

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301
研究種目：挑戦的研究（萌芽）
研究期間：2021～2022
課題番号：21K18665
研究課題名（和文）歪み制御グラフェンナノリボン応用液体中マルチ分子選択バイオセンサ製造基盤の構築

研究課題名（英文）Construction of Production Base of Strain-Controlled Graphene Nanoribbon-Base Bio-Sensor for Detecting Multi-Molecules in Liquid

研究代表者
三浦 英生（Miura, Hideo）
東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：90361112
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：第一原理解析を応用しグラフェンのガス分子吸着性能を律速する構造因子として、基板材質と歪の影響を定量的に明らかにした。特に基板材質に依存し堆積したグラフェンの電気伝導特性が電子伝導型から正孔伝導型まで大きく変化することを明らかにした。また、グラフェン表面のガス分子吸着特性を向上させる触媒としてCNTを安定して成長させる薄膜プロセスも開発した。本試作デバイスにNO₂ガスを吸着させ、歪み制御により吸着エネルギーを約15 meV/1%-strainの感度で制御できることを確認実証した。以上より歪み制御による特定ガス分子の吸着脱離特性制御によるマルチガス選択機能を有するセンサの開発可能性を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CNT-グラフェンハイブリッドセンサはグラフェン単体センサより約6倍の感度向上と約5倍の脱離速度を有することを実証し、センサの高性能化に向けた設計指針を構築できた。またグラフェンの電気抵抗率変化の歪み依存性をシリコンデバイス比約1000倍にまで向上させることもでき、超高感度歪みセンサへの応用可能性も示した。本研究成果の独創性や工学的有用性などは国内外の学会賞の受賞などでも評価されている。これにより危険環境中の有害物質検出や、人体の体液や血液中の目標分子の存在や濃度を高感度で定量的に検出可能なマルチ分子選択センサ開発に向けた歪み制御多機能バイオセンサ開発の基盤技術の構築ができたものと考えている。

研究成果の概要（英文）：The effect of substrate material and strain on the gas-molecule adsorption behavior of graphene was clarified quantitatively by applying the first principles calculation. It was found that the electronic band structure of graphene varied drastically from electron conduction type to hole conduction type as a strong function of the substrate material. In addition, the direct growth process of carbon nanotube on graphene was successfully developed. The grown CNT plays an important role as catalyst for improving the sensitivity of gas molecules. It was validated that the adsorption energy of NO₂ gas molecule was improved under the application of uniaxial strain by 15 meV/1%-strain. These results clearly indicate the possibility of the development of multi-gas detecting sensor with high sensitivity and selectivity.

研究分野：材料強度科学

キーワード：ひずみ グラフェン 分子吸着 バイオセンサ 界面制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

少子高齢化の進展に伴い、社会全体だけでなく個々人の環境問題や健康問題への意識の高まりから、安全で安心な社会の構築において様々な環境モニタリング技術開発が必要不可欠になっていた。しかし当時の検査は専門機関の大型設備を介した大掛かりなものや、結果の判定にある程度の時間を要するものも多かった。したがって、専門機関に赴かずとも自身の周囲の環境や身体状態のリアルタイムモニタリングが可能となるウェアラブル端末の開発と発展が急務であり、さらなる小型化と複数の物質を検知可能なマルチ性能を有する次世代のセンサの開発が望まれていた。加齢に伴う生命の危機やそれを支える現役世代の負担増加を制御する効果的な方法は、疾患の早期発見、スクリーニング、治療、緩和ケアを通じて、高齢者に関連する慢性疾患の大きな医療負担の軽減に焦点を当てることであると考えられており、関連する技術開発に大きな注目が集まっていた。特に呼吸気ガスの分析は、predictive(予測)、preventive(予防)、personalized(個別化)、participatory(参加型)のP4診断の実現による医療負担の軽減に貢献しうる診断方法の一つであると期待されていた。人間の呼気には、大量の物理化学的情報、揮発性の無機・有機化合物、体内代謝産物である一部のガス(アセトン、アンモニア、一酸化炭素、硫化ジメチル、エタン、シアン化水素、一酸化窒素など)が含まれており、健康な人と不健康な人では、病気の状態や体の状態によって吐き出すガスの濃度が異なることが明らかにされつつある。したがって、ヘルスケア検出器を用いて呼気を検出することで、人間の体調の生理的・生化学的な変化をモニターすることが期待されていた。高感度な新世代の小型ガスセンサとしてグラフェンの応用可能性が示され、グラフェンの表面にガス分子が吸着すると、電荷の移動が起こり、グラフェンにn型またはp型のドーピング効果が生じ、グラフェンの電気抵抗変化を検出することで多様なガス分子の検出が可能であることが報告されていた。しかし、グラフェンにはガス吸着の選択性がないため、環境中に複数のガスが存在する場合、特定のガスを検出することができない。そのため、グラフェンの呼気ガスセンシングへの応用は困難あり、ガスと検出感度向上とガス選択機能の付与が重要な課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究ではグラフェンナノリボン表面の歪み状態を制御することで、特定の分子の吸着あるいは脱離特性を可逆的に変化させる技術を確立する。またグラフェンナノリボン表面に特定の分子吸着を制御する機能性分子と表面保護皮膜をコーティングし、気体あるいは液体中に存在する当該分子の選択的検出を可能とする基本技術も構築する。これにより、将来的に危険環境中の有害物質検出や、人体の体液や血液中の目標分子の存在や濃度を高感度で定量的に検出可能なマルチ分子選択センサ開発に向けた歪み制御多機能バイオセンサ開発の基盤技術の構築を図る。

3. 研究の方法

申請者は、過去の挑戦的萌芽研究(平成27-28年度:三次元ひずみ場制御グラフェンナノリボン応用多機能デバイスの試作と評価)において、第一原理解析を応用しグラフェンの電子物性の歪み依存性を定量的に解析する手法を確立した。本手法を活用し、グラフェン表面へのガス分子の吸着脱離に伴いグラフェン内の炭素原子間結合に歪みが生じ、やはりグラフェンの電気伝導特性に変化が生じることを明らかにした。そこで、吸着により生じる歪み場と逆符号の歪みを外力として作用させると、吸着エネルギーが負から正に反転し、脱離が開始する可能性が明らかにした。本知見に基づき、同様な現象が生じることを水分子の吸着脱離特性として実証した。本実験的な実証結果は2020年度のASME(米国機械学会年次大会)で発表した。さらに、グラフェン表面に特定の分子を吸着させる機能性分子を堆積させることで検出分子を限定させることが可能となる。そこで本研究では、本選択的複数分子の検出可能性を実証することを目的に、申請者らが独自に開発した、幅寸法を変化させた異なるバンドギャップを有する複数のグラフェンナノリボンからなる単純電界効果型トランジスタ構造を試作する。このグラフェンナノリボン表面に触媒効果も期待できるカーボンナノチューブ(CNT)を直接成長させる製造プロセスを開発し、CNT-グラフェンハイブリッド構造センサの実現を目指す。さらに、PDMS(Polydimethylsiloxane)からなるソフト基板に所定の平面歪みを作用させ、異なる濃度を有するガス雰囲気環境下でのグラフェン膜の電気抵抗変化を測定することで、特定ガスの吸着あるいは脱離状態の変化を定量的に測定する。以上の実験から、第一原理解析から予測された分子吸着・脱離特性の歪み依存性を実証できるものと考えている。

4. 研究成果

第一原理解析を応用しグラフェンの電子物性の歪み依存性を定量的に解析する手法を確立した。本手法を活用し、グラフェン表面へのガス分子の吸着脱離に伴いグラフェン内の炭素原子間結合に歪みが生じ、図1に示すように吸着ガス分子とグラフェン間で電荷移動が発生し、グラフェンの電気伝導特性に変化が生じることを実証した。グラフェン表面へのガス分子吸着により生じる歪み場と逆符号の歪みを外力として作用させると、吸着エネルギーが負から正に反転し、

脱離が開始する現象を確認実証した。本知見に基づき、同様な現象が生じることを様々なガス分子の吸着脱離特性の歪み依存性として実証した。加えて、グラフェンの電気伝導特性が、下地となる基板材質に強く依存して、電子伝導型から正孔伝導型に変化することを世界で初めて定量的に明らかにした。これにより、下地基板材質を最適化することで、様々なガス選択性と感度向上を実現できる見通しが得られた。

また、図2に示すように異なるバンドギャップを有する複数のグラフェンナノリボンからなる単純電界効果型トランジスタ構造を試作することに成功した。試作したグラフェンナノリボンは第一原理解析で予測した通り半導体的な性質を示すことを確認実証した。また、基板材質に依存して電気伝導特性が変更することも実験的に実証した。これらのグラフェンナノリボンの電気抵抗率は高感度のひずみ依存性を示し、得られたひずみ感度は1,500と従来のシリコン材料の10倍以上の感度を有することも実証した。

さらに、グラフェン表面に特定の分子を吸着させる機能性分子としてCNTを堆積させるプロセスを新たに開発し、ガス分子検出感度を向上できることを実証した。本研究で用いたグラフェンは、炭素源にアセチレン(C_2H_2)ガス、触媒基板に銅箔を用いた低圧化学気相成長法(LP-CVD)により合成された。ここでは、Cuポケット法を適用して成長速度を適切に制御し、高品質な単層グラフェンを合成することができた。アセチレンの濃度、つまり成長速度を制御するために水素(H_2)を使用した。 C_2H_2 : 0.4 sccm, H_2 : 320 sccmの流量, $1000^\circ C$, 0.1 Torrの環境以下で10分間合成した。Cu表面に成長したグラフェンは、一般的な湿式転写法を用いて、 SiO_2/Si 基板上に転写した。まず、Cuポケットを手動で拡張し、Cuポケットの内側にPMMA(Micro-chem PMMA 950K A2, アニソール中2%)をスピコートし、外側のポケット表面に成長したグラフェンを一般的な反応性イオンエッチング法(プラズマ源は O_2)を用いて除去した。次に、エッチングされたCu箔を、 $FeCl_3$ 溶液(1 mol/L)でフルエッチングした。次に、溶液表面に浮いたPMMA/グラフェン膜を Si/SiO_2 基板上にピックアップし、 $70^\circ C$ で10分間ベークしてグラフェンと Si/SiO_2 基板との間に強固な接着結合を形成させた。次に、EB蒸着法による触媒蒸着と熱化学気相成長法(熱CVD法)を用いて、転写されたグラフェン上に直接CNT層を合成した。本研究では、グラフェンに加えCNT層にガスを吸着させることによるセンサ感度向上を図っているため、グラフェン上に合成されるCNT層の厚さ及び密度制御はセンサ性能制御の大きな要素であると考えられる。本研究ではこのときの触媒膜厚と熱CVD合成時間操作によってグラフェン上に合成するCNTの高さ制御を行った。試作したデバイスを用い、密閉チャンバー内での定常的な H_2O 分子濃度変化によるセンサの電気抵抗率変化を測定した。前記したとおりCNTの構造とセンサ感度は関係があると考えられる。CNT高さは長尺化すればするほど分子吸着面の増加による高感度化が望める一方、過度な長尺化はCNT層内への気体分子侵入を阻害しグラフェンから離れた位置への分子吸着はグラフェンへの影響が少ないと考えられる。よって H_2O 分子検出のCNT高さ依存性評価を行った。グラフェン上に約

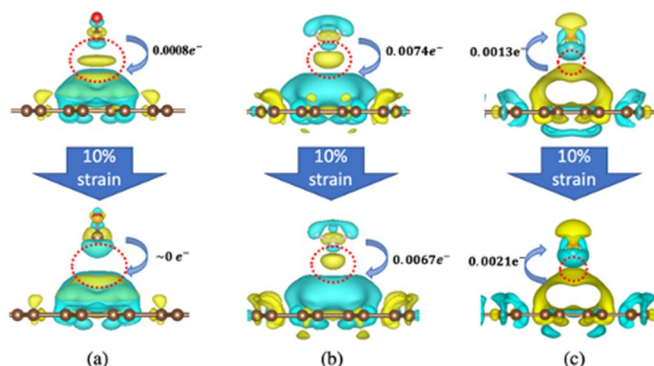


図1 グラフェン-ガス分子間の電荷移動解析例:
(a) CO, (b) NH_3 , (c) H_2O

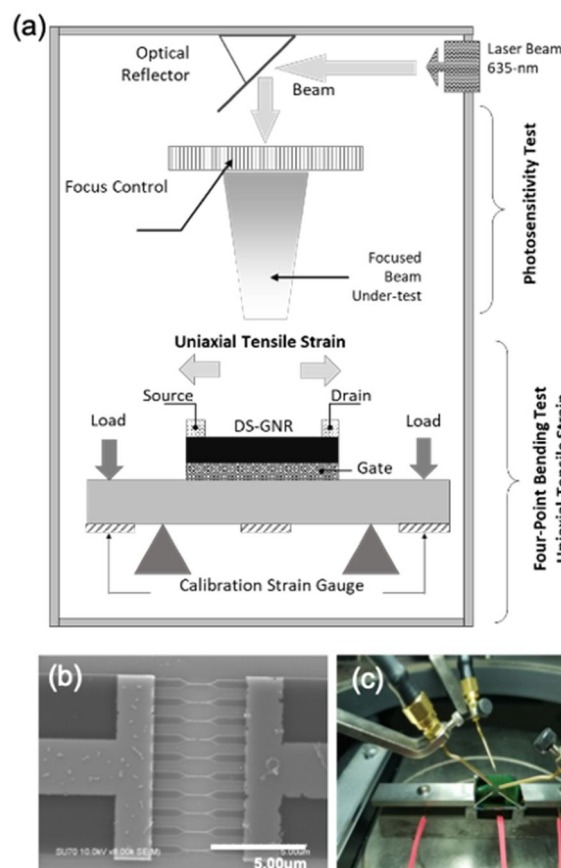


図2 グラフェンナノリボン電界効果トランジスタとその基本性能評価:(a) 実験方法の概要,(b) 試作デバイスの外観,(c) 歪み負荷特性変化測定状況

脱離が開始する現象を確認実証した。本知見に基づき、同様な現象が生じることを様々なガス分子の吸着脱離特性の歪み依存性として実証した。加えて、グラフェンの電気伝導特性が、下地となる基板材質に強く依存して、電子伝導型から正孔伝導型に変化することを世界で初めて定量的に明らかにした。これにより、下地基板材質を最適化することで、様々なガス選択性と感度向上を実現できる見通しが得られた。

15 μm , 100 μm の CNT 層を合成したセンサを作製し、図3に示すように相対湿度 10%, 30%, 70%での電気抵抗率変化を測定した。CNT-グラフェンハイブリッドガスセンサは従来のグラフェン単体ガスセンサに比べ感度は 4 倍、回復時間は約 1/5 に向上することを確認し、センサの高性能化に向けた設計指針も構築できた。

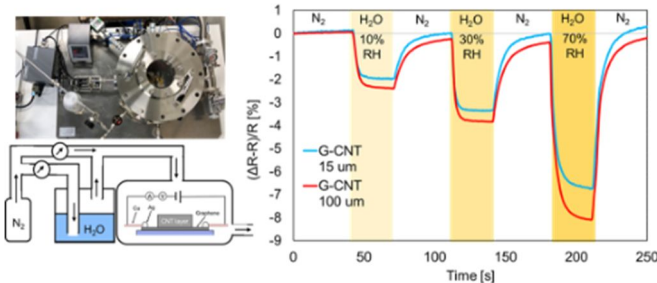


図3 CNT-グラフェンハイブリッドセンサのガス吸着感度評価例

次に、グラフェンナノリボンに数10%の歪み負荷を可能とするため、ソフトフレキシブル基板(PDMS(Polydimethylsiloxane))上に高品質グラフェンを転写するプロセスを確立し、約30%の引張歪みの繰り返し負荷を実現した。本試作デバイスに NO_2 ガスを吸着させ、歪み制御により吸着エネルギーを約 15 meV/1%-strain の感度で制御できることを確認実証した。また、約20%の引張歪み負荷で NO_2 を吸着状態から脱離状態に制御できる可能性も示した。これにより歪み制御による特定ガス分子の吸着脱離特性制御によるマルチガス選択機能を有するセンサの開発可能性を実証した。加えて、歪み負荷によるグラフェンの電気抵抗率変化を従来のシリコンデバイス比約 1,000 倍にまで向上させることで、超高感度歪みセンサへの応用可能性も示すことができた。

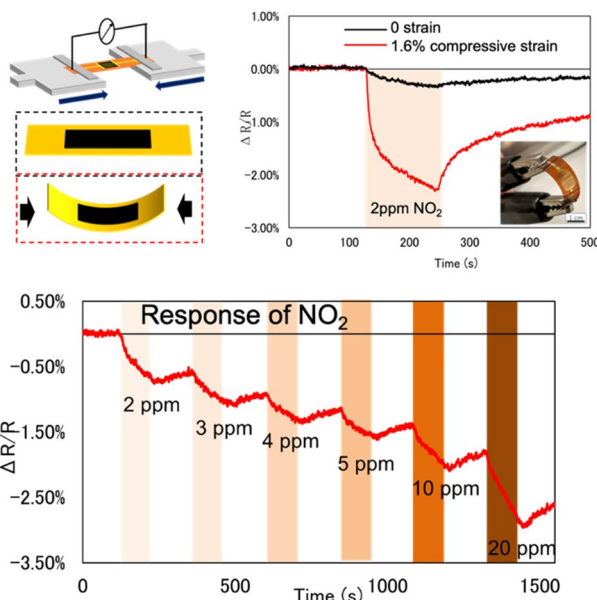


図4 歪み負荷に伴う NO_2 ガス検出感度向上例

以上の研究成果については、国際学会 (3rd Global Summit on Physics 2021, Prague, Czech Republic, 12th International Conference on High-Performance Ceramics 2022, Suzhou, China) から基調講演 (オンライン講演) として招聘

されるとともに、米国電気電子学会(IEEE)から IEEE EPS Japan Chapter Young Award of ICEP 2022, 日本機械学会から機械学会フェロー賞 (若手優秀講演賞) も 2 件 (計算力学部門, マイクロ・ナノ工学部門) 受賞しており、研究の独創性や工学的有用性は国内外から高く評価されている。

固体表面へのガス分子の吸着は例えば固体触媒特性を支配する重要な初期現象である。歪みの負荷により特定分子の吸着・脱離特性を制御できれば様々な触媒特性の向上が期待できる。また、各種フィルターへの活用も期待される。特に解析例でも示したように CO のような有毒ガスの吸着を抑制することができれば、防毒マスク、防毒壁等への応用が可能となる。さらに本研究で液体と直接グラフェントランジスタを接触させる固液界面制御技術も構築することで、リアルタイムのヘルスマonitoringを実現可能な高感度バイオセンサ製造の基盤技術を構築できるものと期待している。

以上様々な安全安心な社会の構築に貢献できる革新的な実装形態が期待されるとともに、学術的にも化学反応制御の分野において大きな機械化学学際研究という視点での発展も期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Jowesh Avisheik Goundar, Qiao Xiangyu, Ken Suzuki, Hideo Miura	4. 巻 12
2. 論文標題 Improvement in Photosensitivity of Dumbbell-Shaped Graphene Nanoribbon Structures by Using Asymmetric Metallization Technique	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Micro- and Nano-Systems Engineering and Packaging	6. 最初と最後の頁 V012T13A008
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/IMECE2021-69917	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 Qinqiang Zhang; Ken Suzuki; Hideo Miura	4. 巻 2021
2. 論文標題 Theoretical study on strain-controllable gradient Schottky barrier of dumbbell-shape graphene nanoribbon for highly sensitive strain sensors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proc. of 2021 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)	6. 最初と最後の頁 171-174
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/SISPAD54002.2021.9592548	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 Masasuke Kobayashi, Ken Suzuki, Hideo Miura	4. 巻 12
2. 論文標題 Detachable Fine Bump Connection Using Multi-Walled Carbon-Nanotube Bundles for 3D Semiconductor Modules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Micro- and Nano-Systems Engineering and Packaging	6. 最初と最後の頁 V012T13A005
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/IMECE2021-70172	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 Lei Wang, Ying Chen, Hideo Miura, Ken Suzuki and Cong Wang	4. 巻 34
2. 論文標題 Penta-graphene and phagraphene: thermal expansion, linear compressibility, and Poisson's ratio	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 505301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ac9c3e	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 該当する

1. 著者名 Lei Wang, Ying Chen, Hideo Miura, Ken Suzuki and Cong Wang	4. 巻 12
2. 論文標題 Tunable uniaxial, area, and volume negative thermal expansion in quartz-like and diamond-like metal-organic frameworks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Royal Society of Chemistry (RSC) Advances	6. 最初と最後の頁 21770-21779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra03292a	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 該当する

1. 著者名 Jowesh Avisheik Goundar, Ken Suzuki, and Hideo Miura	4. 巻 2022
2. 論文標題 Strain-Induced Change in the Photonic Properties of Dumbbell-Shaped Graphene Nanoribbon Structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proc. of International Conference on Electronic Packaging 2022	6. 最初と最後の頁 9795457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.23919/ICEP55381.2022.9795457	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 Meng Yin, Xiangyu Qiao, Qinqiang Zhang, Ken Suzuki, Lei Wang	4. 巻 12
2. 論文標題 Strain-Induced Change of Adsorption Behavior of Gas Molecules on Graphene Analyzed by Density Functional Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proc. of ASME IMECE2022	6. 最初と最後の頁 V009T13A005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1115/IMECE2022-94892	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 該当する

1. 著者名 Yuto Hirose, Xiangyu Qiao, Wangyang Fu, Ken Suzuki, and Hideo Miura	4. 巻 12
2. 論文標題 Improvement of the Sensitivity and Selectivity of Gas Molecules of Graphene-base Gas Sensor with Carbon Nanotubes under the Application of Strain	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proc. of ASME IMECE2022	6. 最初と最後の頁 V009T13A013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1115/IMECE2022-95307	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Hideo Miura
2. 発表標題 Strain Sensitivity of Electron Transport Properties of Dumbbell-Shape Graphene Nanoribbon and Its Application to Mobile Photovoltaic Devices
3. 学会等名 3rd Global Summit on Physics 2021, Prague, Czech Republic (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jowesh Avisheik Goundar
2. 発表標題 Improvement in Photosensitivity of Dumbbell-Shaped Graphene Nanoribbon Structures by Using Asymmetric Metallization Technique
3. 学会等名 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 YIN MENG
2. 発表標題 グラフェン上ガス分子吸着脱離特性の歪み依存性に関する第一原理解析
3. 学会等名 日本機械学会 第34回計算力学講演会 (CMD2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xiangyu Qiao
2. 発表標題 Strain-induced change of molecule adsorption on a graphene-base gas sensor
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高 向宇
2. 発表標題 水分子吸着に伴うグラフェン電気抵抗変化挙動の基板材質依存性
3. 学会等名 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 長谷川堅隆
2. 発表標題 グラフェンの電子バンド構造に及ぼす基板材料の影響の第一原理解析
3. 学会等名 日本機械学会東北支部 東北学生会 第 52 回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hideo MIURA
2. 発表標題 Point Defect-Induced Variation of Electronic Properties and Reliability of Oxides for High Performance Devices
3. 学会等名 12th International Conference on High-Performance Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Meng Yin
2. 発表標題 First-Principles Analysis on the Strain-Induced Variation of Adsorption Behavior of Gas Molecules on Graphene
3. 学会等名 ASME VVUQ2022: Verification, Validation, and Uncertainty Quantification Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jowesh Goundar
2. 発表標題 Band-Gap Modulation of Dumbbell-Shaped Graphene Nanoribbon Structures by Application of Uniaxial Tensile Strain
3. 学会等名 32nd International Conference on Diamond and Carbon Materials (ICDCM) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenryu Hasegawa
2. 発表標題 Substrate Material Effects on the Electronic Band Structure of Graphene and the Adsorption Properties of Gas Molecules on its Surface
3. 学会等名 17th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学 三浦・鈴木研究室 http://www.miura.rift.mech.tohoku.ac.jp
--

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		
中国	北京科学技術大学	清華大学	