

令和 6 年 5 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14213

研究課題名（和文）水による金属ナノポーラス構造の作製とそのケミカルセンサへの応用

研究課題名（英文）A Study on Nanoporous Structure Synthesized with Water for Chemical sensors

研究代表者

山田 駿介（Shunsuke, Yamada）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：50811634

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではDealloyに関して「合金の作製方法」と「金属の選択的エッチング」に注目し、任意の金属・合金をナノポーラス化して、ケミカルセンサの特性改善に挑戦した。具体的には、合金の作製にスパッタを使用することで、金属の組成・膜厚を精密に制御し、ナノポーラス構造の時空間制御を実現した。また、スパッタリングにより成膜したZnO膜を用いて半導体を作製して、その電気特性を評価した。上記ナノポーラス構造をTFTのゲート電極に作製することに挑戦した。その結果ナノポーラス構造は作製できたが、ZnOが溶解してダメージを受けることが判明した。現在作製プロセスを改善し、ZnOを溶解しない方法を検討している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Dealloyに関して「合金の作製方法」と「金属の選択的エッチング」に注目し、申請者が見出した世界初の手法を確立することで、任意の金属・合金をナノポーラス化して、ケミカルセンサの特性改善を目的としている。本手法は、プロセス時間・温度の観点から実用性が高いだけでなく、学術的な独自性が高いと考えている。すなわち、従来手法ではナノポーラス化できない標準電極電位が低い金属（Mn, Zn, V）のナノポーラス材料を作製できる。本研究では、ナノポーラス構造の構造制御とケミカルセンサへの応用を実現し、遠隔治療技術の発展に寄与することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this work, we fabricated nanoporous structures for chemical sensors, adopting selective etching of metals in alloys. Sputtering precisely controlled the composition of atomic ratio of metals in alloys and deposited thin layers of the alloys. We developed and evaluated thin film transistors, TFT, where sputtering yield thin layer of the ZnO on polyimide substrates. Although Micro-fabrication process enabled to develop nanoporous structures and TFT on same substrates, etching solution damaged ZnO layers. We optimized fabrication process to protect the ZnO layer during the fabrication process.

研究分野：MEMS

キーワード：ナノマテリアル トランジスタ ケミカルセンサ 生分解性

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

コロナウイルスの罹患者数は劇的に増大しており、2021年8月現在、コロナ対策病床数に対する感染者数は280%である。軽症者は自宅療養による治療が行われているが、単身者や高齢者は重症化しても医学的な判断ができずに、亡くなるケースが報告されている。そのため、体に貼り付けるデバイスや、体内埋め込みデバイスによるデータ収集とAI技術によるきめ細やかな見守りや遠隔診療が、医師の診断に変わる新規の治療方法として注目を集めている。しかしながら、従来の埋め込みセンサは、摘出する必要があり、体への負荷やコストの面で実用化には至っていない。近年、生体中に含まれる微量金属を用いて、吸収・分解するデバイスが報告されている。一方、化学物質を検出するケミカルセンサは、電極の表面に蓄積する電荷 Q がセンシング感度を決定するため表面積が大きいカーボンを使用するが生分解性がなく、使用後に吸収・分解するケミカルセンサは実現できていない。そこで、申請者は、生分解性と水溶性をもつ金属・半導体を用いて、使用後に体内に吸収されるセンサを実現できるはずだと考えた。本研究の核となる大きな表面積をもつ電極に関しては、カーボンなど有機物を使用するのではなく、ナノ多孔質金属および、その酸化物を使用することで、生分解性と表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を確保することを提案する。耐酸性・耐アルカリ性の異なる二種類の金属からなる合金のうち、片方の金属を溶かすことで、生分解性金属のナノポーラス構造を作製でき、非常に大きな表面積を実現できる(Dealloy)。そのため、本構造をケミカルセンサの電極に導入して、大きな表面積によるセンサの高感度化と生分解性を実現できる。さらに、その表面を酵素や酸化物で修飾することで、多種多様なイオン・化合物を検出できる。

2. 研究の目的

本研究では、Dealloy に関して「合金の作製方法」と「金属の選択的エッチング」に注目し、申請者が見出した世界初の手法を確立することで、任意の金属・合金をナノポーラス化して、ケミカルセンサの特性改善を目的としている。具体的には、合金の作製にスパッタを使用することで、金属の組成・膜厚を精密に制御し、ナノポーラス構造の時空間制御を実現する。さらに、金属の選択的エッチングには、溶解する金属としてイオン化傾向が大きく溶けやすい Mg を使用することで、プロセスの高速化、フレキシブル基板上へのナノポーラス構造の作製を実現したいと考えている。Mg は環境中に潤沢に存在し、生分解性を有しており、本研究の目標とも合致する最適な材料であるといえる。本手法は、プロセス時間・温度の観点から実用性が高いだけでなく、学術的な独自性が高いと考えている。すなわち、従来手法ではナノポーラス化できない標準電極電位が低い金属(Mn, Zn, V)のナノポーラス材料を作製できる。本申請では、ナノポーラス構造の構造制御とケミカルセンサへの応用を実現し、遠隔治療技術の発展に寄与することを目標とする。

3. 研究の方法

ナノポーラス化する金属として Cu に注目しており、それらのナノポーラス構造を作製すること考えている。また、膜質と半導体プロセスとの相性から、合金の作製にはスパッタリングを検討している。スパッタリングにより MgCu 合金を作製し、塩水 NH_4Cl に浸漬することで Mg を溶解してナノポーラス構造を得る。作製したナノポーラス構造を各種 X 線分光法により、組成分析、結晶性、表面結合状態を評価する。作製したナノポーラス構造の表面積に関しては、窒素吸脱着等温線を測定して評価する。半導体に関しては、酸化亜鉛 ZnO をスパッタリングでポリイミド基板に成膜し、イオンゲルをゲート電解質に用いたトランジスタ TFT を作製する。上記ナノポーラス構造を TFT のゲート電極に使用することで、ケミカルセンサ

を実現する。

4. 研究成果

【水によるナノ多孔質金属の作製と材料探索】

マグネシウム銅(MgCu)スパッタリングターゲットを準備して、イオンビームスパッタをもちいて MgCu 合金をポリイミド上に成膜した。合金表面の形状と材料組成を電子顕微鏡(SEM)・エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いて観察したところ、原子数比 Cu:Mg = 2:1 で均一に成膜できていることが判明した。この合金を 10mM の NH₄Cl に浸したところ Mg が溶解したところ、図 1 に示すようにナノポーラス構造が得られ、エッチング時間とともにナノポーラス構造が大きく成長することが判明した。得られたナノポーラス構造の組成を EDX で評価したところ、図 2 に示すようにエッチング前後で Mg のピークが消失し、Mg を合金から除去することに成功した。また、窒素吸着等温線をもちいて、ナノポーラス構造が形成する前後における表面積の変化を測定したところ、ナノポーラス化前は図 3 に示すように比表面積が 6.4 m²/g であるが、15 分間ナノポーラス化したものは、比表面積が 24.1 m²/g になり、約 4 倍になることが判明した。このとき、Cu 箔をふくむ質量を計算に用いたため、ナノポーラス Cu 層の比表面積への寄与はより大きいものと考えられる。

【半導体材料とナノ多孔質電極の融合】

スパッタリングにより成膜した ZnO 膜を用いて半導体を作製して、その電気特性を評価した。身体との親和性・柔軟性の観点から、ゲート絶縁層にはイオン液体[EMIM][TFSI]を、ポリマー PVA でゲル化したイオンゲルを用いた。図 4 に示す良好な $V_{ds}-I_{ds}$ 特性が得られた。また、 $V_{gs}-I_{ds}$ 特性から、しきい値電圧 V_{th} を計算したところ、 $V_{th} = 5.2 \text{ V}$ が得られた。イオン液体に印加できる最大電圧は電位窓と呼ばれ、イオン液体[EMIM][TFSI]は約 5 V 程度であり、 V_{th} の低減が必要であることが判明した。 V_{th} の低減には膜質の向上が重要であり、スパッタリング後のアニーリング工程を改善することで実現できると考

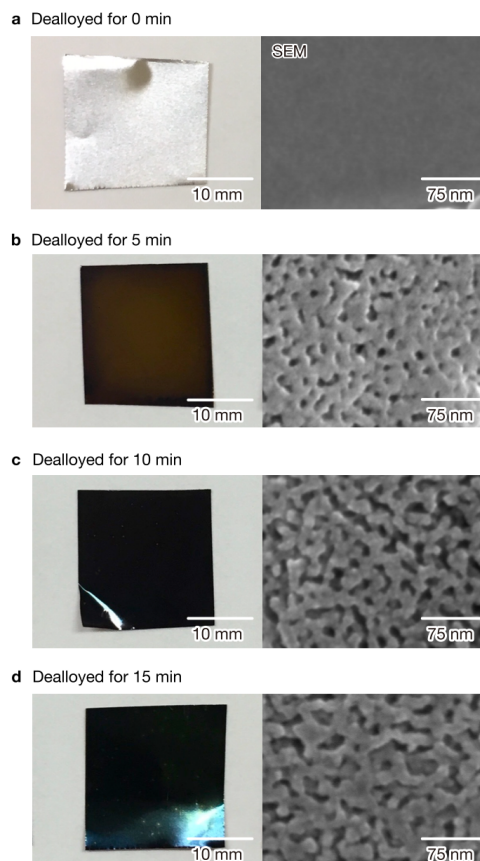


図 1 ナノポーラス構造の形成と時間経過に対する構造の変化

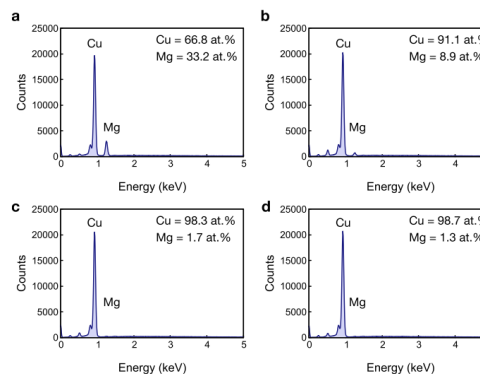


図 2 時間経過に対する EDX スペクトルの変化

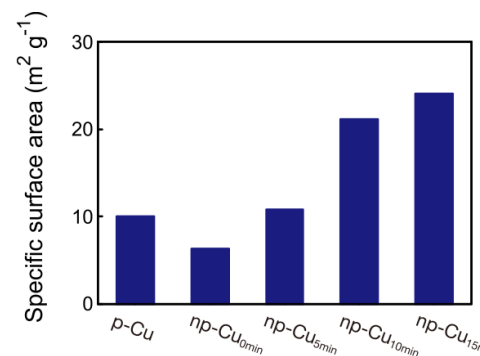


図 3 時間経過に対する比表面積の変化

えている。

【生分解性封止技術の確立】

上記ナノポーラス構造を MOSFET のゲート電極に作製することに挑戦した。フォトリソグラフィを用いて半導体、電極を作製した。リフトオフプロセスを用いて合金をパターニングし、10 mM NH_4Cl にひたしてナノポーラス構造を作製した。ナノポーラス構造は作製できたが、10 mM NH_4Cl においても ZnO が溶解してダメージを受けることが判明した。現在作製プロセスを改善して、 ZnO を溶解しない方法を検討している。具体的には、ナノポーラス構造を作製するさいに、レジストを塗布してパターニングすることで ZnO を保護する方法を確立している。

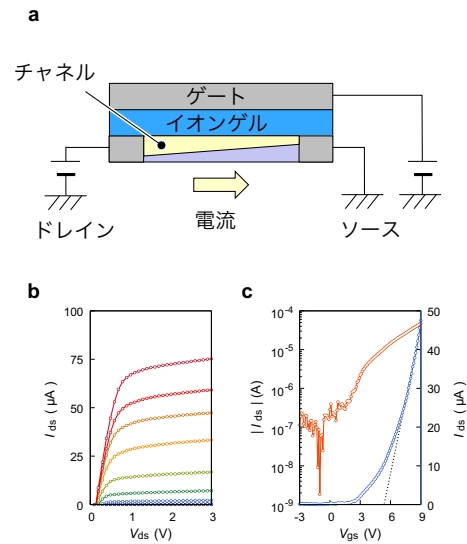


図4 半導体 ZnO を用いた MOSFE の作製と評価 (a) MOSFET の模式図。(b) V_{ds} - I_{ds} 特性。(c) V_{gs} - I_{ds} 特性。しきい値電圧が 5.2 V であることが判明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yamada Shunsuke	4. 巻 N/A
2. 論文標題 Nanoporous Cu Prepared through Dealloying by Selectively Etching an Alkaline Metal with Saline	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 N/A
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.3c00320	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Shunsuke	4. 巻 16
2. 論文標題 Biodegradable Mg-Mo ₂ C MXene Air Batteries for Transient Energy Storage	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 14759 ~ 14769
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acсами.3c17692	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Shunsuke, Hiroshi Toshiyoshi	4. 巻 123
2. 論文標題 Battery-less luminance sensor biomimicking human sensory nervous system	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0181949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Shunsuke	4. 巻 4
2. 論文標題 Recent Progress in Transient Energy Storage using Biodegradable Materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Energy and Sustainability Research	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/aesr.202300083	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Shunsuke	4. 巻 19
2. 論文標題 Bioderived Ionic Liquids with Alkaline Metal Ions for Transient Ionics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202302385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Shunsuke	4. 巻 19
2. 論文標題 A Transient Pseudo Capacitor Using a Bioderived Ionic Liquid with Na Ions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202205598	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------