貢献が期待される。セラミックスナノ材料の表面修飾等を通してセンサ応答特性を改良することにより、ストレスケア以外の様々な疾患を対象としたセンシングにも適用できると考えられる。さらに、開発したガスセンサは、市販センサに用いられている標準規格(半導体パッケージ、TO-5)にて作製されており、実用化に向けた高い互換性を有している。医療・福祉分野におけるストレス管理と疾患のスクリーニングを含め、流通・モビリティ分野でのモビリティ空間内の異臭の検知、運転者や搭乗者のストレスモニタリング、環境・エネルギー分野での大気環境への関心の高い国や地域に向けたリアルタイム大気汚染マップの提供、食品・飲料分野での食品の管理・輸送の際のコンテナ内の異臭検知、製造業・メーカー分野でのスマートフォンやスマートウォッチを用いたストレスモニタリング、航空・宇宙分野での宇宙飛行士のストレスをモニタリングする宇宙服、住宅・不動産・建築分野での都市内の匂いマップと連動した不動産物件検索、官公庁・自治体などでのスクリーニングによる渡航者の入国管理、不審物検知など幅広い波及効果が期待され、社会へ貢献できると考えられる。

参考文献

- 1) P. G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda, Improvement of Sensing Properties for SnO₂ Gas Sensor by Tuning of Exposed Crystal Face, Sensors and Actuators B: Chemical, 296, (2019) 126655.
- 2) P. G. Choi, Y. Masuda, Synthesis of Tin Oxide Nanosheets with Liquid Phase Crystal Growth for Biomarkers Sensing, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 67, 5, (2020) 271-277.
- 3) P. G. Choi, K. Kim, T. Itoh, Y. Masuda, Tin Oxide Nanosheet on Microelectromechanical System Device for Improvement of Gas Discrimination, ACS Applied Nano Materials, 4, 12, (2021) 14285-14291.
- 4) P. G. Choi, Y. Masuda, Nanosheet-Type Tin Oxide Gas Sensor Array for Mental Stress Monitoring, Scientific Reports, 12, (2022) 13874.