

<研究課題> リハビリ運動過負荷を知らせるモバイル型 SpO₂/CO₂ 同時測定 センサの開発

研究代表者 神戸大学工学研究科応用化学専攻 教授 石田謙司
〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1
E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

【まとめ】

高齢者や既病者のリハビリ（運動療法）や適度な日常的運動量を見える化することを目指して、呼気 CO₂ を高感度モニタリングするためセンサ構成の基礎検討を行った。センサデバイスのウェアラブル化を意識して、フレキシブルで軽量のフィルム型有機センサの研究開発に取り組み、ナノ構造制御とフエブリペロ干渉効果による感度向上について検討した。

1. 研究の目的

身体機能回復や予防医学にむけてリハビリや過負荷ない運動が必要とされるが、年齢や体力、既往症によって必要な運動レベルには大きな差がある。適度な運動・リハビリの問題点は個人の感受性、受け取り方によって「適度」の度合いにバラツキがあることであり、最悪の場合、過負荷による心肺停止、骨折、病状悪化などが起こる。本研究では、運動者のバイタル信号からリハビリ運動の負荷度合いを見える化し、適度な運動を定量化することで、効率的なリハビリ運動、健康増進にむけた運動レベルを把握するセンサ素子の開発を目指した。パルスオキシメータ (SpO₂ モニタ) は小型化が進み、モバイル化に向かっているが、呼気 CO₂ モニタは ICU など一部の救急、人工呼吸器管理での利用に留まっている。また血中 CO₂ 分圧が高くなると酸素を取り込みにくくなることを踏まえ、現状 SpO₂ 濃度を把握するだけでなく、

次段階にて酸素が取り込みにくくなる度合いを予測し、過負荷運動を抑制する指標とするために呼気 CO₂ と SpO₂ の同時観察は有用であると考えられる。本研究では、研究事例の少ない呼気 CO₂ センサの開発に研究対象を絞り、フィルム型センサ技術を用いた赤外線吸収法による CO₂ センシングの可能性を検討した。

2. 研究方法・経緯

2-1. 赤外線吸収方式 CO₂ 濃度モニタ

CO₂ 濃度の検知方法としては、赤外線吸収法、固体電解質センサ、光音響方式などの手法が存在するが、その操作性や安定性、価格等におけるメリットから赤外線吸収法が広く用いられている。赤外線吸収方式の CO₂ 濃度センサは、CO₂ が 4.3μm 帯の赤外線を選択的に吸収することを利用する。一般に、測定対象ガスに赤外線を入射すると、ガス分子の化学構造に依存して赤外活性の分子振動に固有の吸収特性が表れる。赤外線の吸収量とガス濃度の間には Lambert - Beer 則が成立し、対象ガスの赤外線吸収量を計測することで、ガス濃度をモニタリングすることが可能となる。

赤外線センサは大別して量子型と熱型に分けられる。量子型赤外センサは光起電力効果や光導電効果などを動作原理とし、高感度で高速応答であるが、構成材料のバンドギャップに由来して検出波長が制限され、また素子冷却が必要な場合がある。熱型赤外センサ

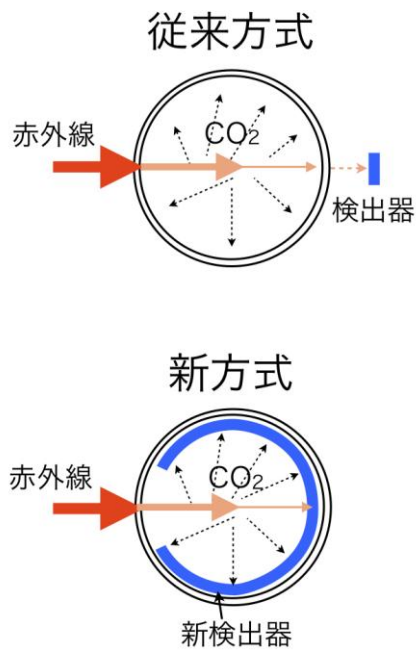


図 1 従来方式および開発中の赤外線吸収型 CO₂ 濃度モニタの概略図

にもサーモパイル、ボロメータ、焦電型など幾つかの方式が存在する。中でも、CO₂ 濃度検知には、室温動作可能で、検出波長に制限がなく、応答速度が速いという特徴をもつ「焦電型赤外線センサ」が有用である。焦電型センサは、赤外線が焦電材料に入射した際に生じる自発分極の変化、つまり補償電荷の変化量を外部回路でインピーダンス変換することで出力電圧を得る。現在の焦電型赤外線センサの焦電体層としては、無機強誘電体 PZT（ジルコン酸チタン酸鉛）が多用されるが、含鉛系材料であるために環境や人体への影響が問題視されている。

図 1 に本研究で開発目標とする CO₂ モニタの概略図を示す。従来方式であるカブノメータでは、赤外光源と検出器を直線上に配置する。その間に存在する CO₂ ガス濃度が変化すると、赤外線透過光量が変化して CO₂ ガス濃度が定量化される。しかし散乱赤外光の利用、赤外光の焦点補正、多ガス種検知、小型

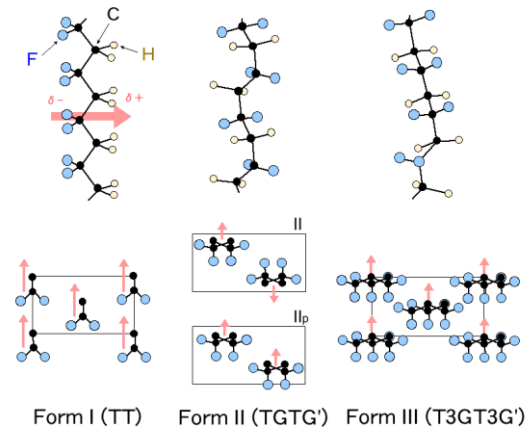


図 2 ポリフッ化ビニリデンの基本構造

化には、赤外線センサを検出空間に広く配置した方が感度的に有利となる。また従来方式にて用いられる無機系検知器は、人体に有害な鉛を含有していること、また硬くて割れやすいセラミック素材であるため湾曲形状化、大面積化が難しい。そこで本研究では、鉛フリーでフレキシブル、軽量である焦電性有機分子を用いてフィルム状焦電性有機赤外センサ開発と CO₂ 検出感度向上に取り組んだ。

2-2. 有機センサの素材と薄膜化

本研究では、焦電性有機分子としてポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体 P(VDF/TrFE)、及び PVDF の低分子量体である VDF オリゴマー ($\text{CF}_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ I; $n=10\sim 30$)を用いた。VDF オリゴマーは真空蒸着法によって熱分解することなく高結晶性・高配向性薄膜を形成でき、有機強誘電体中で最大級の焦電係数(p): $-70 \mu \text{C}/\text{m}^2\text{K}$ を示す。

本研究にて作製した焦電性有機赤外線センサの典型的素子構造を図 3 に示す。焦電体を金属電極で挟み込んだ誘電体キャパシタ構造であり、上部電極から入射した赤外線は上部電極/有機焦電体/下部電極の各界面で透過・吸収・反射を繰り返す、最終的にファブリ・ペロー干渉を生じる。一般的な焦電型

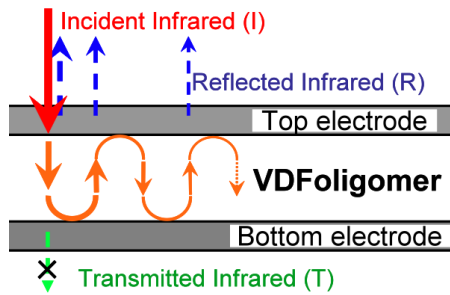


図3 典型的な焦電型赤外センサ素子構造

赤外線センサは、上部電極上に赤外線吸収層を堆積して波長依存性を消去することが多いが、本研究では焦電応答特性の波長依存性を明らかとし、またCO₂ モニタとして重要となる 4.3 μ m 近傍での検出感度を向上するセンサ構造を探索するため、赤外線吸収層は堆積せずに研究を進めた。光学シミュレーションを基にセンサ素子の構造設計を行い、素子構造の最適化を目指した。また焦電応答の波長分散性より光学特性と電気特性の相関を考察した。

3. 研究の成果

フレキシブルな高分子フィルム基板に作製した有機赤外線センサ素子の外観写真を図4に示す。素子作製時の成膜条件を最適化することによって、フィルム基板には複数の電極をアレイ状に作製することも可能であるし、また直線状に検出エリアを持つ二次元センサの形成も可能となった。図5にはフィルム型センサの赤外線吸収率の波長依存性を示す。焦電層である有機焦電膜の膜厚を 100~1300nm の範囲で変化させ、赤外線吸収スペクトルを測定した結果を示す。膜厚増加に伴って、素子内部で吸収される赤外線の最大吸収波長が高波長側へシフトしている。これは上部電極/有機焦電体/下部電極構造にて生じるファブリペロ干渉効果である。CO₂ ガスの赤外線吸収波長は 4.3 μ m であるので、焦電層の厚みは 900nm 程度が適して

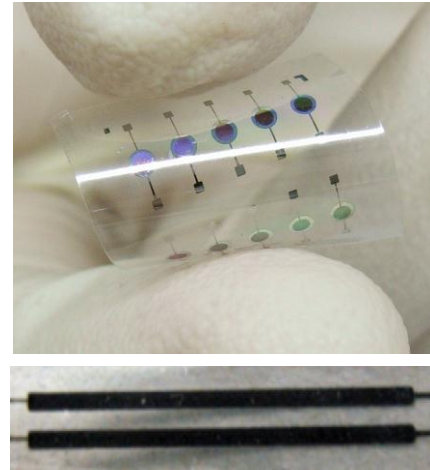


図4 試作したフィルム型センサの外観写真。(上)複数素子を搭載したアレイ素

いることが分かる。また7~12 μ m 帯には焦電性有機分子に由来する赤外線吸収ピークが重畳している。

図6にはフィルム型有機赤外線センサの電圧感度波長依存性を示す。セラミック光源から発光した赤外線を分光し、様々な赤外線を入射した時に発生する有機赤外線センサの焦電応答特性をグラフ化したものである。CO₂g ガスが赤外吸収を示す波長 4.3 μ m の波長においてセンサ感度は大きくなり、赤外線吸収スペクトルとセンサ感度特性はかなり強い一致を示している。また 4.3 μ m 帯での CO₂ ガス検知のみならず、CO ガス、NO ガス、CH

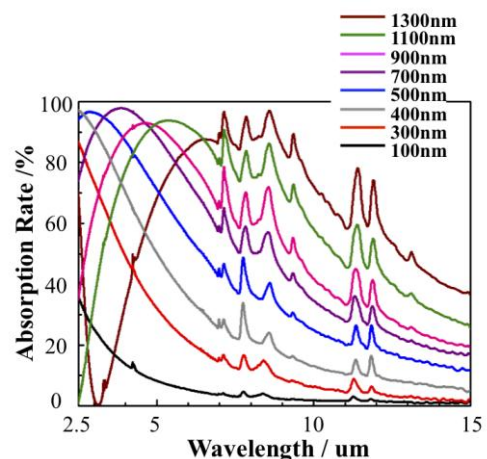


図5 赤外線吸収率の焦電膜厚依存性

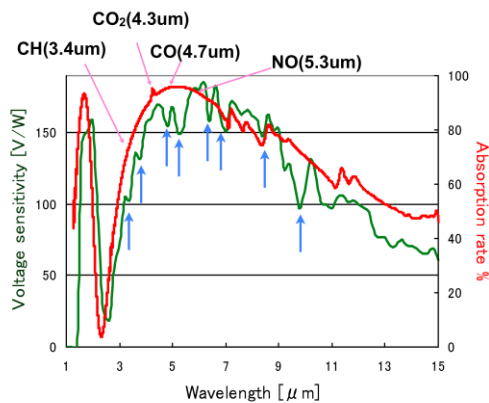


図6 分光赤外線照射装置（上）を用いたフィルム型有機赤外線センサの電圧感度波長依存性

ガスのモニタリングにも可能性があることが示唆される。またフィルム型センサを湾曲させて測定してもセンサ特性は殆ど変化が無かったことから、素子柔軟性を活かしたフレキシブルセンサへの展開も可能である。加えて、予備実験的にはあるが、生体適合性バリア膜である耐水性パリレン膜をセンサ表面に堆積してもほぼ同程度に動作することが分かり、今後の研究展開に大きな期待を抱くことができた。これらの結果より、呼気CO₂ モニタ創出に向けたフィルム型有機赤外線センサの開発指針を得ることができた。

4. 今後の課題

新型呼気CO₂ モニタのコア技術となるフィルム型有機赤外線センサの開発には成功したが、今後、更なる感度向上と共にシステム化に必要な研究開発を行う必要がある。

5. 研究結果の公表方法

<論文発表>

- (1) 中赤外線領域に応答感度をもつ焦電型有機赤外線センサ、石田謙司、Molecular Electronics and Bioelectronics (応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 会誌) Vol.25, No.3, pp215-218 (2014)
- (2) 有機ナノ粒子を混合した有機強誘電体薄膜の作製とその表面改質、伊藤玄太、小柴康子、三崎雅裕、石田謙司、信学技法 OME2014-12, pp27-31
- (3) Crystal growth of rubrene in ionic liquids by vacuum vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics 53, 05FT03-1~4 (2014)

<学会発表>

- (1) フッ化ビニリデンオリゴマー薄膜における焦電特性の温度依存性、森陽光、小谷哲浩、高天明、金村崇、小柴康子、三崎雅裕、石田謙司、第75回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学)、2014年9月17日
 - (2) Pyroelectric Response of Organic Ferroelectric Thin Films, Kenji Ishida, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (Intern. Conf. Center Hiroshima), 19 Aug. 2014. (Invited)
 - (3) Electric and Pyroelectric Properties of spin-coated Polyurea Films, Masahiro Morimoto, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki and Kenji Ishida, 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2014), International Congress Center EPOCHAL TSUKUBA, 9 Aug. 2014.
- その他、国際論文誌に研究成果を投稿予定