

1. 研究開発の目的

ホルムアルデヒド (formaldehyde: FA) は、代表的な揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound: VOC) の一つで、常温では無色で反応性の高い刺激性ガスである。FA は接着剤や塗料などのほか、高い消毒効果からしばしばホルマリン (FA の 37%水溶液) として消毒剤、防腐剤、医療器具の洗浄や病理標本の作製などに利用されている。一方で、FA に起因するシックハウス症候群等の深刻な健康被害が指摘されている。特に、生活環境の FA が健康に及ぼす影響について詳細に調査が行われており、世界保健機構や厚生労働省の定める指針値 (80ppb) を下回る 50ppb 程度の濃度であっても、眼部の刺激や小児アレルギーの罹患リスクが増加するという報告がある (図 1)。こうした健康への影響は、環境中 FA 濃度が 20ppb を下回る環境ではほとんど報告されていない。このことから、我々は FA 濃度が 20ppb 以下の状態を健康環境と考え、このような環境の管理・改善のためのガスモニタリング技術として、多様なガス成分が混在する環境中で FA を高感度・選択的にモニタリング可能な生化学式ガスセンサ(バイオスニファ)の開発を行った。

2. 研究開発の内容

FA を計測するためのデバイスとして、指示薬の変色域を読み取るガス検知管法や、酸化物表面における吸着と酸化反応による電子移動度の変化を利用した半導体センサ等が販売されている。しかし、これらの計測方法は共存する他のガス成分に影響を受けやすい(選択性が低い)、連続的な計測が行えない、絶対的な感度が不足している、等の理由から室内環境でごく低濃度の FA をモニタリングするにはいずれも一長一短があり、連続計測で感度と選択性を両立することは困難であった。

そこで、生体触媒であるホルムアルデヒド脱水素酵素 (formaldehyde dehydrogenase: FALDH) を分子認識素子として用い、その反応生成物である還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (nicotinamide adenine dinucleotide: NADH) と呼ばれるタンパク質を蛍光検出することで、サブ ppb レベルの感度を有する FA 計測用バイオスニファを開発した。

本センサは中心波長 340nm の紫外線 LED を励起光源とし、光ファイバプローブ近傍で発生された NADH が放出する蛍光を光電子増倍管で検出する (図 2)。酵素の分子認識機能はタンパク質の立体構造に基づくことから、気相中、つまり乾燥した状態では活性が失われる。そこで、感応部には FALDH を固定化した酵素膜を隔膜としたフローセルを適用し、NAD⁺を含むリン酸緩衝液を酵素膜に常時供給するとともに、反応生成物等を洗浄除去することで、FA の連続計測を可能とした。

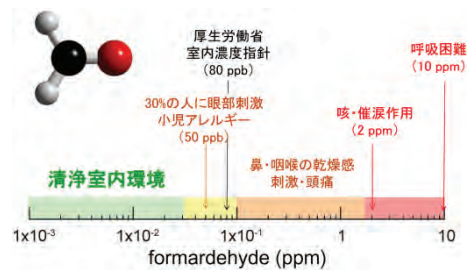


図 1 ホルムアルデヒド濃度と症状

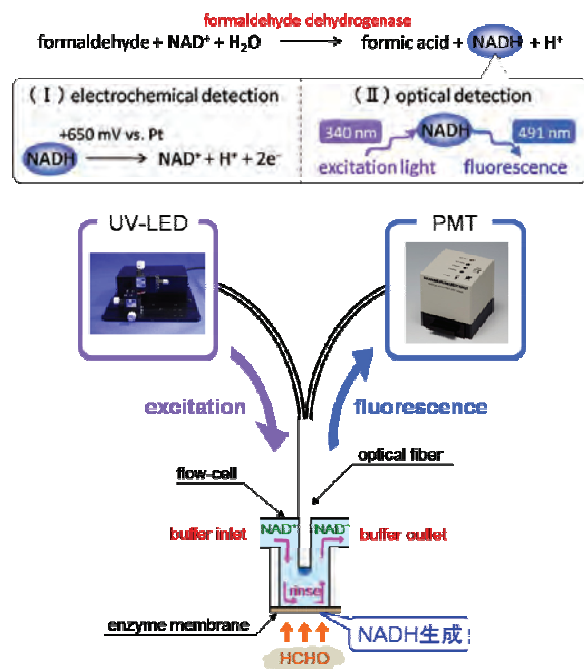


図 2 光学式ホルムアルデヒドの検出原理

研究開発体制



三林浩二 工藤寛之 荒川貴博 王 昕 月精智子

リーダー 三林浩二 東京医科歯科大学 教授
 参画研究者 工藤寛之 東京医科歯科大学 講師
 荒川貴博 東京医科歯科大学 助教
 王 昕、月精智子 都産技研
 参画企業 柴田科学株式会社

3. 研究開発の成果

本研究では、先に述べた検討を進め、図3に示すFA用バイオスニファを開発した。本センサは、UV-LED をNADH の励起光源として用いることで、従来の水銀ランプ等と比較すると消費電力や発熱が大幅に低減され、可搬性の高い小型のシステムとなっている。表1に示すように、本センサの特長は「高感度」・「連続計測可能」・「高ガス選択性」の3つを高い水準で兼ね備えている点である。特に、光源や検出光学系、化学反応の系などについて改良を行うことで、750ppt~という超高感度でのモニタリングを可能とした。

図4は開発したバイオスニファによるFA ガスのモニタリング結果を示したものである。FA ガスの負荷に伴う著しい蛍光出力の上昇と安定値が得られ、ガスの負荷を停止した際には、リン酸緩衝液の洗浄効果によって出力が初期値に回復可能で、FA ガスの連続計測を行うことができる。また、FALDH を分子認識素子として用いたことでガス選択性も飛躍的に向上し、FA 以外には殆ど応答を示さない、高い選択性が得られている。

新技術の開発としての研究プロジェクトに加え、本研究成果の製品化に向けた参画企業に対する技術移転についても積極的に進めている。製品化の過程で生じた課題についてフィードバックを企業側から受け、それに応じた新しい技術開発を行うなど、産学公で緊密に連携し、製品化に向けた取り組みに展開している。

【参考文献】 Kudo H, Suzuki Y, Gessei T, Takahashi D, Arakawa T, Mitsubayashi K, Biochemical gas sensor (bio-sniffer) for ultrahigh-sensitive gaseous formaldehyde monitoring, *Biosensors and Bioelectronics*, 26,854-858, 2010

4. 今後の展開

現在、当グループでは更なる高感度化について検討を進めており、環境や生体（あるいは天然）由来の極微量のFA をモニタリングするため、pptレベルの超高感度計測をめざした技術開発を行う予定である。なお本研究成果はFA用生化学式ガスセンサのみならず、多様なNADH 蛍光検出型のバイオセンサとしても応用可能で、アルコール脱水素酵素を用いたエタノールセンサや、アミノ酸代謝異常症の評価を目的とした医療用バイオセンサなどへの展開も可能である。

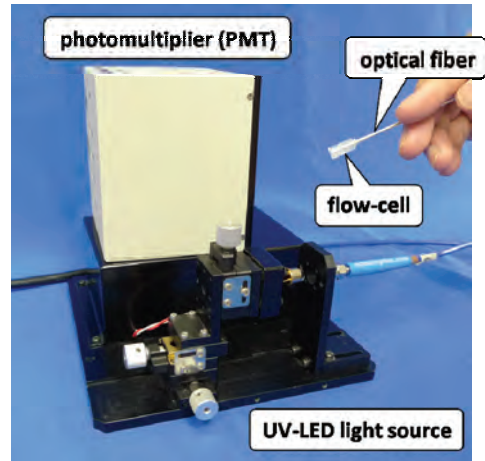


図3 FA用バイオスニファの外観写真

表1 FA用バイオスニファと従来技術の比較

	ガスクロマトグラフィ	固体ガスセンサ	ガス検知管	バイオスニファ
種別	分析装置	センサ	センサ	センサ
感度	0.01ppb~	10ppb~	50ppb~	0.75ppb~
選択性	高	低	中	高
連続計測	不可 (数日/分析)	可能	不可 (30分/計測)	可能

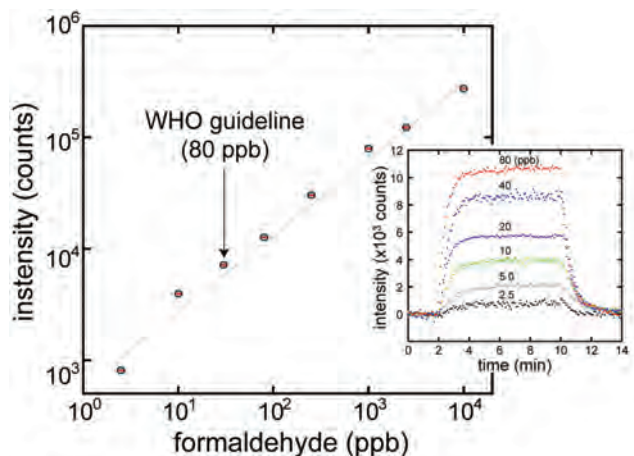


図4 FA用バイオスニファの定量特性及び応答性 (H. Kudo et al. *Biosens Bioelectron* 26, pp.854-858)

1. 研究開発の目的

室内環境における VOC（揮発性有機化合物）によるシックハウス症候群や化学物質過敏症などの健康影響が社会問題になっている。VOC の一つであるホルムアルデヒドを高感度で選択的に測定可能な生化学式ガスセンサが東京医科歯科大学の三林教授のグループにより開発された。本研究では、東京医科歯科大学で開発された生化学式ガスセンサの特徴を有効に活用し、室内環境測定に適した持ち運び可能な可搬型のホルムアルデヒド測定器の開発を行った。

2. 研究開発の内容

室内環境のホルムアルデヒドを測定する方法として、ホルムアルデヒドを含む被検空気を DNPH（2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン）含浸シリカゲルを充填した捕集管などに空気吸引ポンプで捕集（アクティブ法）、サンプラーを吊り下げるなどして自然吸引して捕集（パッシブ法）し、捕集後、ガス濃度を分析する方法や検知管でガス濃度を色の変化により測定する方法、半導体センサなどのセンサ式などがあり、各々の測定方法について、長所・短所がある。東京医科歯科大学で開発されたホルムアルデヒド測定が可能な生化学式ガスセンサは、従来の測定方法に比べ、選択性に優れホルムアルデヒド以外の夾雑物の影響をほとんど受けず、高感度で連続モニタリングができる特徴を有している。

本研究では、東京医科歯科大学で開発された生化学式ガスセンサの特徴を有効に活用し、室内環境中のホルムアルデヒド測定が可能な可搬型の測定器の開発を行った。生化学式ガスセンサの構成図を図1に示した。酵素固定化膜（センサ素子）には、ホルムアルデヒドと酸化型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NAD⁺）を認識し、ギ酸と還元型の NADH を生成するホルムアルデヒド脱水素酵素（FALDH）が存在する。NADH に紫外線（340nm）を照射すると、ホルムアルデヒド濃度に応じた蛍光が生じる。

可搬型測定器の製品化において、酵素の固定化を従来のポリマーを使用する方法から、取り扱いや入手性が良い、グルタルアルデヒドを用いる方法に変更し、センサ素子の安定供給を可能にした。製品化モデルの開発に際し、光源部、受光部、検出部（図2）の動作検証を実施するための試作モデルを製作し、各部の特性データを取得した。試作モデルから得られた試験データを基にして、製品化モデルの開発を実施した。

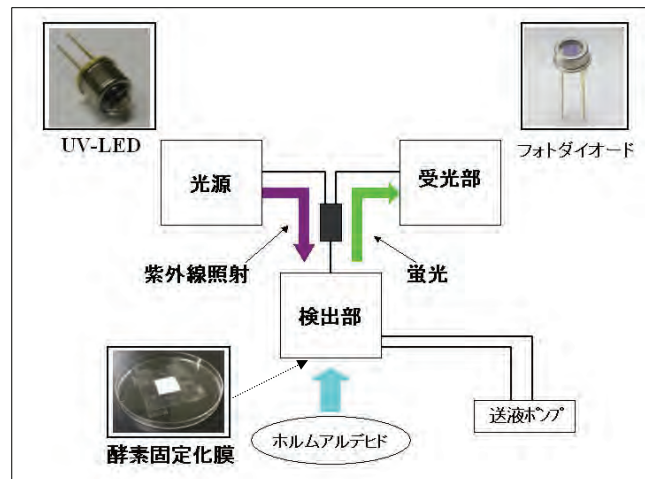


図1 生化学式ガスセンサの構成図

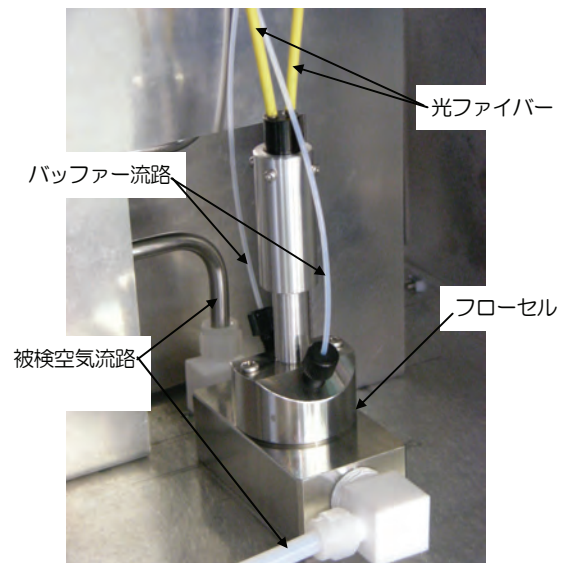


図2 検出部外観

研究開発体制



小山博巳



左成信之



和田俊明

リーダー	小山博巳	柴田科学株式会社	開発担当役員
参加研究者	左成信之	柴田科学株式会社	開発部
	和田俊明	柴田科学株式会社	開発部

3. 研究開発の成果

センサ素子である酵素固定化膜の酵素の固定化をポリマーを用いる方法から、生化学や生物学で固定液として利用されているグルタルアルデヒド (GA) を用いる方法に変更した。GA による酵素固定膜の作製が実現できたことで、従来の方法に比べて、取り扱いや入手性が改善でき、製品化に際し、センサ素子の安定供給が可能となった。

製品化モデルの開発に際し、光源部、受光部、検出部について、性能評価を実施するため、試作モデルを製作した (図3)。試作モデルは、光源部と受光部を搭載した部分と検出部を搭載した部分に分離しており、各部は紫外線照射と蛍光測定を行うため光ファイバーで接続した。検出部にはバッファ (NAD⁺を含むリン酸緩衝液) を流すための循環ポンプを内蔵した。光源は紫外線 (340nm) 照射が可能な UVLED を使用し、受光部は分光器を使用して蛍光測定を行った。ノートパソコンに分光器が接続され、データ収集が可能である。試作モデルを使用し、ホルムアルデヒドガスに対して、濃度と蛍光強度の関係、再現性、酵素固定化膜の製作ロットによるバラツキ、ガス導入時の応答性などの性能評価を実施した。例として、ホルムアルデヒドガス濃度と蛍光強度の関係を図4に示した。図4の結果は、ガスを検出部に導入後、4分経過後の蛍光強度であるが、ガス濃度 10~1000ppb の範囲でガス濃度と蛍光強度の間に良好な直線関係が確認できた。

試作モデルで実施した性能評価を基に、可搬な製品化モデルを開発した (図5)。製品化モデルは、光源部、受光部、検出部を一つのケースに収納した形状とした。また、酵素固定化膜に蓄積した反応生成物等の洗浄、除去を行うためのバッファ循環ポンプとホルムアルデヒドガスを導入するための空気吸引ポンプを内蔵した。小型、軽量化のため、受光部での蛍光測定は、フォトダイオードを採用した。電源は AC100V 以外に、室内環境などでのフィールド測定時を考慮し、バッテリーでの駆動を可能にした。電源投入後 (UV LED 点灯)、測定開始スイッチを押すと、同時に酵素固定化膜の洗浄のため作動していたバッファ循環ポンプが停止、空気吸引ポンプが作動してガスの導入を開始することで、ガス測定を開始する。寸法は 250 (W) × 300 (D) × 400 (H) mm、質量は約 6 kg である。

4. 今後の展開

酵素固定化膜 (センサ素子) については、寿命・保存性、温度・湿度などの環境変化による影響などを継続して試験する予定である。製品化モデルについては、性能評価を継続すると共に、実際に、室内環境などにおいてフィールド試験を実施し、公定法との並行試験などを行い、試験データの蓄積を実施する。また、今回開発した製品化モデルに対して、さらに小型化、軽量化を目指すべく、改善・改良に取り組む予定である。

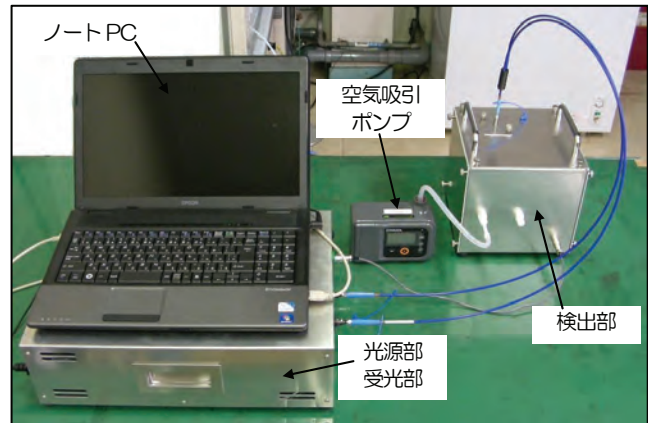


図3 試作モデル

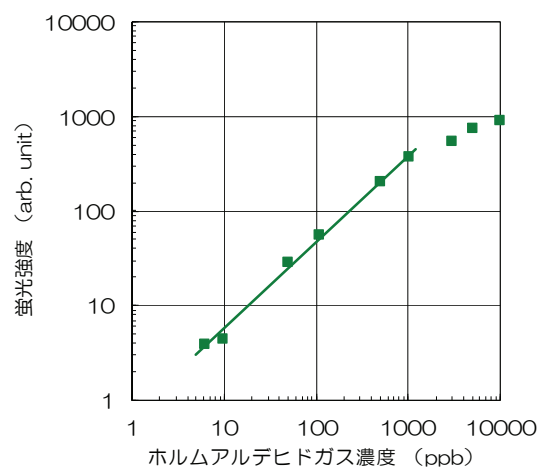


図4 ホルムアルデヒドガス濃度特性



図5 製品化モデル

1. 研究開発の目的

本グループでは「センサ用 MEMS 技術の開発」と題して、出来る限り小型・安価なデバイスで、大気中の VOC の高感度・高速な計測を実現することを目的として研究を行っている。具体的には、東京医科歯科大学が開発した「バイオスニファ」と呼ばれる酵素反応を利用した非常に高感度な VOC センサを、早稲田大学が保有するマイクロマシンテクノロジー、ナノテクノロジー技術を駆使して ON CHIP 化し、ポータブルなマルチチャンネル VOC 計測システムを実現することを目指している。現在までに得られている内容と成果について、以下に述べる。

2. 研究開発の内容

(1) バイオスニファの ON CHIP 化

図 1 にバイオスニファの原理を示す。大気中に浮遊する各種 VOC を隔膜を通して液相に溶解させ、酵素膜と反応させてその結果をセンサで検出する構造となっている。センサには光学的センサ又は電気化学センサを用い、酵素反応で生成する「NADH」という物質を計測することによって、VOC の濃度が分かるようになっている。図 1 は光学的センサを使った蛍光計測の場合の例である。この構造を ON CHIP 化する際に改良点として以下の 2 つの点に着目した。①隔膜を除去して気相と液相を直接接触させ、気相を液相に取り込む速度を速くすること。②センサの原理として光学的検出を用い、マルチアレイ化して多種類の VOC の同時計測や、集光による測定感度の更なる高感度化を目指すことである。図 2 に今回の開発要素の全体図を示す。現在のところ気相溶解部と計測部を別々に検討しており、目処が立ったところで、2 つの要素を一体化した CHIP を作製する計画である。

(2) μ TAS 技術の利用

早稲田大学の独自技術として μ TAS (Micro Total Analysis System) 技術の利用が挙げられる。ガラスやプラスチック基板上に、数 100 ミクロン以下程度の流路を作ると、流体が通常とは違う動きをする。図 3 は Y 字型気相溶解デバイスにおける流体シミュレーションの例であるが、穴の大きさをうまく設計すれば、気液混合部に於いて液相(赤)や気相(青)が反対側に流れ込むことなくきれいな二層流になること、及び取り込まれた気相は液相内で殆ど拡散せず、隔壁の表層を流れることが分かる。このような μ TAS 技術を駆使して、バイオスニファの ON CHIP 化を試みている。

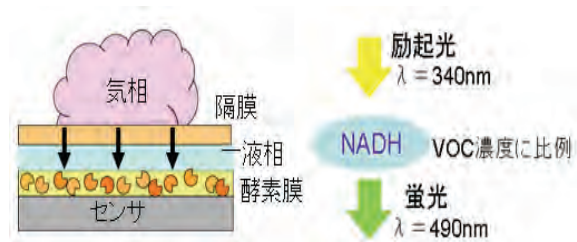


図 1 バイオスニファの原理

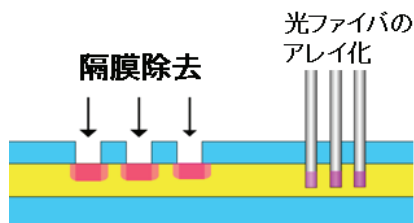


図 2 ON CHIP 型バイオスニファの模式図 (断面図)

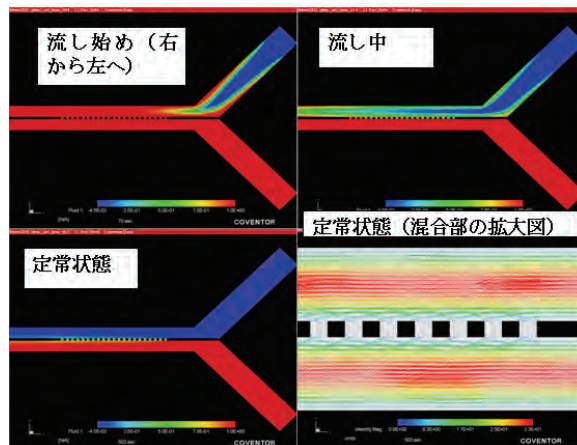


図 3 マイクロ流体シミュレーションの

研究開発体制



関口哲志



荒川貴博



関根瑠威

リーダー 関口哲志 早稲田大学ナノテクノロジー研究所 准教授
 参画研究者 荒川貴博 東京医科歯科大学 生体材料工学 研究所 計測分野 助教
 参画研究者 関根瑠威 早稲田大学 理工学術院 先進理工学研究科 ナノ理工学専攻

3. 研究開発の成果

(1) 気相溶解デバイス

まず、気液直接接触の有効性を確認するために、シリコンゴムの一種である PDMS を用いて上部から気体を取り込むタイプのデバイスを作製し、エタノールガスをターゲットとして計測を行った。図4に上部気体取り込みデバイスの外観図と蛍光顕微鏡による画像観察により得られた画像をソフトウェア処理して数値化したデータのグラフを示す。図4より、簡易的な蛍光測定において、エタノール濃度 0.01~100% が計測可能なことが分かった。しかしこれでは、目標としている感度には未だ遠く及ばないため、図5に示すようにデバイスデザインを改良し、擬似的にガス濃縮を行うような構造を設計し、感度を上げることを検討している。また、別の方法として、マイクロ流体内に渦流を作り、能動的にガスを取り込む方法についても検討している(図6)。

(2) 光学計測部の検討

光学計測部に関しては、当初図7左図に示すような光ファイバアレイを試作していたが、加工に非常に工数がかかり、安価で大量生産という目的に適さないという問題点があった。本研究で利用する光は、励起光が 340 nm と紫外領域であるため、ガラス以外ではなかなか光の伝達が難しいが、ガラスはもともと微細加工が難しく、大量生産向きでないという欠点があった。これに対して本グループでは、図7右図のように MEMS 技術を用いて Si 鋳型を使用したガラスマイクロピラーの大量生産プロセスの開発に成功した。現在本技術を応用し、高感度光計測について検討している。

【参考文献】1) K. Kawai, et al. "FABRICATION OF VERTICAL AND HIGH-ASPECT-RATIO GLASS MICROFLUIDIC DEVICE BY BOROSILICATE GLASS MOLDING TO SILICON STRUCTURE", u-TAS 2010

4. 今後の展開

本プログラムで研究開発している気液平衡デバイスは、VOC だけでなく、例えば空気中のパーティクルのカウントや、現在問題になっている大気中の放射線物質の検出など多岐に應用が可能な汎用デバイスである。今後本プログラムで得られた成果をベースに、應用展開を図っていく予定である。本研究内容を含む基礎研究が、文部科学省科学研究費補助金基盤 S「マイクロフルイディックエンジニアリングの深化と生体分子高感度定量計測への展開」に平成 23 年度から採択された。これも本プログラムにおける地道な研究が実を結んだ一つだと考えている。当該科研費を軸に、本プログラム終了後も本テーマ関連技術の研究開発を進めていく予定である。

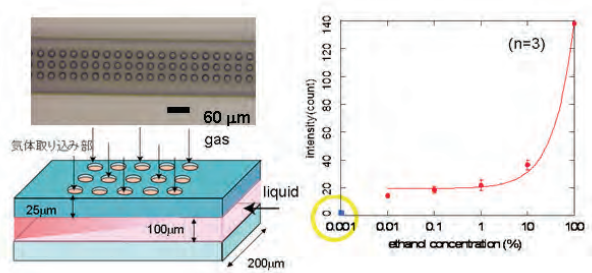


図4 上部気体取り込みデバイスの概観と計測結果

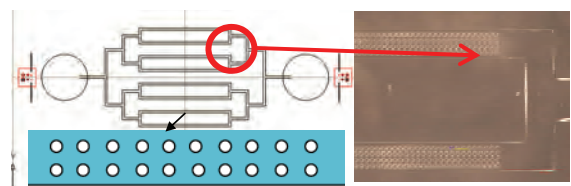


図5 パッシブ型ガス取り込み部の改良型マスクパターンと実デバイスの写真

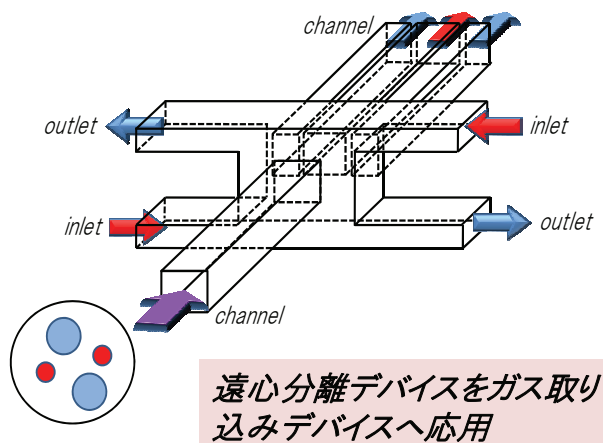


図6 遠心分離デバイスの原理を用いた能動的ガス取り込みデバイス

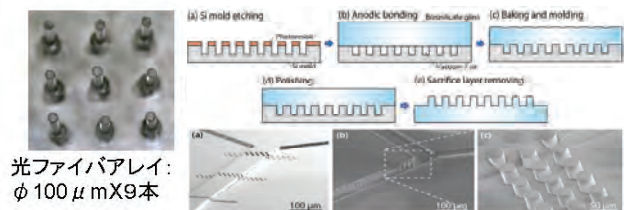


図7 光ファイバマイクロアレイ

光イオン化センサ (PID) の開発

1. 研究開発の目的

VOC 処理装置において、吸着材の能力を最大限に発揮させるためには、吸着材の飽和（破過）点を正確に検知しなければならない。VOC 処理装置の効率的な運転のためには VOC 濃度のモニタリング装置が必要である。しかし、既存の VOC 計測器やセンサはこのような用途に使用することが難しい。VOC の公定測定法は「水素炎イオン化検出法 (FID)」と「触媒燃焼—非分散赤外線検出法 (NDIR)」であるが、どちらも装置が高価である。また、FID 法は水素炎をつくる水素を準備しなくてはならず、いっぽう触媒燃焼-NDIR 法は大気中に存在する VOC 起因以外の二酸化炭素も同時に測定してしまう。その他のセンサでは、「触媒燃焼式センサ」は低濃度（100ppm 以下）の感度が不足し、「酸化物半導体センサ」は素子ごとに感度がばらつきドリフトも大きい。したがって、長期間安定して低濃度を測定するための新たなセンサが必要になり、光イオン化検出器 (PID: Photo-Ionization Detector) をベースに新しいセンサの開発を行うことにした。センサの感度は、トルエンの許容値が 50ppm（日本産業衛生学会勧告）であるため、その 1/10 の 5ppm を目標とした。寿命は、測定を 12 時間 / 日で 1 年以上連続させるために、5,000 時間を目標とした。

2. 研究開発の内容

従来の PID は、長期間の使用によって電極の汚れやランの劣化が生じたが、当開発ではこれらの課題の解決を図り、さらに新しい機能を組み込んだ。

PID を塗装排ガス中で使用する場合、塗装ミストや紫外線による樹脂分解物が電極に付着して汚染され、さらに電極の腐食により、大きな誤差が生じていた。

図 1 に市販 PID の電極表面の使用前後の光学顕微鏡写真を示す。実験室で 1 年間使用した電極は、表面の金メッキの粗さが増加し、下地のニッケルまで到達するピンホールが発生したり、ガス流路を形成するフッ素樹脂が付着していた。この場合、流れる直流電流は不安定だった。

そこで、交流を印加し、電流を位相検波する方式の PID を開発した（文献 1 及び 2）。しかし、実際に装置を試作し実験した結果、電磁環境の悪い場所ではノイズが混入したり、配線による静電容量が低濃度の分解能を悪くすることが分かった。したがって、製品化するために、図 2 に示したチャージ方式を設計した。この方式では、極性の異なる直流電圧を交互に電極に印加し、電荷の蓄積によってイオンを検出している。ノイズに強く増幅器のドリフト対策も不要であった。

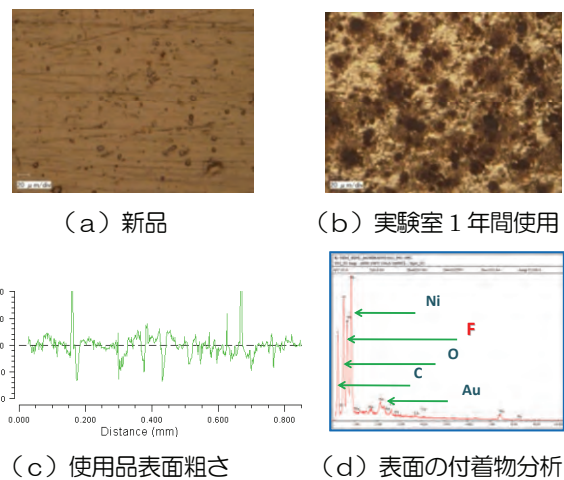


図 1 電極表面の光学顕微鏡写真と表面の状態

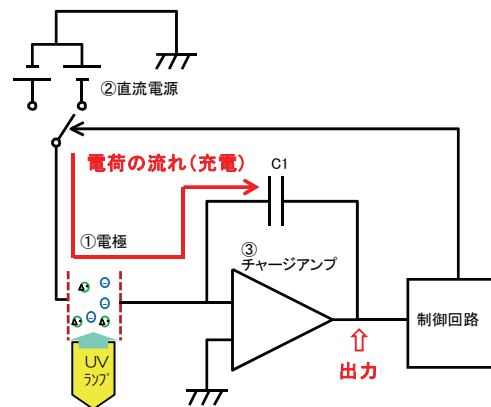


図 2 チャージ式 PID の ブロック図

研究開発体制



平野康之 細川理彰 中野信夫 原本欽朗 小林丈士

リーダー 平野康之 都産技研
 参画研究者 細川理彰 ナブソン株式会社
 中野信夫 理研計器株式会社
 原本欽朗、小林丈士、吉田裕道
 都産技研

3. 研究開発の成果

(1) 試作PIDの特性

試作した交流駆動PIDのトルエン及びn-ブタノールの濃度に対する電流出力を図3に示す。VOC濃度は電流の大きさだけでなく位相の回転からも読み取ることができ、トルエンで約1ppmまでは検出可能であった。また、電極を厚さ10μmのポリイミド膜で被覆した場合でも同様に出力が得られ、開発品が塗装ミストなどの汚染物質の付着や電極の酸化に強いことが明らかとなった。

開発したチャージ式PIDを図4、開発品のトルエン濃度に対する電流出力を図5に示す（印加電圧±35V）。直流電流計による計測よりも安定し、トルエン濃度0.1ppmまで計測が可能であった。交流駆動と同様に、電極絶縁物で被覆しても出力を得ることができた。なお、上記の特性は、既存の海外製ランプを使用したもののである。

(2) 紫外線ランプと通信機能

PIDの基幹部品は、VOCをイオン化する紫外線ランプである。しかし、使用する波長が100nm付近と短いために現在は国産化できていない。その開発に向けてクリプトン封入ランプ（励起エネルギーは10.6eV）の試作を行った。現在までに、封入ガス圧の最適値などが明らかになっており、開発を進めている。

また、スリープ機能を持つ省電力型の無線通信技術を開発した。電池駆動でもパソコンとのデータ送受信が可能になった。

【参考文献】1)平野康之, 加沢エリト, 原本欽朗, 吉田裕道, 電気学会論文誌E **2**, 88-89, (2011). 2)特公 2010-256165. 3)特願 2011-175078

4. 今後の展開

チャージ式PIDは十分な感度と安定性を持つことが明らかになった。これまでの実験では0.1ppm以上のガスしか調製できなかったが、今後はガス発生装置を改良し、より低濃度域での安定性を検証する。製品化については、紫外線ランプを製造し信頼性の確認を行う課題が残っている。装置は、現在の構成で、ハンディタイプにまとめることも可能である。

また、チャージ式ではイオン化した陽イオン及び陰イオンの電流をそれぞれ別々に計測することができるため、イオンの飛行距離を変化させて、正負のイオンの電流値の比から拡散係数に関係した物性値を得ることができる(参考文献3)。図6にその測定例を示す。今後、研究を継続して、PIDにVOCの物性値を表す機能などを付与し、測定器としての付加価値を高めたい。

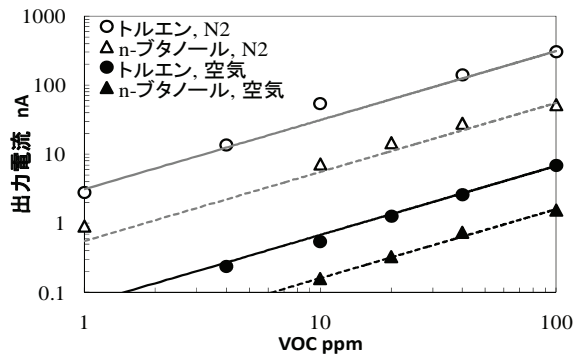


図3 交流駆動PIDのVOC濃度と出力電流



図4 開発したチャージ式PID試作器

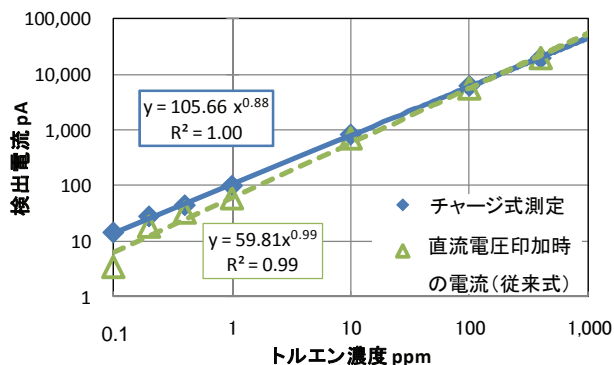


図5 開発品(チャージ式)のVOC濃度と出力電流

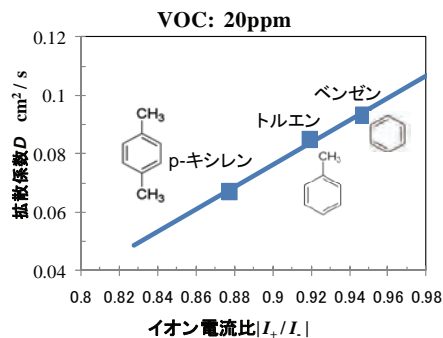


図6 極性の異なるイオン電流比と芳香族の拡散定数の関係

1. 研究開発の目的

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) 濃度 50ppm 以下 (日本産業衛生学会のトルエン許容濃度勧告値) が安定して測定でき、簡易に使用可能で保守も容易というセンサが存在しない。工場からの排ガスの監視等に使用する、こうしたニーズに応えるため、長寿命 VOC センサを開発することを目的とした。

2. 研究開発の内容

(1) 原理

直径数十ナノメートルの金 (Au) 微粒子に光を照射すると特定波長の吸収が生じる。この現象を局在表面プラズモン共鳴 (LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance) と呼ぶ。微粒子近傍の媒質の屈折率または誘電率に応じて LSPR の吸収特性が変化することから物質検知、特に生化学物質を検知するセンサ応用が提案されている。図1に直径 100 nm の Au 微粒子がガラス基板 ($n = 1.5$) 上に 200 nm 間隔で格子状に等間隔で並んでいると仮定し、周辺媒質の屈折率を変化させたときに LSPR 特性がどのように変化するかシミュレーションした結果を示す。Au 微粒子近傍の媒質によって LSPR 特性 (光透過率特性) が変化するのが分かる。

いっぽう、VOC は気体であり、その屈折率はガス種によらずほぼ 1.000 であるため、LSPR を用いて検出することは非常に困難である。そこで我々はメソポーラスシリカ (MPS) をガス吸着膜として用いて VOC を凝集させることで LSPR 変化を検出することにした。LSPR は数百 nm の範囲にある物質にしか影響を受けず、数 μm 以上の範囲にある物質の影響は受けない。すなわち極微量の物質を検知できることが特徴である。

(2) ナノディスク構造の検討

センサの感度向上を目的として、Au 微粒子の寸法・形状について検討した。検討に際しては、時間領域差分法 (Finite-difference time-domain method : FDTD) を用いた電磁界シミュレーションを用いている。図2に Au 粒子サイズを変化させた場合の LSPR 特性変化のシミュレーション結果を示す。粒子径が大きくなるにしたがって共鳴特性が大きく明確になることが分かる。

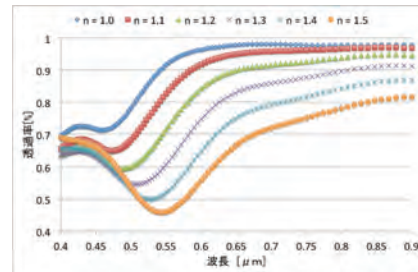


図1 周辺媒質と LSPR 特性の関係
φ100nm の Au 微粒子でシミュレーション

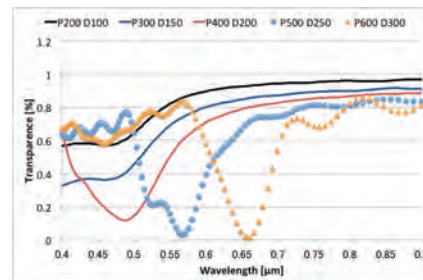


図2 Au 粒子サイズと LSPR 特性の関係
FDTD を用いたシミュレーション

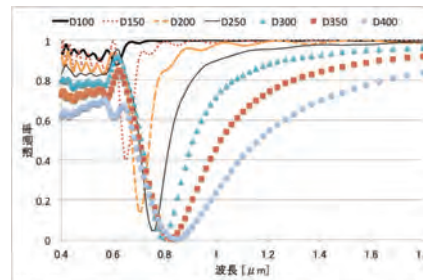


図3 Au ナノディスクの LSPR 特性
配置間隔一定でディスクサイズを変化させた場合のシミュレーション結果

研究開発体制



加沢エリト



紋川 亮

リーダー 加沢エリト 都産技研

参加研究者 紋川 亮 都産技研

さらに、直径 100~200 nm の範囲では共鳴波長が 0.47 μm 程度であり変化しないのに対して、直径 250 nm では共鳴波長が 0.56 μm 、直径 300 nm では 0.66 μm と共鳴波長が大きく変化しており、特に直径 300 nm の Au 粒子の共鳴特性が明確な形状となっている。粒子径が小さい場合に共鳴特性が緩やかになる理由として、Au 特有であるバンド間遷移の吸収端波長が 500 nm であることが関与していると考えられる。すなわち、吸収端波長より短い波長の光は Au に吸収されるため、LSPR が生じにくくなるものと考えた。したがって、センサ応用を考えた場合には、Au 粒子の径を大きくすることで共鳴波長を 600 nm より長波長に設定するのが適している。

いっぽう、粒子径を大きくすると材料費が大幅に膨らむため、球形以外の粒子形状としてディスク（円盤）形状を検討した。Au ディスクのシミュレーション例として、600 nm 間隔で格子状に配置した場合のディスク径と共鳴特性の関係を図 3 に示す。球形に限らず、ディスク構造においても LSPR 特性が得られることが確かめられた。

3. 研究開発の成果

試作した VOC センサユニットの外観を図 4 に示す。試作した VOC センサシステムは、およそ 60×60×60 mm の小型チャンバ内に Au パターンチップを固定し、光ファイバを用いて導光し、同様に光ファイバを用いて小型分光器に入力することで LSPR 特性を計測するものである。VOC を検出する Au ナノパターンは石英基板に形成されており、リソグラフィ法を用いて直径 350 nm、高さ 50 nm の Au ディスクを間隔 800 nm で格子配置した後、MPS 膜を形成している。試作したセンサユニットの時間応答特性を図 5 に、濃度応答特性を図 6 に示す。

図 5 は空気と希釈トルエンガスを交互に送気したときのセンサの応答を示しており、ガス濃度が高くなるほど透過光量が低下するように測定波長を設定してある。ガス送気後 1~2 分程度で応答が安定していることから、応答速度が速いことが分かる。図 6 は希釈トルエンガス濃度とセンサ信号（光量）の相関関係を示したもので、トルエン濃度 1.7~48.8 ppm の範囲で応答がリニアであることが分かる。図 5、図 6 いずれの結果も試作した VOC センサユニットが有用であることを示している。

【出願特許】 1) 特開 2009-222401 「局在表面プラズモン共鳴イメージング装置」、2) 特開 2010-210253 「局在プラズモン共鳴センサ」、3) 特開 2010-256126 「局在表面プラズモン共鳴測定基板及び局在表面プラズモン共鳴センサ」

4. 今後の展開

LSPR を用いた VOC センサを製品化するにあたり、いくつかの課題がある。ひとつは製造コストの低減であり、試作に用いた電子線リソグラフィ（EBL）に代えて、ナノインプリントリソグラフィ（NIL）の適用を検討している。もうひとつの課題は材料コストの低減であり、高価な金（Au）に代えて銅（Cu）で代替可能であることを既に確かめている。さらに、もうひとつの課題としてセンサユニットの小型化が挙げられる。分光器と光ファイバを用いる代わりに LED 光源とフォトセンサを Au ナノパターンチップの近くに配置し、一体化する構造を検討している。

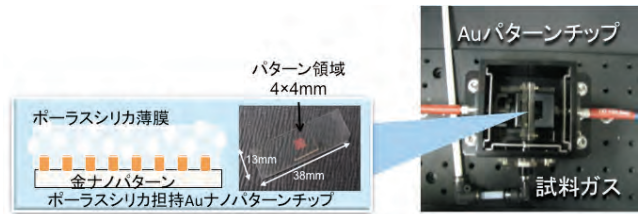


図4 VOC センサユニットの外観とセンサチップ
約 50×50×50mm の小型チャンバ内に、Au ナノディスクパターンを形成した石英基板を固定している

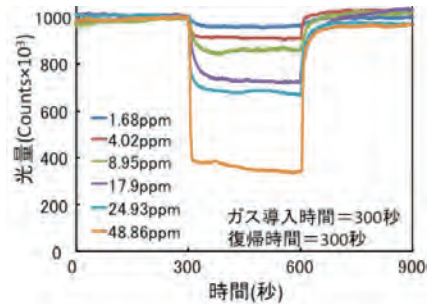


図5 VOC センサの時間応答特性
乾燥空気とトルエンガスを交互に送気したときのセンサ応答を示したものの

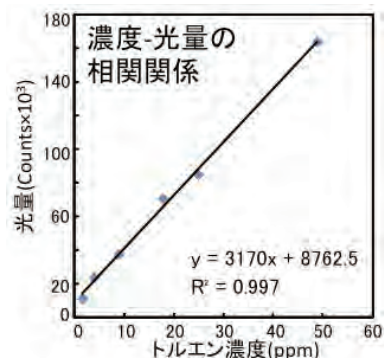


図6 VOC センサのガス濃度応答特性
トルエンガス濃度とセンサ信号（光量）の相関関係を示したものの

1. 研究開発の目的

浮遊粒子状物質（SPM, Suspended Particulate Matter）は、気中に固体もしくは液体の粒子が安定して浮遊している状態を言う。この浮遊粒子状物質は、地球環境における大気中の雲形成プロセスを決定する主要因とされ、多くの場合人為起源のものは粒径が小さく健康への影響も少なくないとされている。近年は、ナノテクノロジーの発展などに伴い、数十 nm（ナノメートル=1/100 万ミリメートル）の粒子の測定、制御、健康影響に注目が集まっている。

本研究は、VOC（揮発性有機化合物）、ディーゼル排ガスなどを含む環境中の浮遊粒子状物質の分級、捕集、測定を行う機器の開発を通して、有害物質の低減技術・監視技術に寄与することを目的としている。

2. 研究開発の内容

従来から行われている浮遊粒子状物質の計測方法として幾つかの方法が存在するが、時間分解能が悪い（1 時間以上）、粒度分布の情報が得られない、ナノ粒子を測れない、などの問題を抱えていた。

この問題を解決するため、まず要素開発として、粒子を高分解能に分級できる DMA（電気移動度分級器）と大粒子からナノ粒子まで感度が変わらない FCE（ファラデーカップエレクトロメーター）の開発を行った。次に開発した DMA と FCE を組み合わせて粒度分布測定器の開発を行った。さらに FCE を応用した表面積計測装置の開発にも取り組んだ。

DMA の概要を図1に示す。DMA は、サンプリングした粒子を Am241 で平衡荷電状態にし、二重円筒管の外筒から導入する。二重円筒管は、高圧電源（HV）により電場が構成されており、荷電を持った粒子は、電場に応じた速度で内筒側へ引き寄せられる。小さな粒子は内筒へ衝突し、大きな粒子は外部へ排出される。目的とした粒子だけが内筒下流に設けたスリットを通して排出することができる。

いっぽう、FCE（ファラデーカップエレクトロメーター）は、内部に入ってきた荷電量を高感度に計測することができる装置である。DMA から排出される粒子の荷電分布は、計算により精度よく求められることが知られており、DMA と FCE を組み合わせることで、得られる荷電量から粒子の個数濃度を算出することができる。FCE は、粒子の荷電量にのみ影響されるため、その感度は粒径の大小には関係しない。そのため、近年粒子計測で良く使われる凝縮核計数器（CPC）のように、粒径 20 nm 以下（機種により異なる）で起きるとされる粒子の数え落としがないという

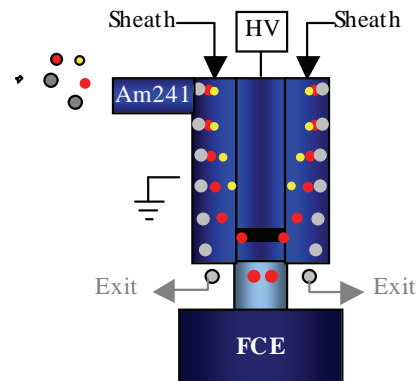


図1 粒度分布測定器の概要

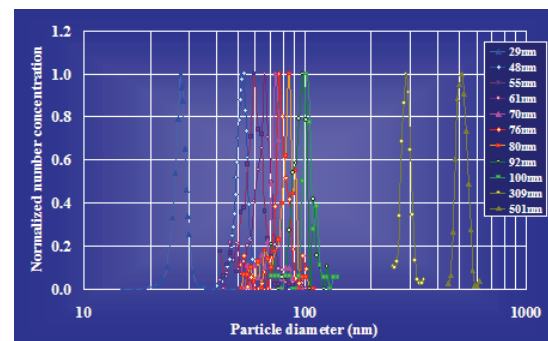


図2 標準粒子の測定結果

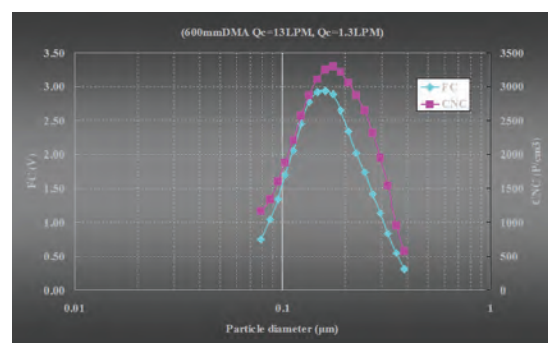


図3 たばこ煙の測定結果

研究開発体制



新関 満



小山博巳



井川誠司

リーダー 新関 満 柴田科学株式会社 前顧問
 参画研究者 小山博巳 柴田科学株式会社 開発担当役員
 井川誠司 柴田科学株式会社 開発部

利点がある。

また、浮遊粒子の表面積を測る計測器の開発も行っている。粒子はある条件で大量のイオン場を通過すると見かけの表面積に応じた荷電を持たせることができる。そこでDMAで一定の粒径に揃えた粒子を、この装置を通して表面積に応じた荷電を持たせ、FCEでその荷電量を測る装置の開発も行った。これにより、従来計測できなかった浮遊粒子の表面積を測ることができる。粒子の表面積計測は、粒径や組成と並んで人体や環境への影響を評価する新たな物理量として期待されている。

3. 研究開発の成果

図2に、開発したDMAの分級特性を確認するため、標準粒子として使われるポリスチレンラテックス粒子（PSL粒子）の測定結果を示す。これにより、開発したDMAが1レンジ（10～100 nm, 100～1000 nm）を最大22段階に分級することができることを確認した。図3は、開発したDMAとFCE（図4）を組合せてたばこ煙の粒度分布を測定した結果で、開発した装置を使って他の測定器と同様な結果が得られることを確認した。

この結果を受けて2008年から分級レンジ別（10～100 nm, 30～600 nm, 50～1000 nm）に3種類の粒度分布測定器の販売を開始した。その1つを図5に示す。図5は、主に100 nm以下のナノ粒子を計測するためのもので、寸法365（W）×319（D）×829（H）、重量27 kgとなっている。

そのいっぽう、従来のDMAのサンプリング流量最大0.6LPM程度を、30LPMまでサンプリング可能な大流量でサンプリングでき、さらに粒子の個数濃度と表面積を同時に計測できる大流量型の粒度分布測定器の製作を行った。その外観を図6に示す。

4. 今後の展望

図6の大流量型粒度分布測定装置を用いて、東京都環境科学研究所及び東京都立産業技術研究センターと合同で、定期的な測定を行っている。ここでは、主に大気じんを目的とした測定（既存の他の測定器との比較、昼夜連続測定）を行っている。結果は、測定値だけでなく、装置の耐久性向上や機構的な不具合、ソフトウェアの改良に役立っている。具体的には、測定用ソフトウェアの不具合や計測時間の短縮、解析プログラムなどについて課題が明らかになっており、これらを一一つ改良しよりよい製品化に向けて今後取り組む予定である。

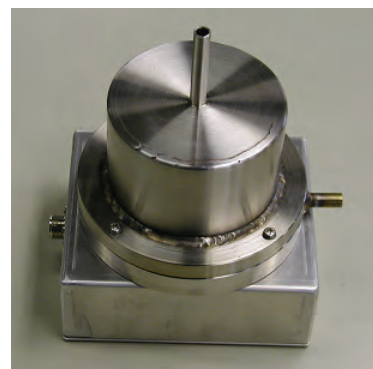


図4 開発したFCE



図5 開発した粒度分布測定器



図6 開発した大流量型粒度分布測定器