— 特 集 —

最先端センサー MSS（膜型表面応力センサー）の動向について

MSS の感応膜材料開発とアプリケーション事例

南 皓輔^{1),2)}, 柴 弘太^{1),2)}, 今村 岳^{1),2)},
ンゴ ヒュン ティン^{1),2)}, 吉川 元超^{1)~3)}¹⁾ 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) センサ・アクチュエータ研究開発センター (CFSN)
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1 E-mail: YOSHIKAWA.Genki@nims.go.jp²⁾ 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 (WPI-MANA)
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1³⁾ 筑波大学 数理物質科学研究科 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

人間の五感の中で最もデバイス化が遅れている嗅覚は、測定対象となるにおいが複雑な混合ガスであり、かつ時間的にも空間的にも変動が大きいことから実現に向けた技術的ハードルが高く、有効な社会実装に至っていない。しかし、近年の様々な革新的技術の開発により、いよいよ嗅覚センサの実現が射程に入りつつある。本稿では、著者らが研究開発している「膜型表面応力センサ (MSS)」を用いた多様なにおいの検出・識別において重要となる感応膜材料の開発について紹介したい。また、それらの感応膜材料に基づく多様なアプリケーションの可能性についても概観する。

1. はじめに

我々を取り巻く環境には様々なにおいが溢れており、このにおいを嗅ぎ分けている感覚「嗅覚」は、空気中のにおい、つまり空気中に漂う化学物質「におい分子」を識別している。日常生活において、我々はこの嗅覚によって、果物の成熟や腐敗など食料品の状態を把握したり、ガス漏れやカビの発生など環境中の異常を察知したりしている。しかし、このにおいを測定・識別する技術、すなわち「嗅覚センサ」は未だに日常生活で使えるレベルでの社会実装には至っていないのが現状である。この嗅覚センサ開発において、近年特に着目されているものが、複数個のセンサチャンネルを配列・集積させた所謂センサアレイである。これは、全におい成分を分離・定量する従来の標準的な分析手法であるガスクロマトグラフィと比較して、複雑なにおいの混合物をそのまま一つのにおいとして測定するという点で大きく異なる。センサアレイを用いたデバイスは、生物の鼻が複数種類の嗅覚受容体によってにおいを識別するメカニズムや、一つの嗅覚受容体タンパク質が単一のにおい分子に反応するのでなく、類似した分子構造・化学的性質を有する分子群に反応するメカニズムを模倣しているため、「電子鼻 (electric nose; e-nose)」や「人工嗅覚 (artificial olfaction)」と呼ばれている。この人工嗅覚において嗅覚受容体に相当する感応膜は、多様なにおいの検出・識別において非常に重要な役割を担っている。本稿では、著者

らが研究開発している「膜型表面応力センサ (Membrane-type Surface stress Sensor; MSS)」¹⁾を用いた嗅覚センサの感応膜材料の開発と、そのアプリケーション事例を紹介したい。

2. MSS の感応膜材料の開発

においをそのまま測定するタイプの嗅覚センサによく用いられるいわゆる化学センサは、一般的に、におい分子に対して高い検出感度を有するとともに、多様な化学選択性を持つことが求められる。ここで言う化学選択性とは、対象となる単一のにおい分子にのみ応答する選択性を指すこともあるが、多くの場合、「アルコールなどの親水性のにおい分子には応答しやすく、アルカンなどの疎水性のにおい分子には応答しにくい」といったにおい分子の化学的性質に由来した生物の嗅覚受容体のような応答の選択性を指す。この化学選択性のバリエーションの幅を広げることが、複雑な混合物であるにおいの検出・識別において重要になる。したがって、多様なにおいを検出するためには、嗅覚センサに用いる化学センサを集積することによって多チャンネル化し、それぞれのチャンネルが異なる化学選択性を示すセンサアレイを構築する必要がある。化学センサには様々な種類があるが、化学センサ材料の適用範囲や多チャンネル化など克服しなければならない課題が多い。その中で、嗅覚センサに求められる諸条件を満たす化学センサとして、著者らが研究開発している MSS が挙げられる¹⁾。前稿で紹介し

たように、MSSはその高い感度および高い集積性を特長としており、USBで駆動する手のひらサイズのデバイスが既に実現している。また、測定対象に応じた任意の材料が感応膜として利用できるため、多様な用途展開が期待される。そこで、本項ではMSSとその感応膜材料に着目し、高感度かつ幅広い化学選択性を実現する感応膜材料の開発状況について紹介したい。

既に述べたように、MSSを含むナノメカニカルセンサの大きな特徴の一つは、多様な材料を感応膜として利用可能な点にある。ナノメカニカルセンサは、感応膜において分子が吸脱着する際に僅かでも機械的な変形が生じれば応答シグナルを得ることができるため、感応膜として有機材料・無機材料を問わずほとんど全ての物質・材料が利用可能である。これまで、著者らは様々な種類の感応膜材料の有用性を実証しており、例えば、低分子有機材料^{2),3)}、ポリマー材料^{1),4)~9)}、無機ナノ粒子^{3),5),10),11)}などが特筆すべき応答シグナルを与えることを報告している。しかしながら、多様な物質・材料の中から用途ごとに最適なものを選択し、あるいはいくつかを組み合わせることで、より高感度かつ幅広い化学選択性を持つ嗅覚センサを開発するためには、何らかの指標に基づく系統立った感応膜材料の研究開発が必要である。そこで、まずは感応膜材料開発における物理的な側面について紹介する。

ナノメカニカルセンサでは、弾性体基板表面に被覆した感応膜が、対象のにおい中のにおい分子を吸脱着して膨張・収縮し、その際に生じる応力によって弾性体基板が機械的に変形する。この変形量がセンサの応答シグナルとなるため、感応膜材料の機械的な性質および感応膜の形状は、ナノメカニカルセンサのシグナル強度に大きく関わっている。吉川は、カンチレバー構造のナノメカニカルセンサにおいて、シグナル強度（カンチレバーの変位）と感応膜材料の機械的な性質（ヤング率・ポアソン比など）および感応膜材料の形状（膜厚など）との関係について定式化を行った¹²⁾。長さ l のカンチレバー表面上に被覆した感応膜が、ひずみ ϵ_f で等方的に変形するときのカンチレバーの変位 Δz は次の式で表される。

$$\Delta z = \frac{3l^2(t_f - t_c)}{(A+4)t_f^2 + (A^{-1}+4)t_c^2 + 6t_ft_c} \epsilon_f$$

$$A = \left(\frac{E_f w_f t_f}{1 - \nu_f} \right) / \left(\frac{E_c w_c t_c}{1 - \nu_c} \right)$$

ここで、 E_f , w_f , t_f , ν_f および E_c , w_c , t_c , ν_c はそれぞれ感応膜とカンチレバーのヤング率、幅、厚さおよびポアソン比である。この式から分かるように、カンチレバーの変位 Δz は感応膜材料の機械的な性質および膜厚に対して非線形な依存性を示す。図-1に、幅100 μm 、長さ500 μm 、厚さ1 μm のシリコン（ヤング率170GPa）製カン

図-1 シリコン製カンチレバー型ナノメカニカルセンサの変位 Δz と感応膜材料のヤング率 E_f および膜厚 t_f 依存性

チレバー型ナノメカニカルセンサにおいて、感応膜に印加されるひずみ ϵ_f が一定の際にカンチレバーの変位 Δz がヤング率にどのように依存するかを、感応膜の膜厚ごとに示している。図-1から分かるように、膜厚ごとに変位 Δz の極大となるヤング率 E_f は異なるものの、高いヤング率の材料ほど大きな変位、つまり高い感度が得られる傾向にある。このことから、シリコン製カンチレバー型ナノメカニカルセンサの感応膜材料としては、高いヤング率を持つ材料、すなわち硬い材料が好ましいと言える。MSSにおいても、同様に硬い材料が好ましく、実際にポリマー材料に比べて無機ナノ粒子が高い感度を示すことを明らかにしている。

上記の定式化した結果から、硬い材料が有用であることが示された。しかしながら、バルクの無機材料など単純に硬いだけの材料をナノメカニカルセンサの感応膜に用いるだけでは、吸着可能な表面積を確保しにくく、多くのにおい分子を吸着させることが難しい。そこで、著者らはポリマー材料と比べて硬く、高い比表面積を有する無機ナノ粒子に着目した。ポルフィリンを表面に修飾したシリカナノ粒子を感応膜材料とし、担体となるナノ粒子のサイズを変えると、サイズが小さくなるほど比表面積が増大するため、それによってMSSの応答シグナルが増大することを明らかにした（図-2）³⁾。さらに、シリカナノ粒子の表面をフレーク状に調製することで（シリカフレークシェル；SFS）、比表面積をさらに増大させ、低濃度のアセトンに対する感度を顕著に増幅させられることを示した（図-2）。

膨大な種類のにおい分子の混合物を検出・識別するためには、多様な化学選択性を持つ感応膜材料を用意する必要がある。しかし、これまで述べてきた物理的な指標には化学選択性の寄与が含まれていない。そのため、におい分子の化学的な性質に由来した吸脱着過程の違いを

図-2 無機ナノ粒子の比表面積対する感度

ポルフィリン修飾シリカナノ粒子の 50 ppm アセトンに対する応答シグナル。一般的なシリカナノ粒子（粒子径がそれぞれ 29 nm, 376 nm, 556 nm）とシリカフレクシェル（SFS）のアセトン(50 ppm)に対する応答シグナル。

顕在化させることが困難である。そこで、ここでは感応膜材料開発における化学的な側面について議論する。におい分子には揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds; VOCs）をはじめとする有機物が多く、有機物・有機材料との親和性が高い。これまでに様々な官能基（化学的性質）を持つ有機材料、特にポリマーを用いた感応膜開発を進めてきた。理論的には無限に存在する異なる化学特性を持つポリマー材料は、ナノメカニカルセンサ測定において様々な化学選択性を示すことが確認されている。しかしながら、汎用のポリマーのヤング率は概ね 0.1 から 10 GPa 程度であり、物理的側面からの要請である硬い材料としての特性を実現することが困難である。そのため、高濃度におい分子については多様な選択性に基づいた高精度な検出・識別が可能であるものの、低濃度におい分子の測定には限界がある。

こうした問題に対して、柴らは、化学的な性質を容易にチューニングできる材料で、かつ物理的な要請を満たす硬い材料プラットフォームとして、機能性無機ナノ粒子を開発した。無機ナノ粒子作製のための「核形成・粒子成長分離型多段階合成システム」を独自に開発し、シリカ・チタニア系ハイブリッド-ナノ粒子の合成法を確立した¹³⁾。この手法により、粒子径が数 nm から数十 nm の範囲で制御された単分散ナノ粒子の合成が可能となった。これらのナノ粒子は 10 から 100 GPa 程度のヤング率を有しており、物理的な観点からポリマー材料などと比較してより高い感度が期待される。また、この無機ナノ粒子は合成時にナノ粒子表面を様々な有機基（官

能基）で被覆することが可能であり、同様なナノ構造を持ったまま修飾した有機基の化学特性を反映した異なる化学選択性を獲得できる。こうして実現されるハイブリッド-ナノ粒子の幅広い化学選択性を確認するため、表面官能基の異なる無機ナノ粒子を基本とする 4 種類の材料を感応膜として塗布した 4 チャンネルの MSS で、におい分子のモデルとして各種溶媒蒸気に対する応答を測定した。応答シグナルの分析は、応答波形から特徴量を抽出し、それらに対して基本的な低次元化の手法である主成分分析（Principal Component Analysis; PCA）を実施することにより行った。図-3 に水・アルコール類・ケトン類・直鎖アルカン・芳香族化合物を含む 23 種類の溶媒蒸気に対する各チャンネルの応答波形に基づいた PCA の結果を示す。これより、4 種類の異なる感応膜を組み合わせることで、それぞれの溶媒蒸気の化学的性質に由来した分類が可能であるとともに、それぞれの違いを識別することが可能であることを確認した。

上述したハイブリッド-ナノ粒子は、物理的・化学的な両側面からの要請を満たした材料であるが、40 万種類以上と言われるにおい分子が複雑に混合された多種多様なにおいを識別するためには、無機ナノ粒子のさらなる高感度化が求められる。そこで、著者らが進めている無機ナノ粒子の高感度化に向けた取り組みの一つをここで紹介する。

MSS を含むナノメカニカルセンサは、におい分子が吸脱着する際に生じる応力の時間変化を応答シグナルとして検出する。そのため、球形状など単純な構造の材料

図-3 4種類の異なる感応膜を用いたMSSによるにおい分子の検出・識別

では、応答シグナルも比較的単純なものとなる傾向がある。従って、材料に複雑な形状を与える事によって、より複雑で情報量の多い応答シグナルが得られると考えられる。そこで柴らは、シリカナノ粒子の周りにチタニアの殻を持ったナノ粒子を調製した¹⁰⁾。この殻とシリカナノ粒子との間には空隙があることを確認しており（ヨークシェル構造）、この空隙ににおい分子が吸着・蓄積し、それらが特定のタイミングで一気に放出されることによって特異的な変形が誘起される。この特異的な変形により、球状のシリカナノ粒子では観測されない特徴的な応答シグナルが得られることを明らかにした¹⁰⁾。

これまで述べてきたように、感応膜材料には多くのバリエーションがあり、それぞれが多様な化学選択性を示す。この多様な化学選択性は、様々なにおいの検出・識別に有用であると考えられる。一方で、測定対象となるにおいは、当然ながらアプリケーションに応じて変わってくる。そのため、アプリケーションごとに最適な感応膜を選定・調製していくことも嗅覚センサの実用においては重要になる。

3. アプリケーション事例

嗅覚センサは、多種多様なにおいを嗅ぎ分けることで、食品の管理や環境のモニタリング、ヘルスケアや医療診断など幅広い分野への応用可能性を秘めている。これまで述べてきたように、多チャンネルのMSSによりにおい分子の化学的な性質の違いを検出・識別可能であることを確認したが、「におい」は、様々なにおい分子が複雑に混ざり合って形成されるため、単一のにおい分子が識別できたとしても、実際のにおいの測定・識別ができるとは限らない。そこで、MSSを用いたより実用的な

図-4 スパイス・ハーブの識別

試料は、シナモン・バセリ・ナツメグ・柚子胡椒・オレガノ・にんにく・ローズマリーの固体粉末を用いた。得られた応答シグナルはPCAを用いて解析した。

におい識別の例を一部紹介したい。

3.1 食品のにおいの識別

まず、我々は身近な食材の一例として肉に着目し、スーパーで購入可能ないくつかの肉を、においによって識別可能か検証した。牛肉として黒毛和牛を、豚肉として鹿児島産黒豚・国産豚・オーストラリア産豚、鶏肉として国産若鶏ささみのそれぞれのにおいを、汎用のポリマーを感応膜として塗布した8チャンネルMSSで測定した。得られた応答シグナルをPCAにより解析したところ、牛肉・豚肉・鶏肉の違いを識別するとともに、豚の産地の違いも識別できることを確認した。これはそれぞれのにおいを同定しているわけではないものの、においによる食材の識別や腐敗度合いの検出など、さまざまな応用の可能性を示唆している。

また、食品のにおいの識別の例として、スパイスやハーブの香りの識別も紹介したい⁶⁾。今村らは、各チャンネルに化学選択性の異なる4種類の汎用のポリマーを塗布した4チャンネルのMSSを用いて、7種類のスパイス・ハーブのにおいを測定した。得られた応答波形から特徴量を抽出してPCAを行ったところ、それぞれのにおいが識別できることが確認された（図-4）。さらに、におい分子の化学的な特性が反映されやすい動的な特徴量（シグナルの過渡応答）と、静的な特徴量（シグナル強度）をもとにした解析により、化学選択性が強く反映されたPCAスコアプロットが得られている。具体的には、グループIはチオール類を多く含むにんにくを、グループIIはテルペン類・テルペノイド類を多く含むバセリ・ナツメグ・ローズマリー・柚子胡椒・オレガノを、グループIIIは芳香族アルデヒド類を多く含むシナモンを示している。中でも、グループIIのバセリ・ナツメグ・ローズマリーはピネンを主成分としており、PCAスコアプロット上でも「近い」においとして識別されていること

が見て取れる。この実験のように汎用の感応膜を用いて基本的な解析を行うだけでも、化学的な性質に基づいて複雑なおの概要をとらえることが可能である。

さらに、弘前大学の張教授らは、日本電気株式会社 (NEC) および物質・材料研究機構 (NIMS) と共に、次稿で紹介される MSS アライアンスでの実証実験活動の一環として、果実のにおいによる成熟度の推定を試みた。ラ・フランスは、収穫後に予冷や追熟処理を経て食べられるようになる。しかし、その成熟度は果実の色など外観からは判断が難しく、一般的な手法として破壊検査である硬さ試験が用いられている。そこで、非破壊で行えるにおいによる成熟度の定量推定は、非常に有用な手法として注目されている。汎用のポリマーやナノ粒子を塗布した4チャンネルのMSSを用いて成熟度の異なるラ・フランスのにおいを測定し、応答シグナルから得られる高次元データに対して機械学習を行うことによって、熟度指標である硬さ試験の結果との回帰分析を行った。その結果、におい測定から高い精度で熟度の指標である硬さを定量推定することに成功した(結果については次稿を参照されたい)¹⁴⁾。

3.2 MSSのヘルスケア・医療応用

日々の健康状態や体臭などを日常的に計測できるデバイスとして、嗅覚センサはヘルスケアへの応用が期待されている。そのなかで、体臭識別の例として、体臭に含まれる成分の検出・識別の例を紹介する。南らは、化学的性質の異なる感応膜材料を塗布した4チャンネルMSSを用いて、体臭成分として挙げられる長鎖炭化水素(デカン、ウンデカン、ドデカン)、長鎖アルデヒド(ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール)やアルコール(1-ヘキサノール)、および酢酸のにおいを測定した。この応答波形から特徴量を抽出しPCAを行った。図-5からわかるように、PCAのスコアプロット上でアルデヒド類とアルカン類とが識別できているとともに、炭素数の違うアルデヒド・アルカンもそれぞれ識別が可能であることが見て取れる。また、これらの体臭成分の一部が100ppb以下という非常に低い濃度でも検出が可能であることも見出した¹¹⁾。これは、体臭の違いをMSSで見分けることが可能であることを示唆している。

最も期待の大きい嗅覚センサの応用方法として、医療分野が挙げられる。一部の疾患患者の体臭や体液のにおい、呼気のにおいなどが健常者と比べて異なることが知られており、においと疾患や健康状態との関係について研究が進められている。近年では、がん患者の尿のにおいを嗅ぎ分ける「がん探知犬」が話題となっており、においによる医療診断はますます注目を集めている。

図-5 体臭成分のPCAによる識別

Loizeau, Lang らは、MSSを用いた呼気のにおいによる診断、いわゆる「呼気診断」への応用可能性を検討した。頭頸部がん患者と健常者から採取した呼気を、化学選択性の異なる様々な感応膜材料を塗布した16チャンネルのMSSで測定した。得られた応答シグナルをPCAによって解析したところ、がん患者の呼気と健常者の呼気が識別可能であることを示した(図-6)¹⁵⁾。Loizeau, Lang らはさらに、頭頸部扁平上皮がんの術前・術後の患者の呼気診断へと展開した¹⁶⁾。PCAスコアプロット上で、術前のがん患者の呼気と健常者の呼気が見分けられるとともに、術後の患者の呼気が健常者の呼気と重なっており、完治した患者の呼気が健常者の呼気と近いおになっていることを示唆するデータを得ている。もちろん、限られた数の患者からの呼気サンプルで行われた結果であるため、現状では統計的な評価や意義、精度が示された訳ではないものの、今後このMSSを用いた嗅覚センサのさらなる研究開発により、この人工嗅覚技術が医療分野へ展開される可能性があることを示している。

著者らは、ここで紹介してきたMSSのアプリケーション以外にも、幅広い分野での応用可能性を示してきている(表-1)。その応用は、食品やヘルスケア・医療にとどまらず、農業や環境分野など幅広い領域で期待されている。一方、ここで紹介してきたアプリケーション事例は、いずれも限られた試料での検討であるため、今後多くのデータを集めることに加えて、データ科学を駆使した機械学習などによる識別アルゴリズムを開発することにより、さらなる識別精度の向上が期待される。なお、機械学習を用いたさらなるMSSの応用可能性については、次稿を参照されたい。

図-6 頭頸部がん患者と健常者の PCA による呼気診断

表-1 アプリケーション事例一覧

アプリケーション事例		感応膜材料	文献
ガス検出 低濃度ガス測定	アセトン (50 ppm)	SFS	3
	一酸化窒素 (50 ppm)	SFS	3
	メタン (50 ppm)	SFS	3
	1-デカノール (98 ppb)	STNPs	11
	耐湿度測定	ポルフィリン類	2
ガス識別	単ガス識別	STNPs	5, 11
におい検出			
環境	湿度センサ	親水性ポリマー	8
食品	スパイス識別	疎水性ポリマー・親水性ポリマー	6
	アルコール度数推定	疎水性ポリマー・STNPs	5
	ラ・フランス熟度推定	親水性ポリマー・STNPs	14
ヘルスケア	体臭成分識別	STNPs	11
呼気診断	頭頸部がん診断	疎水性ポリマー・親水性ポリマー	15
	頭頸部扁平上皮がん診断	疎水性ポリマー・親水性ポリマー	16

SFS, シリカフレークシェル; STNPs, シリカ・チタニア系ハイブリッド-ナノ粒子

4. おわりに

これまで述べてきたように、著者らが研究開発している MSS を用いた嗅覚センサシステムは、高感度かつ多様な化学選択性をもつ感応膜に加え、装置の小型化を達成しており、嗅覚センサとして食品・農業・環境・ヘルスケア・医療などの幅広い分野への応用可能性を秘めている。また、データ科学・機械学習などの先端解析技術との融合により、付加価値の高い情報の提供が可能である。今後は「モノのインターネット (Internet of Things; IoT)」において、サイバー空間とフィジカル空間とのインターフェースとして重要な役割を果たすことが期待

される。しかしながら、本稿で紹介したように、医療分野での呼気診断をはじめとした様々なアプリケーションを誰もが利用可能なデバイスとして高い精度で実現するには、まだまだ課題が残されている。特に、対象のアプリケーションに合わせた信頼性の高い MSS 嗅覚センサの応答シグナルデータを大量に集めることが、統計的な解析や機械学習の精度向上には必要不可欠である。

これまで著者らは、最先端技術を有する企業や大学と効率よく迅速に開発を推進する「MSS アライアンス」という産学官体制を発足させ¹⁷⁾、活動を進めてきた。この MSS アライアンス活動により、各要素技術の研究開発に加え、USB 駆動可能な手のひらサイズのオールイン

ワン型標準計測モジュールの開発や、解析プラットフォームとしてクラウド環境の整備などを進めてきた。これまで構築してきた技術体系を展開して、対象のアプリケーションに合わせた大量のにおいデータ計測およびその解析を進めるために、公募型実証実験活動「MSSフォーラム」を2017年11月から開始し、幅広い分野での有効性実証実験を進めている¹⁴⁾。MSS嗅覚IoTセンサの有効な社会実装に必要となる更なる課題抽出と課題解決に向けた研究開発を深化・加速させている。MSSアライアンスおよびMSSフォーラムの活動については、後の稿を参照されたい。

謝辞

本稿で紹介した一連の研究は、産官からの各種助成金による多大な支援を受けて、国内外、産学官の多くの共同研究の貢献によって遂行されたものであり、この場を借りて深く感謝申し上げる。また、本稿で紹介した研究の一部は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業（CREST）（JPMJCR165）、日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成金基盤研究（A）（18H04168）、若手研究（B）（16K21602）、および官民研究開発投資拡大プログラム（PRISM）の研究の一環として行われたものである。

キーワード：MSS（膜型表面応力センサ）、嗅覚センサ、ナノメカニカルセンサ、感応膜

参考文献

- 1) Yoshikawa G., Akiyama T., Gautsch S., Vettiger P. and Rohrer H. : Nanomechanical Membrane-type Surface Stress Sensor, *Nano Lett.*, **11**, 1044-1048, (2011).
- 2) Ngo H. T., Minami K., Imamura G., Shiba K. and Yoshikawa G. : Effects of Center Metals in Porphines on Nanomechanical Gas Sensing, *Sensors*, **18**, 1640, (2018).
- 3) Osica I., Imamura G., Shiba K., Ji Q., Shrestha L. K., Hill J. P., Kurzydłowski K. J., Yoshikawa G. and Ariga K. : Highly Networked Capsular Silica-Porphyrin Hybrid Nanostructures as Efficient Materials for Acetone Vapor Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 9945-9954, (2017).
- 4) Imamura G., Shiba K., Yoshikawa G. and Washio T. : Analysis of nanomechanical sensing signals; physical parameter estimation for gas identification, *AIP Advances*, **8**, 075007, (2018).
- 5) Shiba K., Tamura R., Imamura G. and Yoshikawa G. : Data-driven nanomechanical sensing : specific information extraction from a complex system, *Sci. Rep.*, **7**, 3661, (2017).
- 6) Imamura G., Shiba K. and Yoshikawa G. : Smell identification of spices using nanomechanical membrane-type surface stress sensors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1102B3, (2016).
- 7) Yoshikawa G., Loizeau F., Lee C. J. Y., Akiyama T., Shiba K., Gautsch S., Nakayama T., Vettiger P., de Rooij N. F. and Aono M. : Double-Side-Coated Nanomechanical Membrane-Type Surface Stress Sensor (MSS) for One-Chip-One-Channel Setup, *Langmuir*, **29**, 7551-7556, (2013).
- 8) Loizeau F., Akiyama T., Gautsch S., Vettiger P., Yoshikawa G. and de Rooij N. : Membrane-Type Surface Stress Sensor with Piezoresistive Readout, *Procedia Eng.*, **47**, 1085-1088, (2012).
- 9) Yoshikawa G., Akiyama T., Loizeau F., Shiba K., Gautsch S., Nakayama T., Vettiger P., de Rooij N. F. and Aono M. : Two Dimensional Array of Piezoresistive Nanomechanical Membrane-Type Surface Stress Sensor (MSS) with Improved Sensitivity, *Sensors*, **12**, 15873-15887, (2012).
- 10) Shiba K., Takei T., Yoshikawa G. and Ogawa M. : Deposition of a titania layer on spherical porous silica particles and their nanostructure-induced vapor sensing properties, *Nanoscale*, **9**, 16791-16799, (2017).
- 11) Minami K., Shiba K. and Yoshikawa G. : Discrimination of structurally similar odorous molecules with various concentrations by using a nanomechanical sensor, *Anal. Methods*, **10**, 3720-3726, (2018).
- 12) Yoshikawa G. : Mechanical analysis and optimization of a microcantilever sensor coated with a solid receptor film, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 173502, (2011).
- 13) Shiba K., Sugiyama T., Takei T. and Yoshikawa G. : Controlled growth of silica-titania hybrid functional nanoparticles through a multistep microfluidic approach, *Chem. Commun.*, **51**, 15854-15857, (2015).
- 14) プレスリリース（ウェブページ : <http://www.nims.go.jp/news/press/2017/10/201710040.html>）
- 15) Loizeau F., Lang H. P., Akiyama T., Gautsch S., Vettiger P., Tonin A., Yoshikawa G., Gerber Ch. and de Rooij N. : (2013), Piezoresistive membrane-type surface stress sensors arranged in arrays for cancer diagnosis through breath analysis, *In Proceedings of the 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2013)*, 621-624, Taipei, Taiwan.
- 16) Lang H. P., Loizeau F., Hiou-Feige A., Rivals J.-P., Romero P., Akiyama T., Gerber Ch. and Meyer E. : Piezoresistive Membrane Surface Stress Sensors for Characterization of Breath Samples of Head and Neck Cancer Patients, *Sensors*, **16**, 1149, (2016).
- 17) プレスリリース（ウェブページ : <http://www.nims.go.jp/news/press/2015/09/201509290.html>）

Highly Sensitive and Selective Receptor Materials for Membrane-type Surface Stress Sensor (MSS) and their Applications as an Artificial Olfaction

Kosuke MINAMI^{1),2)}, Kota SHIBA^{1),2)}, Gaku IMAMURA^{1),2)}, Huynh Thien NGO^{1),2)}, Genki YOSHIKAWA^{1)~3)}

¹⁾ Center for Functional Sensor & Actuator (CFSN), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan

²⁾ International Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan

³⁾ Materials Science and Engineering, Graduate School of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8571, Japan

Abstract Artificial olfaction is a technology that stays beyond our reach for decades because odors are highly complex mixture of gases, and the odor itself fluctuates in terms of time and space. Owing to the development of various innovative technologies in recent years, artificial olfaction is getting about to enter in range of the practical implementation. The receptor material has a key role to detect and/or discriminate the complex gases of versatile odors. In this chapter, we introduce the promising sensor system, “Membrane-type Surface stress Sensor (MSS),” especially about the developments of its receptor materials. In addition, we also introduce possible applications using advanced receptor materials.

Key words : MSS (Membrane-type Surface stress Sensor), Artificial Olfactory Sensor, Nanomechanical Sensor, Receptor Materials