

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02208

研究課題名（和文）集積化酸化物センサのナノ時空間熱制御によるロバストな多種分子識別

研究課題名（英文）Robust Multi-Molecular Recognition through Nano-Spatiotemporal Thermal Control of Integrated Oxide Sensors

研究代表者

高橋 綱己（Takahashi, Tsunaki）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授

研究者番号：60724838

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノ電子デバイスの熱制御技術により集積化された各センサデバイスで異なる分子種を検出し、同一材料・構造の集積化センサアレイデバイスによる多種分子群の識別を目的として、(1) 1000個以上の酸化物分子センサデバイスの1チップ集積化と分子検出動作、(2) 集積化酸化物分子センサデバイスのナノ熱制御による分子群の識別、に取り組んだ。その結果、横型チャンネル構造の採用により1024個の酸化物センサデバイスの1チップ集積化と高信頼動作を実現した。また、時空間熱制御技術によりヒトの尿を模擬した溶液の計測を行い、生体ガス識別の原理実証に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実証したナノ薄膜酸化物横型チャンネル構造とクロスバー電極を基盤とした集積化分子センサは分子センサの高密度集積化と高信頼化を両立する技術である。これらはいずれもIoT機器による化学情報の活用に必要な要素技術であり、社会的意義はきわめて大きい。また、ジュール自己加熱による熱制御に基づく集積化センサは作製や信頼性の観点で従来の材料の制限を超えて分子認識技術であることから、これまで分子群計測が難しかった系の評価につながる可能性があり、社会的意義に加えて幅広い学術分野への波及効果が非常に大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to electrically identify diverse molecular species using integrated sensor devices, enabled by thermal control technology for nano-electronic devices, from sensors made from identical materials and structures. Specifically, we focused on (1) integrating over 1000 oxide molecular sensor devices on a single chip and their molecular detection operation, and (2) identifying molecules through nano-thermal control of integrated oxide molecular sensor devices. As a result, we achieved one-chip integration and reliable operation of 1024 oxide sensor devices through the use of lateral channel structures. Moreover, by employing spatiotemporal thermal control technology, we measured a solution mimicking human urine, successfully demonstrating the principle of biogas identification.

研究分野：集積化分子センサ

キーワード：分子センサ 集積化デバイス 金属酸化物ナノ薄膜 ジュール自己加熱

## 1. 研究開始当初の背景

来る CPS (Cyber-Physical System) /IoT 技術を基盤とする社会 (Society 5.0) の実現に向けて、実空間の情報をいかに小型・低消費電力の機器で大規模に取得するかが鍵となる。中でもヒトの息(呼気)や環境中に含まれる分子群の種類・数のような化学データの利活用に対する要求が健康状態や環境モニタリング、災害検知等の観点から近年急速に高まっている。研究代表者らが実施した分析装置(ガスクロマトグラフ質量分析:GC-MS)で取得したヒト呼気中分子群データに基づく血糖値判定では、多次元(数百種類以上の分子群)の情報があれば飲酒や運動などの外乱が入った状態でも呼気から血糖値を正しく予想できることを明確に示している。このような機能が IoT デバイスに実装され、低消費電力かつリアルタイムに化学データの取得・処理が実現されればその意味はきわめて高い。

数種から数十種程度のセンサをチップやボード上に配置するセンサアレイシステムが多種分子群測定の有効な手法として精力的に研究されている。この手法では多種の感応材料を各センサデバイスに用いるため、一般に対象分子群の種類数に応じて必要な感応材料の種類や素子作製工数が増加する。したがって、1チップ上に数百種以上のセンサを集積することは作製プロセスの複雑化や感応材料の制限といった観点から現実的でない。また、感応材料にはポリマーをはじめとした有機物が用いられることが多い。これらは大気中の水や酸素と反応して徐々に劣化することが知られており、長期間のデータ取得が求められる IoT センサ機器には不向きである。以上のように、多種分子群の情報をリアルタイムかつ低消費エネルギーで取得する、IoT 機器に適合したセンサデバイスの指針は未だ確立されていない。

## 2. 研究の目的

既存センサアレイ技術の根源的な課題は多種の感応材料の集積化の難しさにある。もし同一の材料・構造のセンサデバイスの分子に対する応答性を自在に制御し、多種の分子を区別して検出できれば、この課題の抜本的解決につながる。本研究では、同一材料・構造からなる集積化センサアレイデバイスで分子の応答性を独立かつアクティブに制御し、多種分子群を識別するようなセンサデバイス・システムの実現を目指す。

具体的には、以下の二項目の達成を通してナノ電子デバイスの熱制御技術により集積化された各センサデバイスで異なる分子種を検出し、同一材料・構造の集積化センサアレイデバイスによる多種分子群の識別を目的とする。

- (1) 1000 個以上の酸化物分子センサデバイスの 1 チップ集積化と分子検出動作
- (2) 集積化酸化物分子センサデバイスのナノ熱制御による分子群の識別

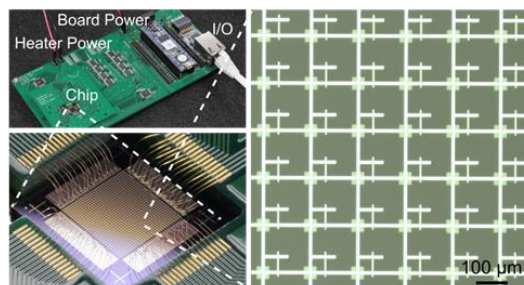
## 3. 研究の方法

本研究で作製した分子センサデバイスは、導電チャネルとして代表的な金属酸化物半導体分子センサ材料である酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) を採用した。スパッタリングとフォトリソグラフィによるパターンニングによって  $\text{SnO}_2$  ナノ薄膜チャネルおよび電極を形成し、LSI との混載・1チップ集積化が原理的に可能な作製プロセスによってセンサアレイを作製した。集積化センサアレイの電気特性およびセンシング特性評価においては、すべてのセンサデバイスの抵抗値を同時に計測可能な専用のアナログフロントエンドボードを研究協力者である慶應義塾大学石黒研究室と共同で開発した。

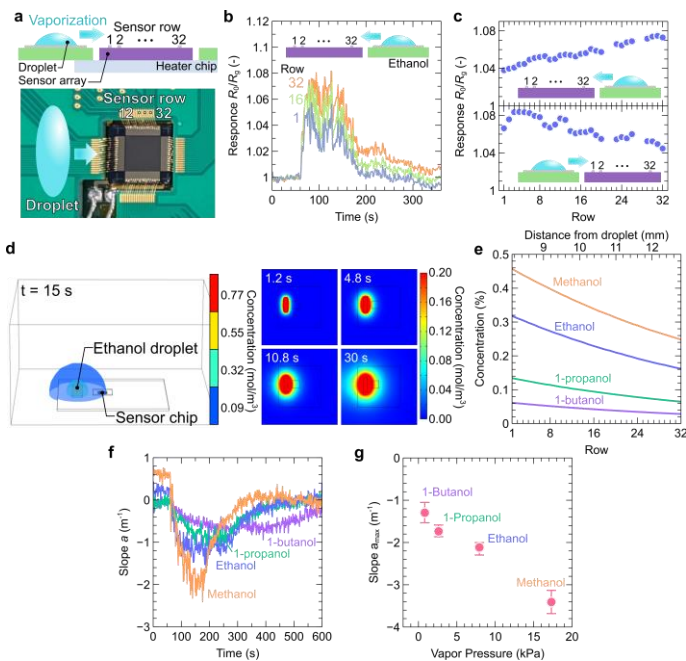
## 4. 研究成果

- (1) 1000 個以上の酸化物分子センサデバイスの 1 チップ集積化と分子検出動作

本項目では、ナノスケールの  $\text{SnO}_2$  薄膜を感応部とした分子センサデバイスを 1 チップ上 (5 mm 各以下) に 1024 個集積化したアレイセンサを成膜技術・微細加工技術により作製した。素子の高密度集積化では素子そのものサイズに加えて電極の配置を効率化させる必要がある。本研究では二次元の素子配置として最も高密度集積化に優れているとされるクロスバー構造の電極を有するセンサアレイ構造を採用した(右図)。慶應義塾大学石黒研究室との共同研究で開発したアナログフロントエンドボードを用いて、作製したアレイセンサの電気特性(抵抗値の経時変化)を測定した。クロスバー構造で一般的な縦型チャネ



ル構造に加え、分子に対するセンサ応答の観点で優れた横型チャンネル構造をセンサ素子構造として提案した。検討の結果、横型構造にすることでセンサチャンネルを電流が流れる断面積が数桁小さくなりセンサチャンネル部分の電気抵抗値を配線抵抗値に対して十分高くすることができる、すなわちクロスバー構造で課題となっている配線抵抗の影響を劇的に低減できることがわかった。本横型アレイセンサ構造でアレイセンサチップ作製を行い、抵抗値マップ（1024センサの電気抵抗値）を測定したところ、縦型では観測されていた抵抗値の面内分布が大きく改善された。新構造の横型アレイセンサではアレイセンサの度数分布が単一センサの分布と良く一致しており、本研究により配線抵抗の影響が無視できる高信頼なアレイセンサが実現できた。

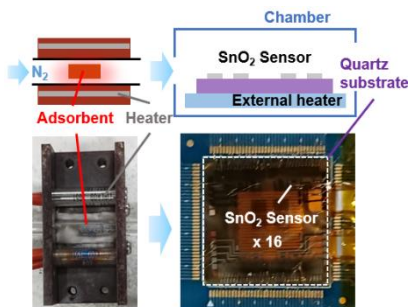
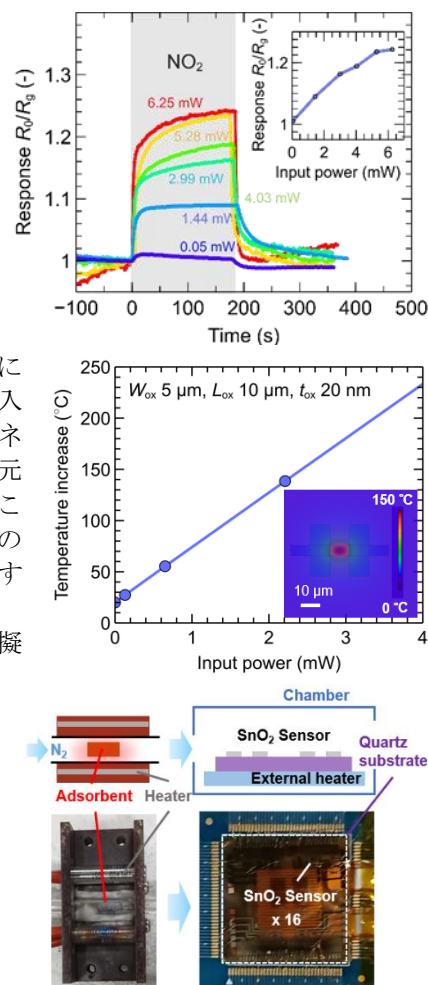


また、本センサアレイを用いて局所的な分子濃度勾配の可視化とそれに基づく分子認識を実証した（右図）。センサチップ近傍に揮発性の液体を滴下し、蒸発・拡散させてセンサチップ上部に分子濃度勾配が生じさせた。アルコールの蒸発・拡散において液滴に近いセンサ列ほどセンサ応答が大きい結果が得られ、局所的（約 4 mm 角）な気相中分子濃度勾配の可視化に成功した。また滴下する分子の種類を変えて実験を行ったところ分子の蒸気圧と相関したセンサ応答分布を示した。この結果は局所的な分子濃度勾配による分子認識の可能性を示すものであり、取得すべき化学情報を考える上で有用な知見である。

## (2) 集積酸化物分子センサデバイスのナノ熱制御による分子群の識別

ジュール自己加熱による酸化物センサの温度制御を実現するために、合成石英基板上に横型チャンネル構造の  $\text{SnO}_2$  ナノ薄膜デバイスを作製した。 $\text{SnO}_2$  表面上における化学反応が起こる温度範囲でセンサを動作させるために、外部ヒーターによりセンサチップ全体を  $100^\circ\text{C}$  に加熱し、さらにジュール自己加熱によって各素子の温度を制御した。ジュール自己加熱動作による  $\text{NO}_2$  のセンシング特性（右図上）において、センサデバイスに投入される電力（電流と電圧の積）が増加するに伴いセンサ応答（検出対象分子暴露下での抵抗変化量に対応）が高くなる特性が得られた。また、有限要素法により同素子構造の動作時のジュール自己加熱による温度上昇量を計算した（右図下）。これらの結果は、投入電力量、すなわち発生するジュール熱に応じてセンサチャンネルの温度が上昇し、その結果として  $\text{NO}_2$ - $\text{SnO}_2$  間の酸化還元反応が促進され、センサ応答が上昇することを示している。このように、投入電力（印加電圧）によって酸化物分子センサの温度を動的に制御し、検出対象分子に対する応答性を制御することに成功した。

さらに、実用上有用な分子群の認識として、ヒトの尿を模擬した溶液からの揮発分子の計測による中枢神経患者の識別を試みた。尿からの揮発分子群は一般に気相中濃度が非常に低く、酸化物をベースとした集積化分子センサによる検出ではセンサアレイに送る前に分子を濃縮する必要がある。そこで本研究では尿からの揮発分子群をまずシリカモノリス捕集材に吸着させ、その後加熱脱離によりセンサアレイに送気するセンサシステムを開発した（右図）。本システムは捕集材による気相中分子群の濃縮に加えて、脱離時の温度制御による分子の時系列的な分離も可能にする。捕



集材に吸着している各分子の脱離温度に応じた温度プロファイルで捕集材の温度を制御することで、低温で脱離する分子から逐次的にセンサアレイに送ることができる。この時間的な熱制御技術に加え、ジュール自己加熱によるセンサアレイの空間的温度制御を組み合わせることで分子群識別を試みた。本研究ではジュール自己加熱によりセンサ温度が個別かつ動的に制御可能な  $\text{SnO}_2$  ナノ薄膜横型チャンネルセンサデバイスを 1 チップ上に集積化し、16 個同時に温度制御と分子計測を行った。健常者および中枢神経患者の尿を模擬した溶液からの揮発分子群計測の結果、捕集材の時間的な熱制御と集積化酸化物センサアレイの空間的な熱制御技術を融合することで中枢神経患者の尿が原理的に識別可能であることを示した。今後、呼吸をはじめとしたその他の生体ガスや食品からの揮発分子群といった実サンプルの計測・解析に展開し、提案センサシステムによる化学情報の活用につなげる。

## 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 1件）

1. 著者名 R. Yan, T. Takahashi, M. Kanai, T. Hosomi, G. Zhang, K. Nagashima, and T. Yanagida	4. 巻 2
2. 論文標題 Unusual sequential annealing effect in achieving high thermal stability of conductive Al-doped ZnO nanofilms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Electron. Mater.	6. 最初と最後の頁 2064-2070
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c00321	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 H. Zeng, T. Takahashi, T. Seki, M. Kanai, G. Zhang, T. Hosomi, K. Nagashima, N. Shibata, and T. Yanagida	4. 巻 12
2. 論文標題 Oxygen-induced reversible Sn-dopant deactivation between indium tin oxide and single-crystalline oxide nanowire leading to interfacial switching	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 52929-52936
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c16108	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 R. Yan, T. Takahashi, H. Zeng, T. Hosomi, M. Kanai, G. Zhang, K. Nagashima, and T. Yanagida	4. 巻 3
2. 論文標題 Enhancement of pH tolerance in conductive Al-doped ZnO nanofilms via sequential annealing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Electron. Mater.	6. 最初と最後の頁 955-962
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c01052	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 Yan Ruolin, Takahashi Tsunaki, Zeng Hao, Hosomi Takuro, Kanai Masaki, Zhang Guozhu, Nagashima Kazuki, Yanagida Takeshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Robust and Electrically Conductive ZnO Thin Films and Nanostructures: Their Applications in Thermally and Chemically Harsh Environments	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2925 ~ 2940
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.1c00428	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 Nakamura Kentaro, Takahashi Tsunaki, Hosomi Takuro, Yamaguchi Yu, Tanaka Wataru, Liu Jiayang, Kanai Masaki, Nagashima Kazuki, Yanagida Takeshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Surface Dissociation Effect on Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayer Formation on ZnO Nanowires	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1462 ~ 1467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06183	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 Honda Haruka, Takahashi Tsunaki, Shiiki Yohsuke, Zeng Hao, Nakamura Kentaro, Nagata Shintaro, Hosomi Takuro, Tanaka Wataru, Zhang Guozhu, Kanai Masaki, Nagashima Kazuki, Ishikuro Hiroki, Yanagida Takeshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Impact of Lateral SnO <sub>2</sub> Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sensors	6. 最初と最後の頁 460 ~ 468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssensors.1c02173	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8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 中村健太郎, 清水将博, 高橋綱己, 金井真樹, Z. Guozhu, 細見拓郎, 長島一樹, 柳田剛
2. 発表標題 SAMによる単結晶酸化亜鉛ナノワイヤ表面化学反応制御
3. 学会等名 第2回VR学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村健太郎, 高橋綱己, 金井真樹, Z. Guozhu, 細見拓郎, 長島一樹, 柳田剛
2. 発表標題 大気中分子 - ZnOナノワイヤ/Pt界面間相互作用の解明に基づく デバイス特性の高信頼化
3. 学会等名 第1回VR学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hao Zeng, Tsunaki Takahashi, Takehito Seki, Masaki Kanai, Guozhu Zhang, Takuro Hosomi, Kazuki Nagashima, Naoya Shibata, Takeshi Yanagida
2. 発表標題 Anomalous Reversible Sn-Dopant Deactivation between Indium Tin Oxide and Single-Crystalline Oxide Nanowire
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村健太郎, 高橋綱己, 山口優, 細見拓郎, 田中航, 金井真樹, 長島一樹, 柳田剛
2. 発表標題 自己組織化単分子膜による酸化亜鉛ナノワイヤ表面分子吸着状態制御と分子センシング特性向上
3. 学会等名 2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本田陽翔, 高橋綱己, 長田紳太郎, 椎木陽介, 細見拓郎, 田中航, 長島一樹, 石黒仁揮, 柳田剛
2. 発表標題 横型金属酸化物ナノ薄膜チャネル構造を用いたクロスバー集積化分子センサアレイ
3. 学会等名 2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長田紳太郎, 高橋綱己, 本田陽翔, 嵯峨渚央, 山下薫, 椎木陽介, 細見拓郎, 田中航, 金井真樹, 長島一樹, 石黒仁揮, 柳田剛
2. 発表標題 単一材料金属酸化物センサの局所自己加熱による分子識別の検討
3. 学会等名 2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長田紳太郎, 高橋綱己, 本田陽翔, 伊達基起, 椎木陽介, 細見拓郎, 田中航, 金井真樹, 長島一樹, 石黒仁揮, 柳田剛
2. 発表標題 混合分子群中のバイオマーカー識別に向けた金属酸化物センサアレイの時空間熱制御
3. 学会等名 2022年 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Nagata, T. Takahashi, H. Honda, M. Date, Y. Shiiki, W. Tanaka, T. Hosomi, K. Nagashima, H. Ishikuro, and T. Yanagida
2. 発表標題 Spatiotemporal thermal management of homogeneous oxide sensor array for discrimination of biomarkers in mixed molecules
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) (国際学会)
4. 発表年 2022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
研究協力者	石黒 仁揮  (Isikuro Hiroki)	慶応義塾大学・理工学部電気情報工学科・教授  (32612)	

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