

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 中間評価用〕

平成30年度採択分  
令和2年3月31日現在

堅牢な分子識別センサエレクトロニクスの学術基盤創成  
Fundamental Study of Robust Molecule Recognition  
Electronics

課題番号：18H05243

柳田 剛（YANAGIDA, TAKESHI）

九州大学・先導物質化学研究所・教授



研究の概要

本研究課題では、身の回りの実空間とサイバー空間との化学分子情報の架け橋となる“堅牢な分子センサエレクトロニクス”に関する学術基盤を、分子識別機能を有する金属酸化物ナノワイヤ界面と集積化ハイブリッド分子センサ構造により創成することを狙いとしている。

研究分野：分子認識エレクトロニクス

キーワード：ナノ材料科学、センサエレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

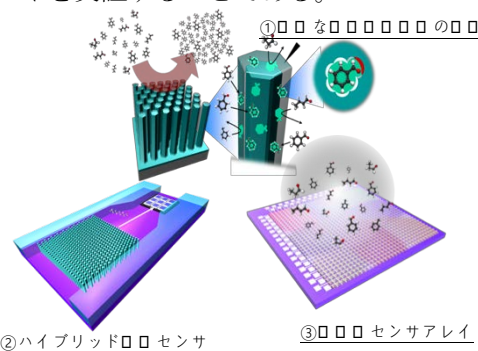
我々の身の回りの情報を“長期的”に計測し、サイバー空間に蓄積するセンサエレクトロニクスが新しい学術と産業を切り拓きつつある。蓄積された膨大なデータは、従来は関連付けることが困難だと思われてきた時空間的に多成分分子群が複雑に相互作用する現象に対して、新しい切り口で現象を解明・理解するアプローチとして様々な研究分野で注目されている。現状では、堅牢（頑強）な“物理”センサがその研究の主流であるが、“化学”的な分子の情報を長期的に“電気”識別する分子センサエレクトロニクスは未だ極めて限定的である。これは、従来多くの研究が行われてきた抗原・抗体反応に代表される分子の柔らかさを利用した分子識別デバイスが長期間駆動可能なデバイスへと展開することが本質的に困難であることに起因している。長期的に化学的な分子情報（多成分）を、分子識別デバイスを介して時空間情報としてデータ蓄積できれば、その学術的・社会的なインパクトは計り知れない。

2. 研究の目的

上記背景を鑑みて、本研究では身の回りの実空間とサイバー空間との化学情報の架け橋となる“堅牢な分子センサエレクトロニクス”を、分子識別機能を有する金属酸化物ナノワイヤ界面と集積化ハイブリッド分子センサにより実現することを目的としている。

3. 研究の方法

前述の研究目的を達成するための本研究の3つのアプローチは、①金属酸化物ナノワイヤの精密結晶成長制御技術を駆使して、“ナノワイヤ表面に分子形状を記憶”させた堅牢な分子識別機能の多様な分子群への適用可能性と限界を調べ、②分子識別性を有する酸化物ナノ構造をシリコン基板上で集積化して、堅牢な分子識別酸化物ナノワイヤ構造とセンサとの集積化ハイブリッド分子センサを創製し、③1024個の分子センサを集積化させたセンサアレイを実証することである。



4. これまでの成果

前述した3つの研究アプローチに対応したこれまでの研究進捗成果を以下に示す。

① 堅牢な分子識別機能を持つナノワイヤ表面の形成・評価技術

識別対象分子をテンプレートとして含む金

属酸化層を形成することにより、酸化亜鉛ナノワイヤ上に分子形状を記憶させた表面の形成に成功。気相吸着脱離試験 (TPD/MS, GC/MS)により、標的分子 (揮発性アルデヒド) に対する吸着能力が著しく向上することを説明。さらに、赤外多角入射分解分光法を活用した表面吸着分子の構造追跡手法を開発し、分子認識界面で生じる変化を分子論的な描像で得ることに成功。分子吸着・加熱脱離試験を 800 回以上繰り返してもその識別特性は保たれたことから、本手法により堅牢な分子認識表面が形成可能であることを実証。

#### ② 堅牢な分子識別酸化物ナノワイヤとセンサとの集積化ハイブリッド分子センサ

堅牢な分子形状記憶表面を備えた金属酸化物ナノワイヤとケモレジスタセンサを小型回路基板上に実装した集積化ハイブリッド分子センサを作製。分子認識表面上への分子吸着の選択性、及び分子-表面間の結合力の差異に基づく分子脱離の選択性を利用して標的分子を選択的にセンサへ輸送し、混合分子群中から標的分子を電気的に識別することに成功。さらに、ナノワイヤの巨大表面を介して得られる分子濃縮効果を利用して肺がんマーカーであるノナールを 500ppt の極低濃度で検出することに成功。本研究で提案する集積化ハイブリッド分子センサアプローチにより従来センサを凌駕する分子識別機能、及び高感度分子センシング機能が得られることを実証。

#### ③ 1024 個の集積化センサアレイの実証

32×32 の酸化物クロスバー構造を有する 1024 個の金属酸化物センサを 5mm 角のシリコン基板上に集積化したセンサアレイデバイスを作製。アナログフロントエンド回路を用いた専用評価ボードを作製し、1024 個すべてのセンサの抵抗値を 20msec 以内に読み出すことに成功。さらに、金属酸化物/電極界面設計技術や配線抵抗低減のためのアレイデバイス構造設計を駆使し、1024 個のセンサアレイの同時測定においても信頼性の高いセンサ応答を得られるセンサ材料・デバイス構造システムの創製に成功。集積化センサアレイの検証として、アセトン、エタノール、呼気に対して、1024 個のセンサの応答を匂い画像の時系列的として取得できることを実証。

### 5. 今後の計画

今後は下記に示す事項に従って更に堅牢な分子識別エレクトロニクス学術基盤の創成に向けて研究を加速推進させることを計画している。

#### ① 堅牢な分子識別機能表面の更なる高度化

現在までに開発した堅牢な分子認識表面の作製・解析手法を基に、生体嗅覚器のように僅かな分子の構造的差異を識別する分子認識表面の作製に取り組む。具体的には、異種イ

オンの添加や表面分子修飾等の手法でナノワイヤ表面の分子識別能力を最適化し、連鎖異性・位置異性・官能基異性といった構造異性を有する分子群の識別へと展開する。

#### ② ハイブリッド分子センサの更なる高度化

これまでに原理実証に成功した集積化ハイブリッド分子センサ技術を発展させ、高湿度環境下における堅牢な分子センシング技術の構築と小型集積化デバイスの開発に取り組む。具体的には、高速吸脱湿機能を有するナノ構造体を創製すると共にデバイス実装・原理実証を行い、さらにナノワイヤ-センサ間距離と分子識別能・検出感度との相関性に基づきデバイス構造を設計することで、シリコン基板上で集積化された堅牢な分子識別センサシステムへと展開する。

#### ③ 集積化センサアレイの更なる高度化と複雑な系における匂いの経時変化追跡への展開

これまでに確立した集積化センサアレイデバイス技術を基盤として、センサアレイ上に化学的に異なるセンサの集積化と複数分子群の時系列データ取得・認識に取り組む。具体的には、個々のセンサに無機・有機界面修飾等による機能化を行い、混合分子群や生体由来ガスの経時測定と機械学習による時系列データ解析に展開する。

### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) X. Zhao *et al.*, "Synthesis of Monodispersedly Sized ZnO Nanowires from Randomly Sized Seeds", *Nano Letters*, 20, 599-605 (2020).
- 2) C. Wang, *et al.*, "Rational Method to Monitor Molecular Transformations on Metal Oxide Nanowire Surfaces", *Nano Letters*, 19, 2443-2449 (2019).
- 3) H. Anzai, *et al.*, "Unusual Oxygen Partial Pressure Dependence of Electrical Transport of Single-Crystalline Metal Oxide Nanowires Grown by the Vapor-Liquid-Solid Process", *Nano Letters*, 19, 1675-1681 (2019).
- 4) T. Tanaka *et al.*, "Low-Power and ppm-Level Multi-Molecule Detection by Integration of Self-Heated Metal Nanosheet Sensors", *IEEE Transactions and Electron Devices*, 66, 5393-5398 (2019).
- 5) T. Yasui *et al.*, "Engineering Nanowire-Mediated Cell Lysis for Microbial Cell Identification", *ACS Nano*, 13, 2262-2273 (2019).
- 6) K. Nakamura *et al.*, "Redox-inactive CO<sub>2</sub> determines atmospheric stability of electrical properties of ZnO nanowire devices through a room-temperature surface reaction", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11, 40260-40266 (2019). その他 22 報の原著論文・解説
- 7) 細見拓郎, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 講演奨励賞 2020 年 3 月  
その他 7 件の学術賞受賞

### 7. ホームページ等

<http://yanagida-lab.weebly.com>