

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600123

研究課題名(和文) ナノカーボン多層構造物を用いた超小型炭素水素化合物センサーの開発

研究課題名(英文) Development of the miniaturized hydrocarbon sensor using the nanocarbon multilayers

研究代表者

田嶋 聡美 (Tajima, Satomi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50537941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は車の排ガス内の炭化水素化合物の分子識別可能な小型センサーを作成するため、気体吸着能力が高い生体材料(コウイカの骨)に注目し、生体模倣材料を作成することである。本研究期間内に骨芽細胞(Saos-2)のActin Filamentを変質させることによって、コウイカの骨の多層構造を模した細胞が作製できることが分かった。またコウイカの骨の構造を模したナノカーボン構造物を作製し、粒径・幅を変化させることで異なる分子量の炭化水素を識別できるセンサー素子を開発した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to fabricate the hydrocarbon (HC) gas sensor by biomimetic nanocarbon structures. The cuttlebone is known to control adsorption/desorption by the unique three dimensional (3-D) structure for maintaining the buoyancy. First, we evaluated why the cuttlebone is uniquely form 3-D structures. We modified two different human cells known to grow only two dimension by oxygen atmospheric-pressure plasma. The change in actin filament growth and termination induced by the indirect treatment of oxygen plasma would change the cell growth characteristics from two to three dimensions. Next, we fabricated nanocarbon structures with different grain sizes and spacing to evaluate the sensitivity of HC detection and the molecular weight differentiation. The sensitivity of HC detection was promoted by reducing the nanocarbon structure spacing but the repeatability of the gas sensor requires adequate spacing to promote desorption of the HC.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：吸着 カーボン膜 PECVD ばらつき制御 表面電位 炭化水素 センサー 国際研究者交流 スロベニア

1. 研究開始当初の背景

車の排ガスに含まれる高分子量の炭化水素化合物 (HC) は有害であり、高級車では主に MOS (金属酸化膜半導体) によって車内へ流入する空気の入りを制御している。MOS は 100 ppm 以上での使用に有効で、ガス種によっては許容暴露限界 (例: ベンゼンでは 1 ppm) を大きく超えている。また MOS に使用される SnO₂ はアルミナ基板上に薄膜を作製の上、400°C に加熱して pn 特性を変化させるなど、複数の製造工程が必要である。HC のみならず、その他排ガスに含まれる種々の気体分子 (NO_x、O₂、CO、CO₂、H₂O、SO_x) を同一の小型センサーにて認識検出する技術として、国外では表面積/体積比 (S/V) が高いカーボンナノチューブ (CNT) [Li et al. Nano Lett. 3 (2003) 929]、カーボンナノスフィア (CNS) [Xia Adv. Mater 16 (2004) 886, Chen Biosens. Bioelectron. 25 (2010) 1130, Wang J Sens (2009) 1] 等を用いた手法が、国内では申請者らによって CNT や CNS よりも単位面積あたりの吸着サイトが多いカーボンナノウォール (CNW) [Hiramatsu and Hori, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 5522, Kondo et al. J. Appl. Phys. 106 (2009) 094302] を用いて、分子量に近い HC 分子認識が可能なガスセンサーの開発が行われている。

CNW は細孔直径が吸着分子の直径に近いマイクロ孔の分布がウォール壁面と上面で異なるため、再現性のある HC 分子認識のためには、より均一な細孔を有するナノカーボン構造物の作製が必須である。そこで代表者は 2011 年試作した空気の吸着能の高いコウイカの骨を模した階層構造の球状ナノカーボン構造物を HC センサーに用いる本研究のアイデアを思いつくにいたった。

2. 研究の目的

本研究の目的は特異な吸着・脱離特性を有するコウイカの骨の構造を模倣したナノカーボン構造物を作製し HC センサーに用いることである。

3. 研究の方法

本研究の方法は以下に示す 3 項目である。

- ① コウイカの骨を模したプラズマ細胞改質
- ② ナノカーボン膜の作製と評価
- ③ 炭化水素センサーとしての性能評価

① コウイカの骨を模したプラズマ細胞改質

コウイカは 3 次元階層構造を有する。2 次元に接着する細胞と 3 次元階層構造を有する細胞の違いを調べるため、単層で増殖するヒト肺胞基底上皮腺癌細胞 (A549) と骨芽細胞 (Saos-2) の構造改質を酸素添加したプラズマ照射によって、階層構造をとりうるためにどのような細胞内の Actin Filament の変化が必要かを調べた。プラズマ照射手法は細胞に直接照射、細胞と培養液に直接照射、照射した培養液を用いて細胞を培養する間接照射の 3 種類試みた。照射時間 (0-120 s)、酸

素添加量 (0-1.2%)、培養液に浸潤する時間 (1-24 h) を変化させたときの Actin Filament の形状を蛍光顕微鏡で測定した。

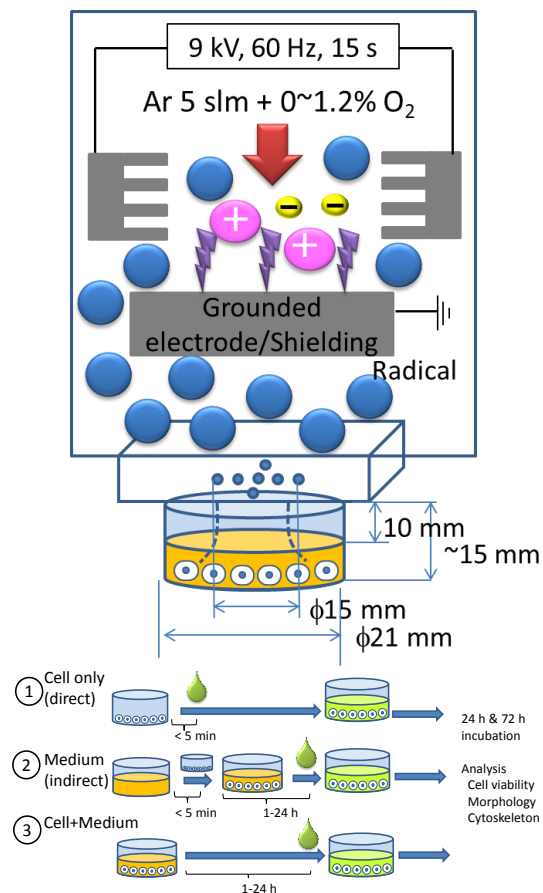


図1 大気圧プラズマを用いた細胞改質装置と照射条件。

② ナノカーボン膜の作製と評価

ナノカーボン構造物の幅と分子吸着の相関関係を調べるため、まずは異なるウォール幅の CNW を低圧プラズマを用いて作製した。

次に大気圧 Ar プラズマ装置を用いて、ナノカーボン膜を作製可能にするため、プラズマ出口付近に異なる形状のガス混合口を設置した。プラズマ出口のどの位置からナノカーボン膜用プリカーサーガス (C₄F₈+H₂) を導入すべきかを見極めるため、大気圧プラズマの出口近傍 1 mm ずつのプラズマ診断 (電子密度、ガス温度計測) を試みた。添加ガス組成、流量を調整し、ナノカーボン膜の構造と化学組成を走査型電子顕微鏡 (SEM) と X 線光電子分光法 (XPS) で計測した。

HC 吸着面積を広くするため、ナノカーボン膜を蒸着する基板 (Si) 表面粗さを F₂+NO → F+FNO の反応を利用したケミカルドライエッチング [Tajima et al. J. Phys. Chem. C 117 (2013) 20810-20818, J. Phys. Chem. A, 119 (2015) 1381-1387] を利用して変化させ、ナノカーボン構造物の高さ調整を行った。ナノカーボン膜を可能な限り均一に Si 基板に堆積させるため、基板の表面電位は除電によって初期化した。

③ 炭化水素センサーとしての性能評価

まずは異なるウオール幅の CNW を用いて炭化水素センサーの性能評価を行った。ウオール幅 $d \sim 100 \text{ nm}$ と 300 nm の CNW と、大気圧プラズマで作製したナノカーボン膜の上に Ag ペーストまたは Au スパッタリングで電極を描画し、飽和蒸気圧に保った異なる分子量の HC の密閉容器内に導入した(図 2)。CNW を容器内に導入した直後から HC の CNW 表面への吸着が開始する。一定時間後(4500s \sim 10000 s)に CNW を容器内より取り出し、大気中と同じ時間放置して HC を脱離させる。CNW およびナノカーボン構造物に分子量が異なる HC ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$ ($x=5\sim 12$)) を吸着・脱離させた際の電極間の抵抗値を測定した。同様の実験を大気圧プラズマで作製したナノカーボン膜においても試みた。

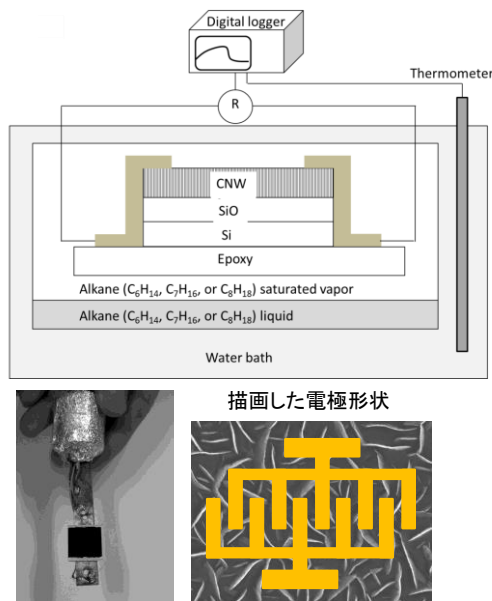


図 2 炭化水素センサー性能評価装置。

4. 研究成果

① コウイカの骨を模したプラズマ細胞改質

コウイカは 3 次元階層構造を有する。2 次元に接着する細胞と 3 次元階層構造を有する細胞の違いを調べるため、単層で増殖する A549 細胞と骨芽細胞 (Saos-2) の構造改質をプラズマ照射で試みた。プラズマを培養液に間接照射した後、その培養液で、A549 および Saos-2 を 1 h 培養すると、Actin Filament の形状が変化し、単層のみならず、多層で細胞が増殖していることが観察された(図 3)。

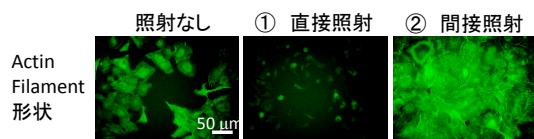


図 3 プラズマ照射後の細胞の形状、③の間接照射の場合、Actin Filament の伸長が観察された。

おそらく酸素プラズマ中の活性酸素 (ROS) 等が Actin Filament の伸長を促進しているか、Actin Filament の伸長を停止する因子が

阻害されている可能性がある。現在活性酸素が Actin Filament 伸長・停止に関わるタンパク質への影響を調査中である。

② ナノカーボン膜の作製と評価

まず低圧プラズマで異なるウオール幅 $d \sim 100 \text{ nm}$ と 300 nm の CNW を作製した(図 4)。

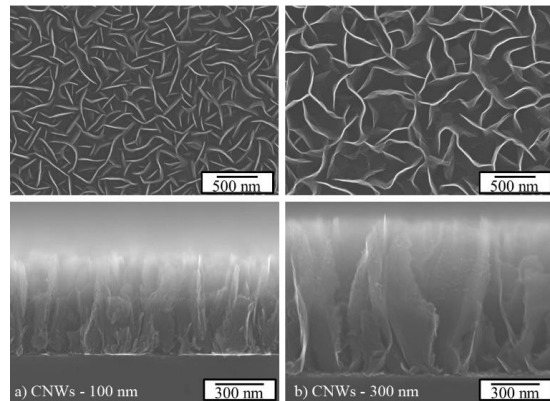


図 4 異なるウオール幅 ($d \sim 100 \text{ nm}$ (左)、 300 nm (右)) の CNW。

次に大気圧マイクロプラズマジェットのプロセスガス導入によって異なる組成、サイズのナノカーボン構造物を作製した。C₄F₈ に H₂ を添加することによって、図 5 に示すように C-C 結合の割合の多い粒径が小さいナノカーボン構造物を作製することができる。

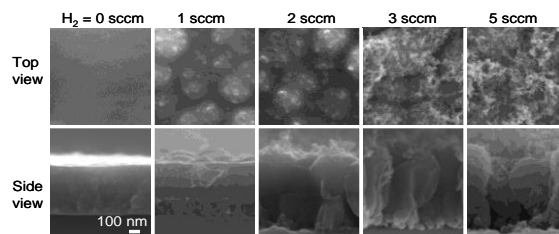
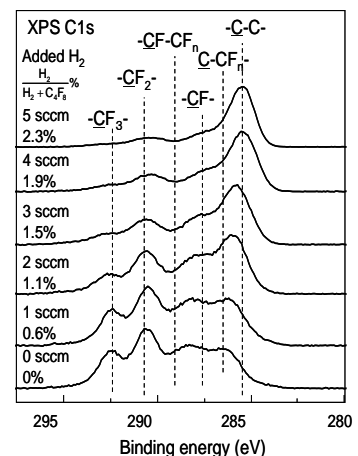


図 5 H₂ 添加によるナノカーボン構造物の形状変化。

またこのナノカーボン構造物の表面面積をさらに増加させるため、基板温度を室温程度に保ったまま Si 基板を F₂+NO₂→F+FNO の反応を利用したケミカルドライエッチングすることによってさらに表面粗さの制御を行うことが可能になった。

③ 炭化水素センサーとしての性能評価

異なるウオール幅 $d \sim 100 \text{ nm}$ と 300 nm の CNW と複数の分子量の CH が吸着・脱離した際の電極間の抵抗値の時間変化を図 6 に示す。異なる分子量の直鎖アルカン ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) を平均ウオール幅 $d \sim 100 \text{ nm}$ 幅、高さ 400 nm の CNW に吸着させた際の抵抗値の変化率 (吸着前後の抵抗値の差/吸着前の抵抗値) を調べた結果、分子量が増加すると抵抗値が上昇し、オクタン (C_8H_{18}) が吸着した際に最大になり、それ以上の分子量の直鎖アルカンでは減少することが分かった。 $d \sim 300 \text{ nm}$ の場合はヘプタン (C_7H_{16}) が吸着した際に抵抗値の変化率が最大になった。

ウオール幅が狭い CNW の場合、炭素センサーとしては CH の分子量の選択性は高いものの、トラップされた CH の脱離に時間がかかるため繰り返し使用するセンサーの用途にはウオール幅を 100 nm よりも広く加工する必要があることが分かった。

大気圧プラズマで作製したナノカーボン構造物は現在粒径制御を行っており、粒径分布、 sp^2/sp^3 結合の割合と炭化水素センサー応答性能の相関関係を測定中である。

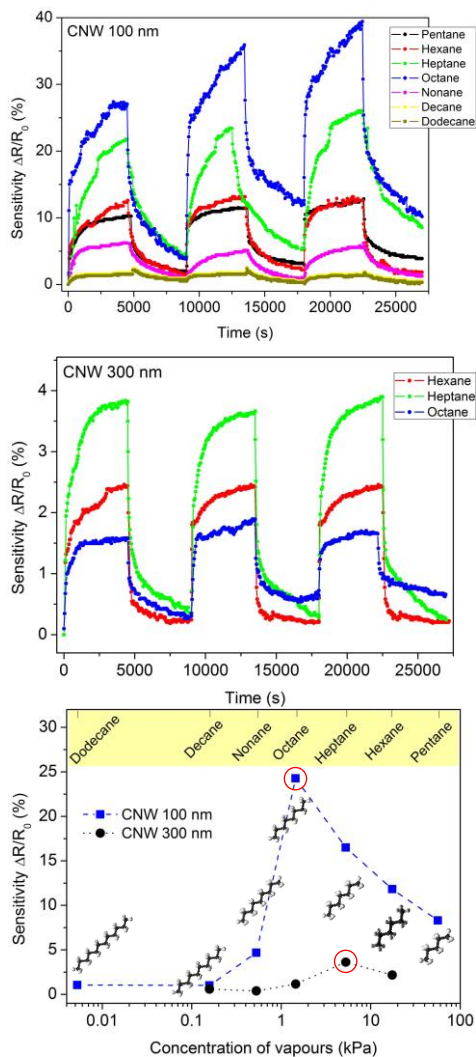


図 6 ナノカーボン構造物を炭化水素センサーとして利用した際の応答速度と HC 分子量の選択性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件発表済)

- (1) S. Tajima, T. Hayashi, and M. Hori, "Evaluation of the difference in the rate coefficients of NO_x ($X = 1$ or 2) + $\text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{FNO}_x$ by the stereochemical arrangement using the density functional theory," *J. Phys. Chem. A*, 119 (8) (2015) 1381–1387 (<http://dx.doi.org/10.1021/jp510886b>).
- (2) S. Tajima, T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, "Formation of Nanoporous Features, Flat Surfaces, or Crystallographically Oriented Etched Profiles by the Si Chemical Dry Etching Using the Reaction of $\text{F}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{F} + \text{FNO}$ at an Elevated Temperature," *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 20810–20818. (<http://dx.doi.org/10.1021/jp4084794>).

[学会発表] (計 2 3 件) うち招待講演 7 件

- (1) S. Tajima, H. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, "Chemical dry etching of Si using F_2 and NO_2 gases at elevated temperature," Poster, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2015/IC-PLANTS2015), Nagoya Univ., Nagoya, Aichi, Japan, March 26-31 (presented on March 30), 2015.
- (2) S. Tajima, K. Yamada, K. Nanki, T. Nakajima, H. Yasuda, H. Kurita, K. Takashima, and A. Mizuno, "Development of an atmospheric-pressure plasma chemical vapor deposition system for the reduction of the process variability," Poster, Symposium for the promotion of the female science and engineering researcher, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi, Japan, March 10, 2015.
- (3) S. Tajima, H. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, "Surface reaction during the slow Si etching using F_2 and NO_2 ," Oral, Session 13.1, 12a-A27-2, The 62nd Japan Society of Applied Physics (JSAP) Spring Meeting, Tokai Daigaku, Hiratsuka, Kanagawa, Japan, March 11-14 (presented on March 12), 2015.
- (4) S. Tajima, H. Hayashi, and M. Hori, "Difference in chemical dry etching of Si related materials using NO and NO_2 ," The 20th Workshop on Advanced Plasma Processes and Diagnostics & The 7th Workshop for NU-SKKU Joint Institute for Plasma-Nano Materials, Conference Hall, Hokkaido Univ., Sapporo, Hokkaido, Japan, Jan. 28, 2015. (招待講演)
- (5) S. Tajima, "The challenges and issues of plasma-assisted adhesion improvement," 68th Advisory Committee on Ultra Precision Workshop, Osaka Univ., Osaka, Japan, Jan. 23, 2015. (招待講演)
- (6) S. Tajima, "The change in growth, differentiation, and adhesion characteristics of plasma-treated A549 and Saos-2 cells," Poster, Central Japan Medical and Bio seeds research academia-industry matching workshop, Winc Aichi, Nagoya, Aichi, Japan, Dec. 10, 2014.
- (7) S. Tajima, "Intoroduction of the plasma material surface treatment," Sumitomo Seika Chemicals, Co., Ltd., Beppu Factory, Harima-Kako County, Hyogo, Japan, Nov. 5, 2014. (招待講演)
- (8) S. Tajima, T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Sasaki, K. Yamakawa, and M. Hori, "Analysis of F loss during the chemical dry etching of Si using NO and F_2 gases (II)," Oral, Session 13.3, 19p-A19-10, The 75th Japan Society of Applied

- Physics (JSAP) Autumn Meeting, Hokkaido Univ., Sapporo, Hokkaido, Japan, Sept. 17-20 (presented on Sept. 19), 2014.
- (9) H. J. Cho, S. Tajima, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hiramoto, M. Hori, "Effects of Edge Termination on Chemical Structures and Electrical Properties of Carbon Nanowalls (CNWs) by Ar/F₂ gas treatment, Oral, Session 8.5, 20p-S9-3, The 75th Japan Society of Applied Physics (JSAP) Autumn Meeting, Hokkaido Univ., Sapporo, Hokkaido, Japan, Sept. 17-20 (presented on Sept. 20), 2014.
- (10) S. Tajima, "Designing the material process chamber," Female junior and high school students science and technology major promotion seminar, Nagoya Univ., Nagoya, Aichi, Japan, Aug. 6, 2014. (招待講演)
- (11) S. Tajima, T. Hayashi, K. Yamakawa, M. Sasaki, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, "Anisotropic chemical dry silicon wafer etching using F₂ + NO → F + FNO reaction," P26, p. 77-78, 36th International Symposium on Dry Process, Annex Hall, Pacifico Yokohama, PACIFICO Convention Plaza, Yokohama, Japan, Nov. 27-28 (presented on Nov. 28), 2014.
- (12) S. Tajima, T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Sasaki, K. Yamakawa, and M. Hori, "The reaction between the etched product and the Si (100) surface during the chemical dry etching in F₂ and NO gases," Poster, Gordon Research Conference Plasma Processing Science, Bryant Univ., Smithfield, RI, USA, July 27-31 (presented on July 27-July 30), 2014.
- (13) S. Tajima, H. Hashizume, M. Ito, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, "The Effect of Neutral Species on Modification of the A549 and Saos-2 Growth and Proliferation," Poster, The International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine (DMPM2014), Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Nara, Japan, May 23-24 (presented on May 23), 2014. (招待講演)
- (14) S. Tajima, T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Sasaki, K. Yamakawa, and M. Hori, "Analysis of F loss during the chemical dry etching of Si using NO and F₂ gases (I)," Oral, The 61st Japan Society of Applied Physics (JSAP) Spring Meeting, Aoyama Gakuin Univ., Sagami, Kanagawa, Japan, March 17-20 (presented on March 20), 2014.
- (15) S. Tajima, H. Hashizume, M. Ito, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, "The relationship between the pressure and the Si etch rate using the reaction of F₂ + NO → F + FNO," Poster, 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/7th International (ISPlasma2014/IC-PLANTS2014), Meijo Univ., Nagoya, Aichi, Japan, March 2-6 (presented on March 6), 2014.
- (16) S. Tajima, T. Hayashi, K. Yamakawa, K. Ishikawa, M. Sasaki, S. Den, M. Sekine, and M. Hori, "Evaluation of the loss of F during the Si chemical dry etching using the reaction of F₂ + NO → F + FNO," 6P-AM-SPD-P05, Poster, 8th International Conference on Reactive Plasmas/31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31), Fukuoka Convention Center, Fukuoka, Fukuoka, Japan, Feb. 3-7 (presented on Feb. 6), 2014.
- (17) S. Tajima, M. Sekine, H. Hashizume, M. Ito, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, and M. Hori, "Isolation of neutral species generated from the Ar/O₂ non-equilibrium atmospheric-pressure micro hollow-cathode discharge for the modification of the A549 cells," 6P-AM-SFD-P06, Poster, 8th International Conference on Reactive Plasmas/31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31), Fukuoka Convention Center, Fukuoka, Fukuoka, Japan, Feb. 3-7 (presented on Feb. 6), 2014.
- (18) S. Tajima, T. Hayashi, and M. Sasaki, "Chemical Dry Etching of the Si Sacrificial Layer in MEMS Devices," Japan Nano 2014, Tokyo Big Site, Tokyo, Tokyo, Japan, Jan. 31, 2014. (招待講演)
- (19) S. Tajima, T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, "Si chemical dry etching in NO_x (x=1 or 2) / F₂ gas mixture at an elevated temperature (II)," Oral, The 74th Japan Society of Applied Physics (JSAP) Autumn Meeting, Doshisha Univ., Kyotanabe, Kyoto, Japan, Sept. 18, 2013.
- (20) S. Tajima, K. Ishikawa, K. Takeda, and M. Hori, "Modification of A549 mitochondria activity, cell shape, and cell cytoskeleton by an atomic oxygen radical source," Session O, 16a-M3-6, Oral, Material Research Society (MRS)-The Japan Society of Applied Physics (JSAP) Joint Symposia, Doshisha Univ., Kyotanabe, Kyoto, Sept.16-20 (presented on Sept. 16), 2013.
- (21) S. Tajima, and M. Hori, "Effect of neutral species generated by the micro hollow-cathode discharge radical source on the modification of A549 cell viability," Poster, Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE) 2013, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju Island, Korea, Aug. 25-30 (presented on Aug. 29), 2013.
- (22) S. Tajima, R. Gristina, P. Ambrico, D. Pignatelli, K. Masur, K.-D. Weltmann, T. von Woedtke, H. Toyoda, M. Hori, and P. Favia, "Indirect plasma treatment of SAOS-2 and NHDF cells by surface dielectric barrier discharge," 21st International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Cairns Convention Centre, Cairns, QLD, Australia, Aug. 4-9 (presented on Aug. 8), 2013.
- (23) R. Gristina, S. Tajima, "Indirect plasma treatment of SAOS-2 and NHDF cells by surface dielectric barrier discharge", AIV XXI Congress, Catania, Italy, May 15-17, 2013.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: F₂ と NO₂ ガスを利用した低速 Si 系材料
エッチング手法とエッチング装置

発明者: 田嶋聡美、林俊雄、堀勝

権利者: 名古屋大学

種類: 特願

番号: 2015-030105

出願年月日: 2015年2月25日

国内外の別: 国内

名称: エッチング方法およびエッチング装置

発明者: 林俊雄、田嶋聡美、石川健治、堀勝

権利者: 名古屋大学

種類: 特願

番号: PCT/JP2014/001302

出願年月日: 2014年3月7日

国内外の別: 国内外

○取得状況（計0件）

〔その他〕 社会貢献 4 件

- (1) S. Tajima, "How to fabricate semiconductor devices inside the Smartphone," Open lecture, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan, March 21, 2015.
- (2) S. Tajima, A. Sato, and N. Yoshino, "Experience the science of adhesion using garbage," Kids' Science Café, Nagoya Univ., Nagoya, Aichi, Japan, Nov. 1, 2014.
- (3) S. Tajima, "Why object adhere?" Science Café, Junk-do Bookstore, Nagoya, Aichi, Japan, Jan. 29, 2014.
- (4) S. Tajima, "Watch how C, N, O, and F atoms adhere on the material surface," Hirameki Tokimeki Science, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan, Aug. 4, 2015.

○Web サイト

<http://researchmap.jp/readread/%E7%A0%94%E7%A9%B6%E5%86%85%E5%AE%B9/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田嶋聡美（名古屋大学）

研究者番号：50537941

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

近藤博基（名古屋大学）

研究者番号：50345930

(4) 研究協力者

- ① Uros Cvelvar (Jozef Stefan Institute)
(スロヴェニア共和国)
- ② Petr Slobodian (Tomas Beta University in Zlín) (チェコ共和国)
- ③ Pietro Favia (Università degli Studi di Bari Aldo Moro) (イタリア共和国)
- ④ Roberto Gristina (Institute of Inorganic Methods and Plasmas, Consiglio Nazionale delle Ricerche) (イタリア共和国)