

整理番号	2021-J-023	報告者氏名	小松啓志
------	------------	-------	------

研究課題名

ヒエラルキーなセラミックス構造体を用いたテラヘルツガスセンシング

<代表研究者> 機関名： 国立大学法人長岡技術科学大学 職名：助教 氏名：小松啓志

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

がんなど疾病では、時系列で細胞のナノスケール構造が変化する為、未病の状態でも呼気ガスなどの生体シグナル応答変化から、早期発見できると期待されている。呼気ガスは、主に、アルコール類の極性分子、無極性分子、 σ 結合をもつ飽和炭化水素、 π 電子のような広がった電子をもつ芳香族炭化水素で構成され、揮発性化合物(VOC)と総称される。

ガス分析方法として、半導体ガスセンサ、ガスクロマトグラフィ—質量分析計(GC-MS)、赤外(IR)領域、テラヘルツ(THz)波領域の振動スペクトルを用いた分析法がある。半導体式ガスセンサは、材料表面でのガス吸着時の表面電気伝導を原理として、極微量濃度の検知が可能だが、水蒸気などの妨害ガスの影響で呼気ガス計測には向いていない。GC-MS法は、成分の篩分けを原理とし、微量物質を分離・同定・定量できるメリットがあるが、高い専門知識と時間を要する。IR分析法では高速検出が可能だが、他分析法より感度が低いため、分析ガスの濃縮を要する。THz波は極性ガス分子などの有機化合物の回転運動による吸収が現れる周波数領域に位置する。特にTHz時間領域分光(THz-TDS)法は、光学定数(誘電率や屈折率)の実部と虚部が同時に得られ、時間波形より時系列的にサブピコ秒(1ps=10⁻¹²s)オーダーで試料のインパルス応答から情報を得られる。つまり、THz波は、理論的にはガスの「ありのままの状態」を捉えられ最も呼気ガス分析に適しているといえる(R.M.Smith et al, Anal.Chem. 87 (2015)10679)が、周波数分解能はせいぜいMHzオーダーといわれている。

本研究では、この問題に従来とは異なる観点から挑む。テラヘルツ波を用いたガス分析の測定系にセラミックス材料による“篩”効果(K.Komatsu et al, Trans.MRSJ 44 (2019)157)と“表面修飾”効果(K.Komatsu et al, J. Mater. Sci. Res 5(2016)50)を導入した。細孔内で生じるKnudsen拡散理論に基づく篩効果(Yu-Chun Chiang et al J. Environ. Eng. 127(2001)54.)、線形の溶媒和エネルギー関係(LSER)理論に基づく表面修飾効果(I.Sugimoto et al, Anal Bioanal Chem 399(2011) 1891)に着目した。孔径4-50nmの多孔質ガラス中に、テラヘルツ光透過性のセラミックスウイスキーを配列させた。ウイスキー付加による表面形態デザインで光学的な吸着質の篩分けを試みた。更に終端構造を変化させセンシング表面の電気陰性度を変化させた(図1)。①THz-TDS時間波形スペクトルを得、②各VOC成分吸着前後での時間波形スペクトルを位相の差へ高速フーリエ変換(FFT)処理し1ppm以下のVOCガス検知とkHzオーダーの周波数領域での高選択センシングに挑戦した。

p p mオーダの濃度のVOCガス成分を安定供給できるシステムとして、温度・圧力制御型特注システムとクリーンエアユニットに接続したパーミエータとVOC成分のディフュージョンシステムを用いた。この時、パーミエータ供給会社と供給できるVOC成分と濃度の協議の結果、ppb オーダでのガス供給は、現行の技術では難しいとのことで、p p mオーダでの極性分子である、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドとトルエンの3種類のガスに関して、テラヘルツガスセンシングを実施した。結果、大気下で短時間、非接触にVOCガスを光学センシングできることがわかった。VOCガス吸着前後の位相の差は、セラミックス種とセンシング対象ガスの組み合わせでセンシング応答（応答量、時間に対する応答挙動）が異なることが明らかになった。

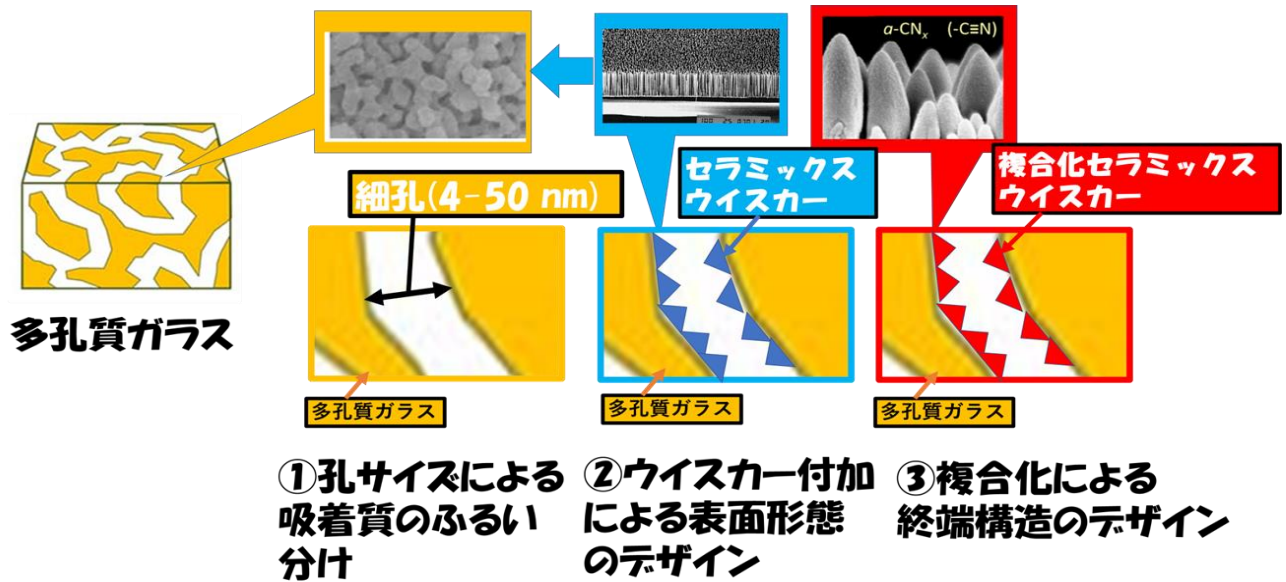


図1 本研究のコンセプト。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>
 特になし。令和5年度中での研究発表を予定。

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

1-1 関連する日本及び外国での研究の現状

THz 領域の周波数(100GHz~10THz)は、電波と光波の境界に位置する。FT-IR が主に単分子を観測対象としているが、THz では、2 分子以上を観測対象とできる。気体試料の分光測定では、回転遷移まで分離した高分解能分光を実現することが目的となる。個々のスペクトル線の精密な周波数測定が重要視される。即ち、MHz を切る kHz の領域でどれだけ精度のよい周波数測定を行うかが競われている。

ガス分子と固体表面との相互作用を利用した、①ZnO センサを用いた VOC ガスセンシング (A.Gaiardo et al, Sensors and Actuators B 237 (2016) pp.1085)、②炭素材料を用いた VOC ガスセンシング(Y.-C. Chiang et al, J. Environ. Eng. 127 (2001) pp.54)、③THz 波による VOC ガスセンシング (Verner K. Thorsmølle et al, Chimia 61 (2007) 631) の報告もある。迅速かつ簡便な THz 波による極性が異なる VOC ガス 4 種類についてのガスセンシングが報告されている(B. You et al, Optics Express, 23, (2015) pp. 2048)。また、酸化物センサにおいては、ZnO の VOC ガスセンシング性能は、その形態に依存すること (M.Yao et al, Sensors and Actuator B 186 (2013) 614-621) が報告されておりまた、50nm 以下の細孔における Knudsen 拡散は理論的に立証されているが、理論計算から拡散できるガス濃度は極希薄であり、それは半導体ガスセンサーの下限以下(1ppm 以下)であるといわれている(G.Saki et al, Sensor and Actuators B80(2001)125)。

1-2 本研究計画における問題提起

テラヘルツ波の周波数分解能はせいぜい MHz オーダといわれている呼気ガスの THz ガスセンシングが実現しない理由の一つに、得られるスペクトルがブロードであることが挙げられる。分光学的分析において、スペクトル線の幅は、主にドップラー幅と圧力幅に支配される。テラヘルツ域では、ドップラー幅と圧力幅どちらも無視できない為、ブロードなスペクトルとなる。実際の呼気ガスを想定すると、VOC 成分分子間に働く弱い水素結合やファンデルワールス力などにより水分子が結び付き、分子クラスターをつくと予想される。特に、1-3THz の周波数帯域には、水素結合などの分子間力の振動があり、精密な測定には、各 VOC 成分分析について成分自身の変質と THz スペクトルの S/N がトレードオフの関係にあり、適切な温度と圧力の決定と周波数解析の為、未病診断の実現には時間を要すると考えられる (T.E.Rice et al, Applied Physics B (2020) 126)。

1-3 本研究計画の特徴

本研究で提案する材料の組み合わせによる THz 応答の差異および THz 波を用いた固体-気体界面反応に着目した例は存在しない。ガスクロマトグラフィー (GC) と酸化物半導体素子を用いたガスセンサ(例えばフィガロ技研(株))を用いた VOC ガスのような揮発性有機化合物センシングの既存技術は実用化されている。しかしながら、低分子を即時に識別・認識するセンサ技術はほぼ皆無といえる。テラヘルツ波を用いたガス分析の測定系にセラミックス材料による“篩”効果と“表面修飾”効果に着目し、THz 波を用いたスマートフォンなどに搭載可能な超省電力・小型通信システムの指針を示すことに挑戦し、THz を用いた新しいヘルスケアエンジニアリングを展開する。

1-4 本研究で用いる特徴的な薄膜作製技術：大気開放型化学析出 (CVD) 法

大気開放型 CVD 装置は気化器、ノズルおよび加熱台から成り、非常に単純な構成の CVD 装置で大気中において酸化物膜の合成が可能となっている。気化器は、円筒型容器が用いられ内部に試料を設置する台が存在する。気化器加熱は円筒型容器外周に巻かれたヒーターによるものと内部の台を直接加熱するヒーターの 2 種類を使用して原料を気化させる。加熱によって気化され

た原料ガスは、配管内をキャリアガスによってノズルへと輸送される。ノズルの噴出口はスリット状になっており、原料ガスは直下に噴出し加熱台上の基板へと供給される。原料ガスは基板上で化学反応によって薄膜を形成するため、反応の進行を促進するために加熱台の温度を適切に設定する必要がある。この大気開放型 CVD 装置の利点を以下に示す。

- ① 真空機構を必要としない。
- ② 原子層堆積 (ALD) 法等に比べて堆積速度が大きい。
- ③ 反応に大気中の酸素を取り入れて酸化物を合成する。
- ④ 原料用溶媒として有機溶媒を必要としないため爆発等の危険性がない。
- ⑤ 形態が特異な結晶(例えば、ウイスキー)を成長させることが可能である。
- ⑥ 高い配向性を有する結晶膜を高速成長可能である。

したがって、大気開放型 CVD 装置は他の CVD 装置と比較して安価での運用が可能であり、また容易な酸化物薄膜の合成を可能とする。CVD 法では原料ガスがノズルから噴出された後、基板表面へと輸送される。原料ガスは気相反応によって反応中間種が生成し、基板表面での吸脱着を繰り返しながら表面マイグレーションによって原子が規則的に配列する。これにより欠陥の少ない結晶析出を可能とする。また原料はガス状であることから、基板表面の微細な凹凸に対して均一に製膜することが可能であり良好な段差被覆性を示す。また、機械研磨、エッチング等の平滑化手法に比べ、作製する膜物質以外によるコンタミネーションが起こる可能性が低いという利点も挙げられる。

1-5 本研究計画の意義

がんなど疾病では、時系列で細胞のナノスケール構造が変化する為、未病の状態でも呼気ガスなどの生体シグナル応答変化から、早期発見できると期待されている。呼気ガスは、主に、アルコール類の極性分子、無極性分子、 σ 結合をもつ飽和炭化水素、 π 電子のような広がった電子をもつ芳香族炭化水素で構成され、揮発性化合物(VOC)と総称される。

ガス分析方法として、半導体ガスセンサ、ガスクロマトグラフィー—質量分析計(GC-MS)、赤外(IR)領域、テラヘルツ(THz)波領域の振動スペクトルを用いた分析法がある。半導体式ガスセンサは、材料表面でのガス吸着時の表面電気伝導を原理として、極微量濃度の検知が可能だが、水蒸気などの妨害ガスの影響で呼気ガス計測には向いていない。GC-MS 法は、成分の篩分けを原理とし、微量物質を分離・同定・定量できるメリットがあるが、高い専門知識と時間を要する。IR 分析法では高速検出が可能だが、他分析法より感度が低いため、分析ガスの濃縮を要する。THz 波は極性ガス分子などの有機化合物の回転運動による吸収が現れる周波数領域に位置する。特に THz 時間領域分光(THz-TDS)法は、光学定数(誘電率や屈折率)の実部と虚部が同時に得られ、時間波形より時系列的にサブピコ秒(1ps=10⁻¹²s)オーダーで試料のインパルス応答から情報を得られる。つまり、THz 波は、理論的にはガスの「ありのままの状態」を捉えられ最も呼気ガス分析に適しているといえる(R.M.Smith et al, Anal. Chem. 87 (2015)10679)が、周波数分解能はせいぜい MHz オーダといわれている。以上より、高確度な未病診断実現のため、THz 波を用いた呼気ガス分析方法の開発は必須テーマである。

2. 実験方法と結果

2-0 本研究計画の実施前の状況 (経過・進捗度)

2-0-1 テラヘルツ波透過性を有するセラミックス構造体の作製

①大気開放型 CVD 法で得られた ZnO ウイスキーが THz 透過性を有し、その THz 透過特性は、セラミックス材料の組み合わせによって異なることを確認した。構造体の仕事関数が増加したことから、材料内のバンド構造が変化したと考えられた (小松、公益財団法人カシオ科学振興財団研究助成成果報告論文集(2020)66)。

2-0-2 セラミックス構造体を用いたテラヘルツガスセンシングの試み

THz-TDS は、物質の THz 吸収・分散スペクトルの過渡的变化をピコ秒程度の時間分解能で測定することができるが、一方で得られるスペクトルはブロードである。予備実験から、大気開放型 CVD 法で得られた ZnO に THz 応答性があることが分かった。更に、ZnO の表面にアモルファス炭素を設けることで応答性が異なっていた。過去には、別の研究テーマで多孔質炭素材料の研究から細孔構造がガス吸着特性を決定することを明らかにしてきた。これらから「酸化物/炭素材料を基盤とした、テラヘルツ波を用いた高選択性を有する呼気分析技術を設計できる」と確信し、本研究を構想するに至った。この結果は、ACS Omega 2022, 7, 35, 30768-30772、THz Gas Sensing Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy with Ceramic Architecture, <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.2c01635> で公開されている。

2-1. セラミックス構造体の構造解析

センシング材料の分光学的構造解析を実施した。大気開放型化学気相析出 (CVD) 法を用いて、ビス(ジヒパロイルメタナト)亜鉛を原料に ZnO ウィスカーを多孔質ガラス基板上に作製した。更にナノ細孔中の ZnO へのアモルファス炭素修飾は、先行研究 (H.Tian et al, Sensors and Actuator B 195 (2014) 13) を参考にシランカップリング剤 (APTES) とグルコース水溶液原料中にサンプルを浸漬、大気焼成することで試みたが、こちらの方法では、アモルファス炭素材料を上手く、ナノ細孔中に存在させることができなかった。そこで、ECR-CVD 法を用いて終端構造が異なるアモルファス炭素を作製した。テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) 装置で構造体の THz 波透過特性を確認した。2-2 セラミックス構造体によるテラヘルツガスセンシングの実証で用いたサンプルは、THz 波透過性を有していた。また、FIB-TEM 分析で得た多孔質ガラスの 3 次元 SEM 像から、深さ方向への均一な気孔の存在を確認できた。

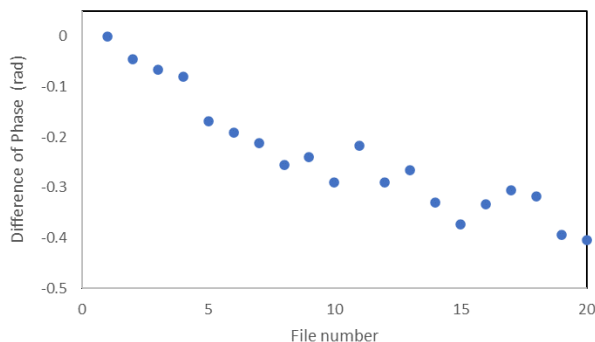


図2 トルエンのテラヘルツガスセンシング結果の一例。

2-2 セラミックス構造体によるテラヘルツガスセンシングの実証

THz-TDS センシングシステムを用いて、VOC ガス供給前後の THz 時間波形を得た。本研究では、VOC 成分の中で肺がんの主要ながんマーカー群、極性分子であるアセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、メタノール、アセトン、非極性分子であるウンデカン、イソプレン、エチルベンゼンが非極性分子をセンシングターゲットと置いた。上記極性分子は 0.4THz 付近の周波数解析を実施すればよい (Borwen You et al, OPTICS EXPRESS 23 (2015)2048) と予想されたが、予備実験からは 0.9-1.2THz の位相の差に優位な差を見出されている。この時、パーミエータ供給会社と供給できる VOC 成分と濃度の協議の結果、ppb オーダでのガス供給は、現行の技術では難しいとのことで、ppm オーダでの極性分子である、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドとトルエンの 3 種類のガスに関して、テラヘルツガスセンシングを実施した。この時、アセトアルデヒドは、0.1-1.0ppm、ホルムアルデヒドは 0.025-0.1ppm、トルエンは 0.05-1.0 ppm にそれぞれ調整した。ガス発生には、温度-圧力制御型特注システムとクリーンエアユニットに接続したパーミエータと VOC 成分のディフュージョンシステムを用いた。各濃度に調整された VOC 成分溶液を気化させ、同様に波形を得た。1ppm 以下のガスのセンシングと kHz オーダの周波数領域での分類を目指した。結果、大気下で短時間、非接触に VOC ガスを光学センシングできることがわかった。VOC ガス吸着前後の位相の差は、セラミックス種とセンシング対象ガスの組み合わせでセンシング応答が異なることが明らかになった (トルエンでの実施一例を上図 2 に示す。投稿論文等のため、解析結果や詳細データは非公開とさせていただきます。) 現在は、得られた時間一位相の差の関係に関して、フィッティングを実施中である。得られた結果を投稿論文に纏め、令和 5 年度中での投稿を計画している。