

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：51101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K12854

研究課題名(和文) 病気予防診断の為にグラフェンバイオセンサーを利用した高感度皮膚ガスセンサーの開発

研究課題名(英文) Development of a High-Sensitivity Skin Gas Sensor Using Graphene Biosensors for Disease Prevention and Diagnosis

研究代表者

中村 嘉孝 (Nakamura, Yoshitaka)

八戸工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：00290685

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：人の皮膚からは、様々なガス(皮膚ガス)が放出されており、含まれているガスの種類により病気の予兆、診断を行えるとされ研究が行われている。例えば、糖尿病になるとアセトン濃度が高まる。そこで、ガス検出感度が高い、グラフェン、六方晶窒化ホウ素、そして、遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶成長技術を開発した。また、様々な二次元材料を積み重ねたり、回転させて重ねたファンデアワールスヘテロ接合デバイスの開発を行った。そして、これらセンサーによる自動計測システムの構築と計測プログラムを開発した。そして、ファンデアワールスヘテロデバイスの電気特性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンや二硫化モリブデンなどの二次元材料をデバイスに応用する場合、下地基板からの影響を少なくする必要がある。最適な下地材料として、六方晶窒化ホウ素(h-BN)が注目されているが、高品質のものを得る事は困難であった。本研究では、Si基板上に直接、触媒金属なしでh-BNを成長させる事に成功し、更に、CVD h-BN/Si基板の上に、スパッタ法によりh-BNをホモ成長させる事に成功し、ラマンピークの半値全幅が 9.9° と非常に高品質のh-BNを合成できた事は、学術的にも社会的にも意義のある成果を得る事ができた。

研究成果の概要(英文)：Various gases (skin gases) are emitted from human skin, and research is being conducted to use the types of these gases as indicators for the early detection and diagnosis of diseases. For example, acetone concentrations increase in individuals with diabetes. Therefore, we have developed crystal growth technologies for graphene, hexagonal boron nitride, and transition metal dichalcogenides, which have high gas detection sensitivity. We have also developed van der Waals heterojunction devices by stacking or rotating various two-dimensional materials. Additionally, we constructed an automatic measurement system and developed measurement programs for these sensors. Finally, we evaluated the electrical properties of the van der Waals heterojunction devices.

研究分野：電気電子材料

キーワード：二次元材料 ファンデアワールス接合 結晶成長 電気特性 ガスセンサー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人の皮膚からは、様々なガス(皮膚ガス)が放出されており、含まれているガスの種類により病気の予兆、診断を行えるとされ、研究が行われていた。例えば、糖尿病になるとアセトンと言うガスの放出量が多くなるなど、皮膚ガスから身体の状態を予測、診断出来る。また、スポーツ選手が、カップング療法を用い痛みの緩和、血流の改善など、体調管理に使用している事から、注目されていた。このカップング療法は、皮膚表面にコップの様なカップを押し付け、カップの中を真空にする事で、皮膚を強制的に吸い込む形で、血流の改善などを行う方法である。真空中に排気する為、皮膚からガスが放出されやすくなり、皮膚ガスを効率よく収集できると考えた。さらに、グラフェンなどの二次元材料は、ガス検出感度が高い。そこで、カップングを用いて皮膚ガスを効率的に収集し、さらに、高感度の二次元材料を用いた、例えばグラフェン FET をカップング内部に取り付け、高感度の皮膚ガスデバイスを開発することにした。ガス検出の感度を向上させるためにはグラフェン、六方晶窒化ホウ素(h-BN)、そして、遷移金属ダイカルコゲナイド(二硫化モリブデン(MoS₂))などの結晶を成長させる技術開発が必要であった。そこで、これら二次元材料の合成技術の開発と、ガス検出デバイスの自動特性評価システムを構築した。更に、2枚の二次元シートを回転させて積み重ねたファンデアワールスヘテロ接合の構造を作ることにより、超伝導、金属、そして、絶縁物に変化するなど、二次元材料の新しい材料開発の成果が報告された。つまり、様々な二次元材料を組み合わせたファンデアワールスヘテロ接合、さらに、積み重ねる際の回転角度を調整し、モアレ構造を有する半導体は、ガス吸着による検出感度の飛躍的な向上の可能性が出てきた。そこで、様々な二次元材料の合成技術の開発、転写技術の開発、モアレ構造を有するファンデアワールスヘテロ接合デバイス、そして、デバイスのガス検出自動測定プログラムの開発を行ったので、報告する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、

- ①グラフェン、六方晶窒化ホウ素(h-BN)、そして、遷移金属ダイカルコゲナイド(二硫化モリブデン(MoS₂))の作成技術の開発
 - ②二次元材料ファンデアワールスヘテロ接合の作成技術の開発
 - ③ガス検出自動測定システムの開発とプログラム開発
- を目的として研究を行なった。

3. 研究の方法

①二次元材料の結晶成長技術の開発

グラフェン、六方晶窒化ホウ素(h-BN)、そして、遷移金属ダイカルコゲナイド(二硫化モリブデン(MoS₂))を結晶成長させるために、以下の実験機器を用いた。

1)真空熱 CVD 装置、2)大気圧熱 CVD 装置、3)プラズマ CVD 装置、4)反応生スパッタリング装置、以上、4つの結晶成長技術を用いて、様々な二次元材料の結晶を成長させた。

②水の電気分解時のガスバブルを用いた転写技術の開発とファンデアワールスヘテロ接合デバイスの作製

水の電気分解の際に発生する水素ガスの気泡を使用して、触媒金属 Cu からの二次元材料グラフェンを綺麗にはがし、シリコンや h-BN 付シリコン基板上に転写した。また、真空熱 CVD 法及びスパッタ法によりシリコン基板上に直接、h-BN の結晶を成長させた。さらに、その h-BN 中間層付きシリコン基板上に、MoS₂ 結晶を直接成長させ、ファンデアワールスヘテロ接合 FET デバイスを作製した。また、2枚のグラフェンシートを回転させて積み重ねたファンデアワールスヘテロ接合デバイスを作製した。

③ガス検出自動測定装置と自動測定プログラムの開発

デジタルマルチメータ、ナノボルトメータ、そして、電源2台を USB 及び GP-IG により PC に接続し、自動測定システムを開発した。また、ビジュアル BASIC を用いて、二次元材料の FET 特定、ガス特性の自動計測プログラムを開発した。

4. 研究成果

①真空熱CVD装置を用いて、グラフェン、h-BN、MoS₂の結晶を成長させる事ができた。特に、シリコン基板の上に触媒金属なしにh-BNを均一に成長させる事に成功した事は、大きな成果と言える。(図1(a) h-BN/Si結晶の光学顕微鏡像、(b)ラマンスペクトル)

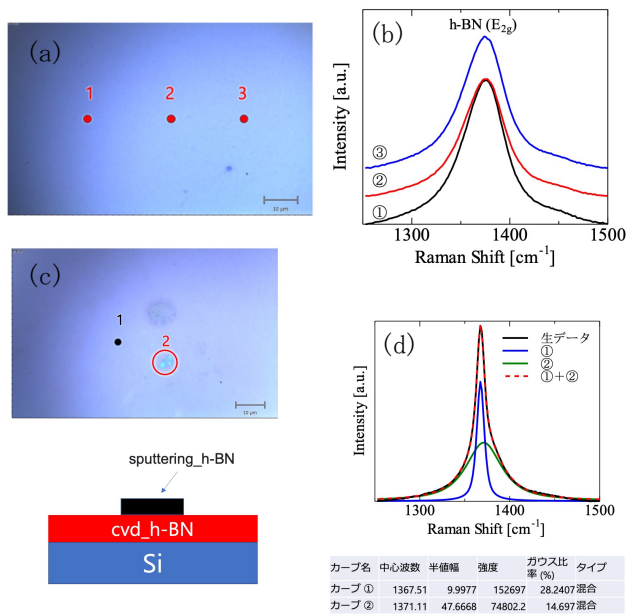


図1、CVD h-BN/Si と sputtered h-BN/CVD h-BN/Si の光学顕微鏡像を(a) (c)に、ラマンスペクトルを(b) (d)に、それぞれ示す。

②スパッタリング法を用いて、シリコン基板の上にh-BN結晶をダイレクトに成長させる事も出来た。しかしながら、均一に成長させる事は難しかった。そこで、一度、CVD法でSi基板の上にh-BNを成長させ、その上にスパッタ法によりh-BNをホモ成長させた。その結晶表面の光学顕微鏡像とモデル図を図1(c)に、そのラマンスペクトルを(d)に示す。CVD法で成長させたh-BNのラマンピークのFWHMは47.7、スパッタ成長したh-BNのFWHMは9.99と、非常に半幅全幅は小さく、単結晶レベルのh-BN結晶を成長させる事ができた。しかしながら、結晶のサイズは小さいため、現在、横方向への結晶成長を促す条件の最適化を進めている。

③h-BN/Si 基板上への捻れグラフェンの合成
図2(a)はSi基板上にCVD法により直接成長させたh-BN中間層表面に2枚のグラフェンシートを回転させて転写し、ねじれグラフェンを試作した。光学顕微鏡像を(b)、ラマンスペクトルを(c)に示す。ねじれの角度は約23.5°であった。光学顕微鏡像から大きな六角構造が見られた。ラマンスペクトルもh-BN、グラフェンからのピークも観測された。

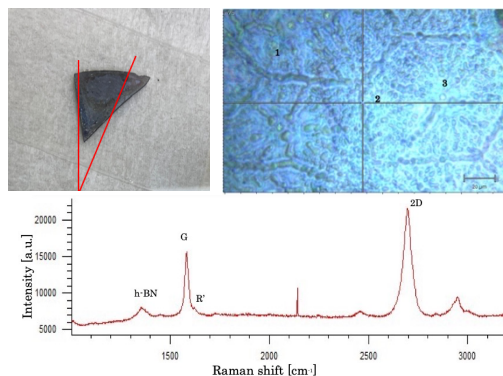


図2、ねじれ Gra/h-BN/Si の光学顕微鏡像(a) (b)とラマンスペクトル(c)。

④デバイス特性評価

自動計測システムと自動測定プログラムを開発した。VBAプログラミング言語を用いて作製した。計測プログラムの入力画面および計測データのサンプル図を図3(a) (b)に示す。また、ガス分析は(c)の様なデシケータを用いた。(d)にV_{ds}を変化させた時のドレイン電流の特性を示す。ガスはアンモニアである。二次元材料はグラフェンである。ガス吸着により抵抗が小さくなる事がわかった。また、h-BNでGraの両面を挟んだh-BN/Gra/h-BN/Siファンデアワールスヘテロ接合デバイスのFET特性を(e)に示す。

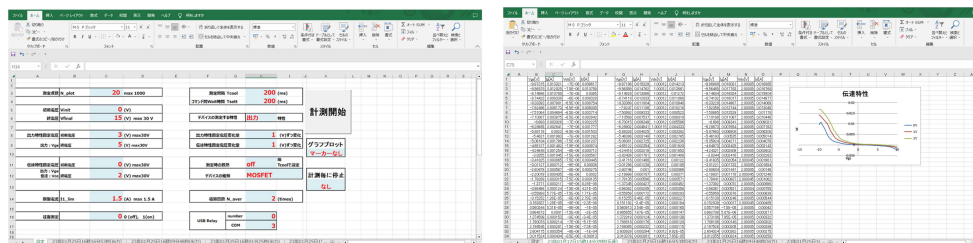


図3、自動計測プログラム(a)と測定例(b)、及び、ガス測定装置(c)、Gra/Siのアンモニアガス特性、そして、h-BN/Gra/h-BN/SiのFET特性。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 中村嘉孝、小子内行羅、角館 俊行、鎌田 貴晴	4. 巻 56
2. 論文標題 熱CVD 法による二次元物質六方晶窒化ホウ素結晶の成長	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 八戸工業高等専門学校紀要	6. 最初と最後の頁 35 ~ 37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.24704/hnctech.56.0_35	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 中村 嘉孝、小橋 正幹、角館 俊行、鎌田 貴晴	4. 巻 56
2. 論文標題 熱CVD 法によるグラフェンの結晶成長と転写技術の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 八戸工業高等専門学校紀要	6. 最初と最後の頁 39 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.24704/hnctech.56.0_39	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 中村 嘉孝、松元 ほの香	4. 巻 53
2. 論文標題 酸化物単結晶基板上的スパッタ触媒金属膜を用いたグラフェン合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 八戸工業高等専門学校紀要	6. 最初と最後の頁 53 ~ 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.24704/hnctech.53.0_53	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12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 田中陽来、中村嘉孝、鎌田貴晴、角館俊行
2. 発表標題 MoS ₂ 原子層の熱 CVD 成長と堆積条件の最適化
3. 学会等名 電気関係学会東北支部連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中陽来、中村嘉孝、鎌田貴晴、角館俊行
2. 発表標題 MoS2 原子層の熱 CVD 成長と堆積条件の最適化
3. 学会等名 令和 4 年東北・北海道地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takaharu Kamada, Masayuki Watanabe, Yoshitaka Nakamura, Seiji Mukaigawa
2. 発表標題 Characteristics of DLC films deposited by pseudo-spark discharge PE-CVD with different substrate bias voltages
3. 学会等名 11th International Conference on Reactive Plasmas (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小子内 行羅, 角館 俊行, 鎌田 貴晴, 中村 嘉孝
2. 発表標題 金属触媒を用いた熱 CVD 法による Si 基板上への h-BN 直接成長法の検討
3. 学会等名 2021年応用物理学東北支部第76回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小子内 行羅, 角館 俊行, 鎌田貴晴, 中村 嘉孝
2. 発表標題 Niを用いたSi基板上へのh-BN結晶の直接成長
3. 学会等名 令和3年東北・北海道地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 蛭名 恭久, 角館 俊行, 鎌田貴晴, 中村 嘉孝
2. 発表標題 プラズマCVD法を用いたグラフェン/h-BNヘテロ接合の作製方法の最適化
3. 学会等名 令和3年東北・北海道地区高等専門学校専攻科産学連携シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小子内 行羅, 角館 俊行, 鎌田貴晴, 中村 嘉孝
2. 発表標題 Niを用いた熱CVD法によるSi基板上へのh-BN成長法の検討
3. 学会等名 2021年 第82回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田智也 中村嘉孝(八戸高専) M. Quentin Simon(Blois IUT)
2. 発表標題 反応性RFスパッタリング法を用いたNiO薄膜作製におけるターゲット材質の影響
3. 学会等名 令和2年東北地区高等専門学校専攻科 産学連携シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Nakamura, K. Takahiza, T. Moreau, M. Kobashi
2. 発表標題 Growth of large rectangular plate-like graphene and oxidation of catalytic metal surface
3. 学会等名 Graphene Week 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古川 優樹, 中村 嘉孝
2. 発表標題 グルコース検出用グラフェンバイオセンサーの作成方法の検討
3. 学会等名 2019 年(令和元年) 応用物理学会東北支部 第 74 回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小橋 正幹, 中村 嘉孝
2. 発表標題 CVD 法を用いた各種 Cu 配向面における板状グラフェンの成長
3. 学会等名 2019 年(令和元年) 応用物理学会東北支部 第 74 回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Quentin SIMON, Tomoya ISHITA, Meriem CHETTAB, Yoshitaka NAKAMURA, Patrick LAFFEZ
2. 発表標題 NiO thin films by RF-sputtering: effect target nature and substrate bias voltage on structural and electro-optical properties
3. 学会等名 17th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔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
研究 分 担 者	鎌田 貴晴 (Kamada Takaharu) (50435400)	八戸工業高等専門学校・その他部局等・助教 (51101)	

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
---------	---------