

整理番号	H29-J-072	報告者氏名	兵頭 健生
------	-----------	-------	-------

研究課題名	酸化物半導体球状粒子の発達した多孔質ナノ構造を活かした生体ガスへの高感度・高選択的応答挙動の発現		
<代表研究者>	機関名：長崎大学	職名：准教授	氏名：兵頭 健生
<共同研究者>	機関名：長崎大学	職名：教授	氏名：清水 康博
	機関名：長崎大学	職名：助教	氏名：上田 太郎
<p><研究内容・成果等の要約></p> <p>様々な疾病を有する患者の生体ガス(呼気ガスや皮膚ガス, 放屁など)には, 疾病の種類に応じたバイオマーカー「VOC(揮発性有機化合物)成分」が極微量含まれている。そのような VOC 成分を, ガスセンサにより「完全非侵襲」で簡単に定性・定量することができれば, 疾病初期の医療診断に与えるインパクトは極めて大きい。本研究では, 酸化物半導体材料を, 我々が有する「球状微粒子を多孔質化する技術」を応用することで, アセトンおよびトルエンに対して良好な応答特性を示すガスセンサ用材料を見いだすことを目的とした。</p> <p>まず, 酸化物球状粒子を多孔質化するためのテンプレートとして, 強力な超音波(19.5 kHz ± 1 kHz)を利用してエマルジョン中で PMMA 微粒子(平均粒径: 約 73.5 nm)を合成することに成功した。得られた PMMA 微粒子懸濁液とパラタングステン酸アンモニウムを含む各種貴金属前駆体水溶液に超音波(2.4 MHz)を照射することで噴霧させ, 電気炉内(炉心温度: 700°C)へ導入して熱分解することで, 多孔質な WO₃系球状粒子(p-wM/WO₃, w: MのWO₃に対する重量比(%), M: 添加した貴金属の種類)を調製できた。得られた粒子のアセトンおよびトルエンに対する基礎的なガスセンサ特性を評価したところ, まず, アセトンに対しては, p-0.1Au/WO₃が450°Cで最大の応答値を示し, 次いで p-0.1Ru/WO₃が400°Cで高い応答を示した。一方, これらのセンサのエタノール(ガス選択性の評価のための参照ガスとして利用)やトルエンに対する応答は, 上述した作動温度ではアセトン応答値に比べて小さな応答を示した。以上の結果より, p-0.1Au/WO₃および p-0.1Ru/WO₃は, それぞれ適した高温作動時において比較的良好なアセトン選択性を示すことがわかった。さらに, p-0.1Au/WO₃センサを例にして, (i) PMMA 微粒子による多孔質化はアセトン特性の改善に効果的であること, (ii) 現時点での作動条件下で数 ppm のアセトンに対して応答可能であることを明らかにした。</p> <p>一方, トルエンに対しては, p-0.1Pt/WO₃が350°Cで最も大きな応答を示すことを確認した。ただし, その温度では, トルエン応答値はエタノール応答値に比べると若干大きいものの, アセトン応答値と大差なかった。また, それ以上の温度においては, トルエン応答値はアセトン応答値よりかなり大きかったが, エタノール応答値と大差なかった。これらの結果より, 現在のガスセンサ素子を同じ条件で作動させるだけではトルエンセンサとして十分な特性は得られないが, マイクロセンサに実装するなどして短時間で様々な作動温度で作動させることができれば, アセトンに対してトルエンを選択的に検出するセンサとして十分機能する可能性があることを確認できた。</p>			

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

現在のところ未発表です。

今後、本報告書で報告した内容をベースに、関係学会で口頭発表・論文発表を実施する予定です。

< 研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度） >

1. 目的

現在、様々な疾病を診断するためには、内視鏡を臓器内に導入して直接観察したり、血液などを採取したりする必要がある。このような侵襲的な医療は、専門の医療関係者により行われることが必須である。さらに、患者は特定の病院まで赴いて受診せねばならないうえ、診断時のストレスも極度に大きい。一方、それらの疾病を有する患者の生体ガス（呼吸ガスや皮膚ガス、放屁など）には、疾病の種類に応じたバイオマーカー「VOC（揮発性有機化合物）成分」が極微量含まれていることが確認されている。そのような VOC 成分を、ガスセンサにより「完全非侵襲」で簡単に定性・定量することができれば、患者自身で疾病の種類およびその状況を極早期に特定できることから、疾病初期の医療診断におけるインパクトは極めて大きい。しかし、生体ガスには他の様々な成分が存在するうえ、対象の VOC 成分は極めて低濃度であることから、ガスセンサには高い次元での高感度化が求められている。本研究では、そのような高機能性を有するガスセンサ材料を、我々がこれまでの研究で見出してきた「多孔質な (p-) 酸化物半導体の球状微粒子」をプラットフォームとして開発することを試みた。すなわち、ターゲットとする VOC としてアセトンおよびトルエンを取り上げ、p-酸化タングステン (WO₃) 系球状微粒子の組成および微細構造を最適化することで、上述した 2 種類の VOC に高感度に応答するガスセンシング材料の設計手法を確立することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 超音波アシスト懸濁重合法による PMMA 粒子の合成

所定量のメタクリル酸メチル (MMA) モノマー、過硫酸アンモニウムおよび라우リル硫酸ナトリウムをイオン交換水に適量加え、強力な超音波ホモジナイザー (19.5 kHz ± 1 kHz, 日本精機製作所製 US-150T) で超音波を直接照射 (30 min, 液温: 60°C) することで、PMMA 微粒子懸濁液を調製した。得られた PMMA 微粒子の粒径分布は、動的光散乱法 (DLS, マルバーン製 HPPS) により評価した。

2.2 超音波噴霧熱分解法による多孔質酸化物の調製

得られた PMMA 微粒子懸濁液とパラタングステン酸アンモニウム、各種貴金属前駆体水溶液 (HAuCl₄, Pd(NO₃)₂, PtCl₄) を所定の割合で混合することで、前駆体溶液を得た。これらの溶液を超音波噴霧 (周波数: 2.4 MHz) により電気炉内 (炉心温度: 700°C) へ導入し熱分解することで、多孔質な WO₃ 系球状粒子 (p-wM/WO₃, w: M の WO₃ に対する重量比 (%), M: 添加した貴金属の種類) を得た。また、比較として PMMA 微粒子懸濁液を用いずに、PMMA 由来の細孔を有さない WO₃ 系球状粒子 (d-WO₃ あるいは d-wM/WO₃) も作製した。得られた粒子の微細構造は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-7500F) により観察し、窒素吸脱着法により細孔分布や比表面積を評価した。

2.3 半導体ガスセンサの特性評価

得られた粒子をくし型白金電極 (電極間隔: 約 200 μm) 付きアルミナ基板にスクリーン印刷し、550°C で 5 h 熱処理してセンサ素子を作製した。それらのセンサ素子のアセトンおよびトルエンに対する応答特性を、エタノールに対する応答特性とともに空气中で測定した。なお、ガス応答の大きさは、被検ガス導入から 10 分後の抵抗 (R_g) と空气中的抵抗 (R_a) との比 (R_a/R_g) と定義した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、本研究で調製した細孔形成テンプレート用 PMMA 微粒子の懸濁液中における細孔分布を示す。強力な超音波を照射することで水中に生成した

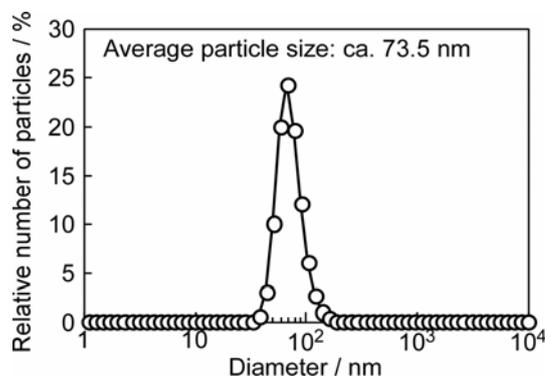


Figure 1. Particle-size distribution of PMMA microspheres synthesized in this study.

微小な o/w (oil in water) エマルジョン内で MMA モノマーが重合し、比較的狭い分布範囲で均一な球状 PMMA 微粒子 (平均粒径: 約 73.5 nm) を得ることができた。

この PMMA 微粒子をテンプレートとして超音波噴霧熱分解法を利用することで、p-WO₃ 系球状粒子が調製できた。Fig. 2 に、センサ素子を作製する際の熱処理時と同じ温度 (550°C) で再熱処理した d-WO₃, p-WO₃ および p-0.1M/WO₃ の SEM 写真を比

表面積 (Ssa) とともに示す。得られた粒子はすべて球状で、p-WO₃ および p-0.1M/WO₃ には、PMMA 微粒子の大きさ (粒径: 約 70 nm) の約 70% に相当する 50 nm 程度の細孔が形成された。さらに、貴金属の添加は、WO₃ 粉末の細孔径や比表面積に大きく影響を与えないことを確認した。また、再熱処理前後の X 線回折パターンや SEM 写真から、再熱処理は結晶構造の変化や粒成長にほとんど影響を与えないことを確認した。

得られた粒子を利用して半導体ガスセンサを作製し、その特性を評価した。Fig. 3 に、p-WO₃ セン

サおよび p-0.1M/WO₃ センサ (膜厚 20 μm 程度) の 100 ppm アセトン, エタノール, トルエンに対する応答値の温度依存性と、それらの 450°C における応答回復曲線を示す。アセトンに対しては、p-0.1Au/WO₃ が 450°C で最大の応答値を示し、次いで p-0.1Ru/WO₃ が 400°C で高い応答を示した。一方、これらのセンサのエタノール (日常生活で雑ガスとして常に存在する可能性が高い VOC であり、本研究では半導体ガスセンサの選択性を評価するための参照ガスとして利用) に対する応答は、作動温度が高くなるとともに増加する傾向を示したが、上述した作動温度ではアセトン応答値に比べて小さな応答を示した。

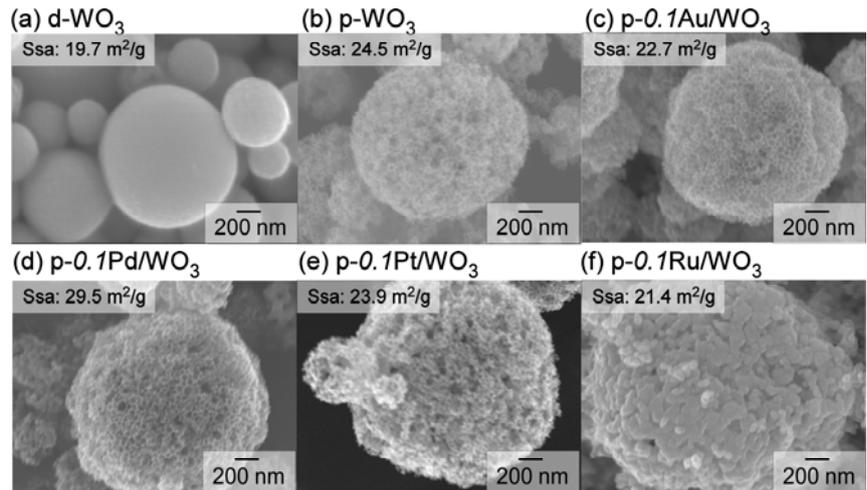


Figure 2. SEM photographs of d-WO₃, p-WO₃ and p-wM/WO₃ powders.

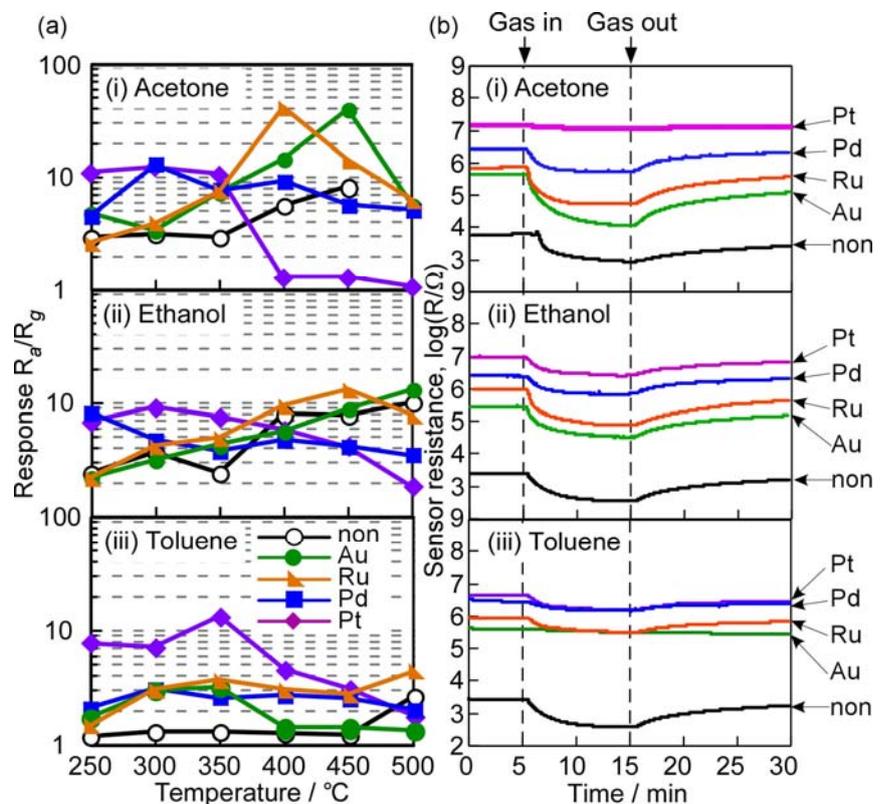


Figure 3. (a) Operating temperature dependences of the magnitude of responses of p-WO₃ and p-0.1M/WO₃ to 100 ppm (i) acetone, (ii) ethanol, and (iii) toluene in air and (b) their response transients at 450°C.

さらに、それらのセンサは、高いアセトン応答を示す温度においてはトルエン応答値も小さかった。以上の結果より、 $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ および $p\text{-}0.1\text{Ru}/\text{WO}_3$ は、それぞれ適した高温作動時において比較的良好なアセトン選択性を示すことがわかった。

一方、トルエンに対しては、 $p\text{-}0.1\text{Pt}/\text{WO}_3$ が 350°C において最も大きな応答を示すことを確認した。ただし、その温度では、トルエン応答値はエタノール応答値に比べると若干大きいものの、アセトン応答値と大差なかった。また、それ以上の温度においては、トルエン応答値はアセトン応答値よりかなり大きかったが、エタノール応答値と大差なかった。以上の結果より、現在のガスセンサ素子と同じ形状・同じ条件で作動させるだけではトルエンセンサとして十分な特性は得られないが、例えば熱容量のかなり小さいマイクロセンサに $p\text{-}0.1\text{Pt}/\text{WO}_3$ を酸化物膜として実装して短時間で様々な作動温度で作動させると、アセトンに対してトルエンを選択的に検出可能なセンサとして十分機能すると期待できる。

次に、アセトンに対し良好な応答特性を有する Au 添加 WO_3 センサに着目し、 $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ 、 $d\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ および $p\text{-}0.05\text{Au}/\text{WO}_3$ の 450°C における 100 ppm アセトンに対する応答特性を調査した。得られた応答回復曲線を Fig. 4 に示す。 $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ は $d\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ に比べて、高い応答特性を示したことから、PMMA 微粒子を利用した多孔質化（球状粒子への直径 100 nm 以下の細孔導入）はアセトン応答に対して効果的であることが確認できた。さらに、 $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ は $p\text{-}0.05\text{Au}/\text{WO}_3$ よりも良好な応答特性を示した。また、Au 添加量が異なると空気中および被検ガス中の素子抵抗が変化した。以上のことから、センサ膜中の貴金属ナノ粒子の分布状態が素子抵抗値や応答特性に影響を及ぼすと考えられる。今後、電子顕微鏡観察や X 線光電子分光測定などにより Au の分散状態や化学状態を明らかにすることで、Au 添加がセンサ特性に与える影響を解明する所存である。Fig. 5 に、 450°C における $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ センサの 10, 50, 100 ppm アセトンに対する応答回復曲線とアセトン応答値の濃度依存性を示す。アセトン濃度が減少するとともに応答値は減少するが、10 ppm においても $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ センサは比較的良好な応答特性を示すことを確認した。さらに、アセトン濃度と応答値のデータの外挿から得られる測定下限濃度は約 3 ppm であり、数 ppm レベルのアセトンにも応答する可能性があることを確認した。今後は、作動方式をより最適化することで（センサ素子自身に取り付けたヒーターによる自己加熱作動、マイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) により作製したセンサプラットフォームのガス感応（酸化物）膜への $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ 粒子の適用など）、VOC 応答特性の改善に取り組んでいく所存である。

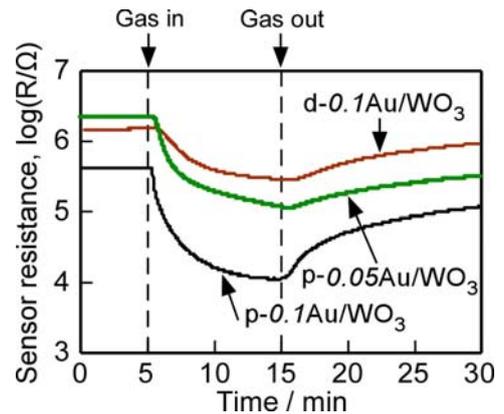


Figure 4. Response transients of $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$, $d\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ and $p\text{-}0.05\text{Au}/\text{WO}_3$ to 100 ppm acetone in air at 450°C .

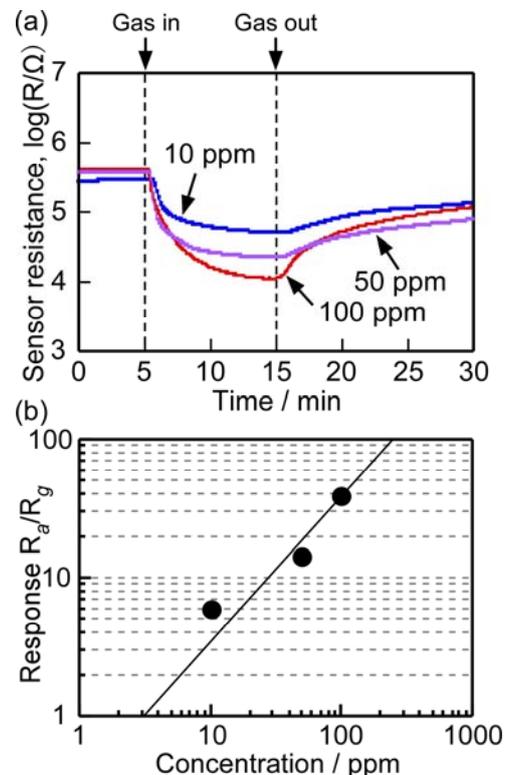


Figure 5. (a) Response transients of $p\text{-}0.1\text{Au}/\text{WO}_3$ sensors to 10–100 ppm acetone in air at 450°C and (b) concentration dependence of the response.