

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「素材・デバイス・システム融合による
革新的ナノエレクトロニクスの創成」
研究課題「極細電荷チャネルとナノ熱管理工学による
極小エネルギー・多機能センサプラットフォームの
創製」

研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019年3月

研究代表者：内田 建
(慶應義塾大学理工学部、教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

LSI と融合し、人々の生活に溶け込みながら、生体からの出力や環境負荷分子など多種類の物質を選択的・電氣的に認識するセンサ技術を世界で初めて創出することを目的とし、その基盤技術の確立を行った。開発した基盤技術は以下の4つに分類される。すなわち、1) ナノ材料の熱管理工学による分子センサの低エネルギー化と多機能化技術、またシステムレベルでナノ熱管理工学を実現するアナログフロントエンド技術と無線による電力・データ伝送技術、2) 超分子構造のホスト・ゲスト反応を利用した新規な分子センサの提案と動作実証、3) ビッグデータ社会へ向けた大規模分子センサ配列の作製とセンサ信号を高速・高精度に読み出すフロントエンドの開発、4) 深層学習を分子センサに応用し、センシング対象を探索する技術と複数センサ出力から高精度の推論を行う技術、以上の基盤技術を開発した。その結果、肺がんマーカーであるノナナールを 18 ppb(目標:100 ppb)の極低濃度で検出、100 ppb の窒素酸化物を検出するために必要なエネルギーを 1 nJ(目標:1 mJ)にまで低減、湿潤空気中の低濃度水素の濃度を低エネルギーかつリアルタイムで計測したデータを無線により携帯端末に伝送、などの当初目標を超える成果を得た。これらの成果は、半導体(慶大 内田)、酸化物(九大 柳田)、超分子(東大 寺尾)、回路(慶大 石黒)、システム(慶大 黒田)の各グループのレイヤー間連携により初めて達成可能となった。

1) ナノ熱管理工学では、半導体グループの熱解析技術と酸化物グループのナノ構造作製技術の連携により、気相中のガス分子を 1-1) 極低エネルギーで検出する酸化物ナノワイヤの分子センサと 1-2) 金属触媒で修飾したグラフェンによる多機能分子センサを開発した。ナノ材料の小さな熱容量と架橋構造を用いて熱をナノスケールで時空間制御し、低エネルギーで高速の温度変化を実現した。高速の温度変化は、ごく短時間動作による消費電力の大幅な削減が期待できる。一方で、従来の一定バイアス動作では、ガス濃度変化でセンサの抵抗も変化し、自己加熱による温度も変動する問題がある。回路グループでは、1-3) センサ素子への投入電力が一定となるダイナミックなバイアス制御手法を考案し、ナノセンサの温度安定化を実現した。2cm 角のモジュールに半導体グループが開発したセンサと回路グループが開発したフロントエンド回路を搭載し、1-4) ナノセンサの信号をスマートフォンに無線転送するデモシステムを開発した。さらに、システムグループは、ベース部とセンサ部を切り離し、その間を無線給電および無線通信で接続することで、容易に交換可能とするとともにシステムの低背化を達成した。これら 1-1)から 1-4)のレイヤー間連携によって実現したナノセンサによる分子センシングシステムを最終デモとして実演した。

2) 超分子構造を利用したセンサでは、超分子構造を有する新規なセンサを作製し、高い選択性で酸やイオン、ガスに応答性を発現することを明らかとした。超分子グループ独自の技術である被覆型分子をアンカー部位分子として使い、半導体グループの酸化物被覆トランジスタと組み合わせることで、標的物質の選択的認識を実現した。

3) ビッグデータ社会へ向けた大規模分子センサの作製とその高速・高精度読み出しでは、酸化物グループが酸化物半導体のクロスポイント型大規模配列を作製した。回路グループは、クロスポイント型の配列読み出しで問題となる迷走電流を抑制するため、アンプを用いた外部フィードバックループを導入し、さらにアンプの駆動力不足で生じる誤差を信号処理により削減する手法を考案した。1素子当たり 6μsec、素子切替周波数 62.5kHz での動作を確認した。

4) 深層学習の分子センサへの応用では、ガスクロマトグラフを用いてヒトの尿中に含まれる成分をデータ化し、そのデータを用いて深層学習を活用し、標的物質(肺がんマーカー)の抽出を行うことにシステムグループが成功した。これは、応用に適した標的分子を特定する方法を開発したこととなり、今後のガスセンサの応用範囲を飛躍的に広げるものである。

以上のように、当初目標を達成するだけではなく、当初の想定を超えた大規模なセンサ配列プラットフォームを作製し、深層学習の応用、実呼吸の計測など新たな展開へ発展し、Society 5.0 の実現へ向けた多くの成果を得ることができた。

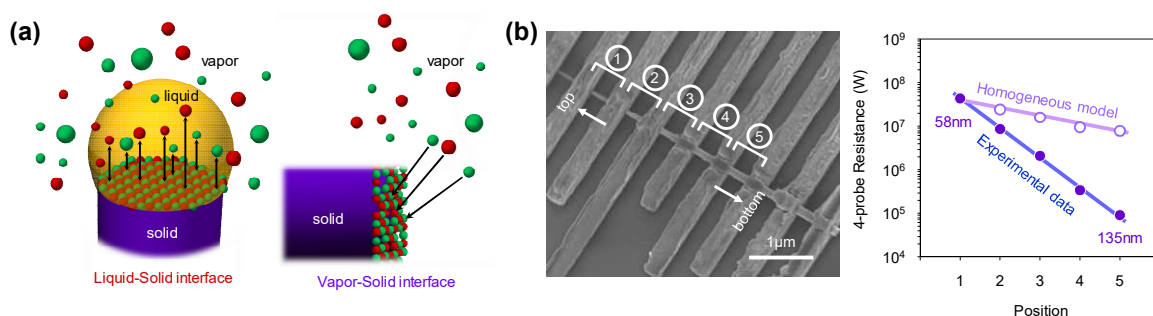
(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 単結晶酸化物ナノワイヤ電気伝導性の起源を解明

概要:

酸化錫ナノワイヤの、気液固成長における結晶成長界面の精密な制御と電気伝導性評価を通して、これまで未解明であった酸化錫ナノワイヤの意図しない電気伝導性が気固界面成長に起因することを世界ではじめて見出した。同時に、液固界面成長のみからなるナノワイヤの評価によって理論的に予想されていた絶縁性を実証した。ナノワイヤ導電性の解明と制御はセンサをはじめとしたエレクトロニクス応用に不可欠であり、広く波及効果のある成果である。



(a) 気液固成長における液固界面および気固界面結晶成長. (b) 酸化錫ナノワイヤデバイスの電子顕微鏡像および電気伝導特性のナノワイヤ内位置依存性. 気固界面成長の増加(ナノワイヤ径の増大)とともに抵抗率が急激に減少している。

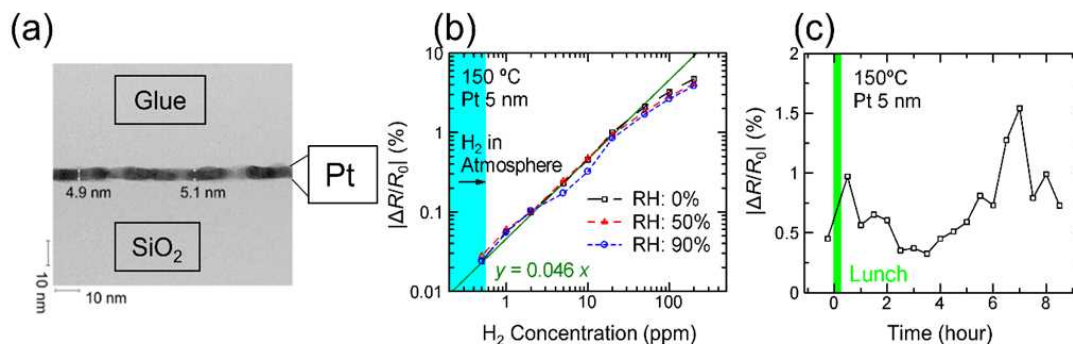
関連成果物

- 1) H. Anzai, M. Suzuki, K. Nagashima, M. Kanai, Z. Zhu, Y. He, M. Boudot, G. Zhang, T. Takahashi, K. Kanemoto, T. Seki, N. Shibata and T. Yanagida, "True Vapor-Liquid-Solid Process Suppresses Unintentional Carrier Doping of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires," *Nano Letters*, vol. 17, pp.4698-4705, 2017.
- 2) Kazuki Nagashima, "Universal Design Rule for Single Crystalline Oxide Nanowires Growth," *29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference*, Kyoto, Japan, 2016.

2. 水素に極めて高い選択性を示すナノセンサを開発

概要:

プラチナのナノスケールの薄膜(ナノシート)を用いた水素センサを作製し、分子 100 万個の中に含まれるたった数個の水素分子を検出した。人の呼気には微量な水素とともに大量の水分が含まれており、水分にも反応する従来のセンサでは事前の除湿が必要であった。しかし、今回作製したプラチナナノシート・センサは水分の影響をほぼ受けなため、呼気から直接かつ瞬時に水素を検出でき、除湿器不要で小型かつリアルタイムの水素検出が可能になる。



(a) プラチナナノシートの断面透過型電子顕微鏡像. (b) センサ反応の水素濃度依存性. 異なる相対湿度においてもほぼ同様のセンサ反応が得られた. 水色の領域は大気中の水素濃度を表す. (c) 昼食前後における呼気に対するプラチナナノシートの反応. 測定の際にはプラチナナノシートに対して呼気を 30 秒間吹きかけた.

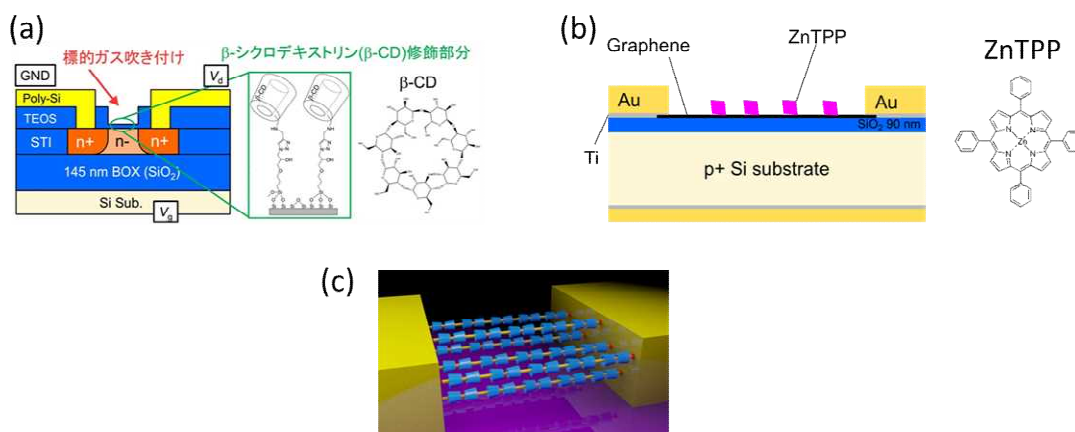
関連成果物

- 1) T. Tanaka, S. Hoshino, T. Takahashi, and K. Uchida, "Nanoscale Pt thin film sensor for accurate detection of ppm level hydrogen in air at high humidity," *Sensors and Actuators B.*, vol. 258, 913, April 2018 (7 pages) doi: 10.1016/j.snb.2017.11.115.

3. ナノスケールの超分子型センシング素子の作製に成功

概要:

極細チャネル界面に超分子型センサとして、シクロデキストリンおよびポルフィリン誘導体を導入することで、ノナールおよびアンモニアの検出に成功した。また、架橋型センサ素子として、ナノギャップ電極間にセンシング部位と超分子構造を有する被覆分子との共重合反応により、高密度架橋に成功し、種々のセンシング素子の開発に成功した。共重合反応による分子架橋法により、ギャップ間距離に依存しない、効率的かつ高密度分子配線を世界に先駆けて成功した。



(a) ナノ酸化チャネル-シクロデキストリン融合センサの構造. (b) グラフェンチャネル-ポルフィリン融合センサの構造. (c) 被覆型分子ワイヤ架橋型センサの構造.

関連成果物

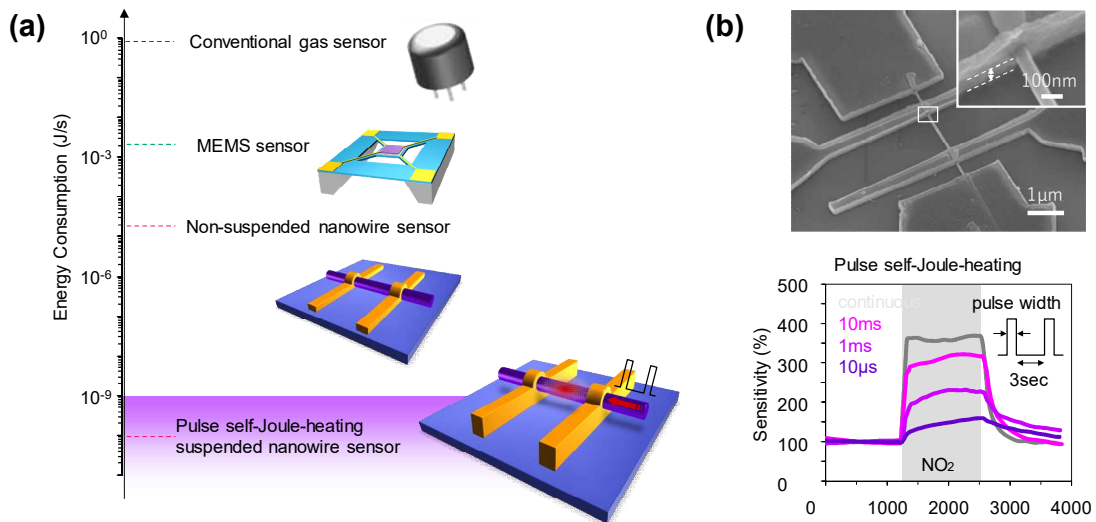
- 1) T. Tanaka, S. Hoshino, T. Takahashi, and K. Uchida, "Nanoscale Pt thin film sensor for

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. パルス自己加熱法によりガスセンサの圧倒的低エネルギー化に成功

概要:

ガスセンサを極低エネルギー化することで、フレキシブル・透明基板へさえもセンサを搭載可能とする技術を開発した。すなわち、ナノワイヤセンサの低い熱伝導率に着目し、パルス電圧印加による極短時間加熱法を開発することで、従来技術と比較して 9 桁程度の低エネルギーで窒素酸化物を検知する酸化ナノワイヤセンサ技術を開発した。本技術を利用することで、我々の健康状態に関連した揮発性化学物質を、従来のような検査装置がある場所に行くことなく、身の回りの電子デバイスに組み込む可能性を開き、場所を選ばず、簡便かつ高感度に検知・収集する新しい科学技術へと発展することが期待できる。



(a) 従来技術と本成果の消費エネルギーの比較. (b) 架橋酸化錫ナノワイヤデバイスの電子顕微鏡像およびパルス電圧印可自己加熱法による窒素酸化物検出特性. 10 μ s のパルス幅においても窒素酸化物が電流検知できている.

関連成果物

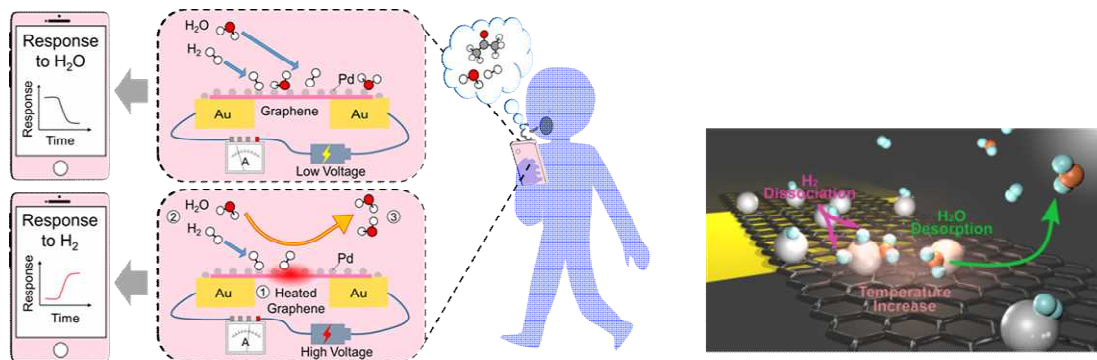
- 1) G. Meng, F. Zhuge, K. Nagashima, A. Nakao, M. Kanai, Y. He, M. Boudot, T. Takahashi, K. Uchida, and T. Yanagida, “Nanoscale Thermal Management of Single SnO₂ Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor,” *ACS Sensors*, vol. 1, pp997-1002, 2016.
- 2) 大阪大学, 「金属酸化物半導体センサ, および, その製造方法」, 特願 2014-17780
- 3) プレスリリース, <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20160720/> 他

2. 低エネルギーのプログラマブル分子センサを開発

概要:

架橋グラフェンとパラジウム・ナノドットを用いた水素センサを作製し, 1000 ppm 程度の水分子数

の大きな変動がある中で、わずか 10ppm の水素を 1 mW 程度の低エネルギーで検出した。ジュール熱で発生した熱をグラフェンに局在化し、センサ材料の温度を高効率かつ高速で変える技術を開発した。その結果、高温での水素検出モードと、低温での水分検出モードを、たった 1 つのセンサで電気信号の大小で高速に切り替えられることをも実証した。



(a) 開発したセンサの動作モードを表す図。低電圧では、多くの水分がセンサに付着し、水分センサとして機能する。高電圧では、水分が付着しないため水素センサとして機能する。センサ応答は水分センサか水素センサかで逆になる。(b) センサの動作を示す模式図。

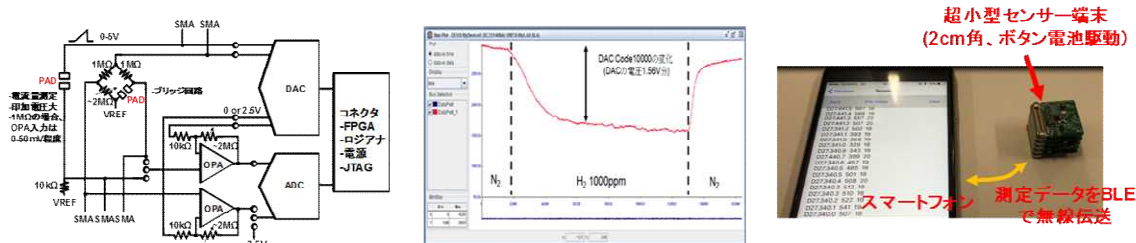
関連成果物

- 1) Y. Yokoyama, T. Tanaka, Y. Shimokawa, R. Yamachi, Y. Saito, K. Uchida, “Pd-Functionalized, Suspended Graphene Nanosheet for Fast, Low-Energy Multimolecular Sensors,” ACS Applied Nano Mater., vol. 1, No. 8, pp3886-3894, 2018.
- 2) プレスリリース, <https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/2018/7/20/28-45523/>

3. 電力一定制御を導入したセンサシステムの開発

概要:

半導体グループ・酸化物グループが開発したセンサ素子を搭載した、センサ制御・信号検出用システムを開発した。ナノセンサの自己加熱による温度上昇を精度よく制御するために、センサ素子の消費電力が一定となるバイアス制御手法を考案した。開発したプロトタイプシステムの評価で自己加熱による高速な応答特性が確認できた。また、2cm 角の積層モジュールに開発したセンサ素子とアナログフロントエンド回路を搭載して、ナノセンサの測定データを無線で伝送してスマートフォンでガス濃度の変化を可視化できるデモシステムを開発した。

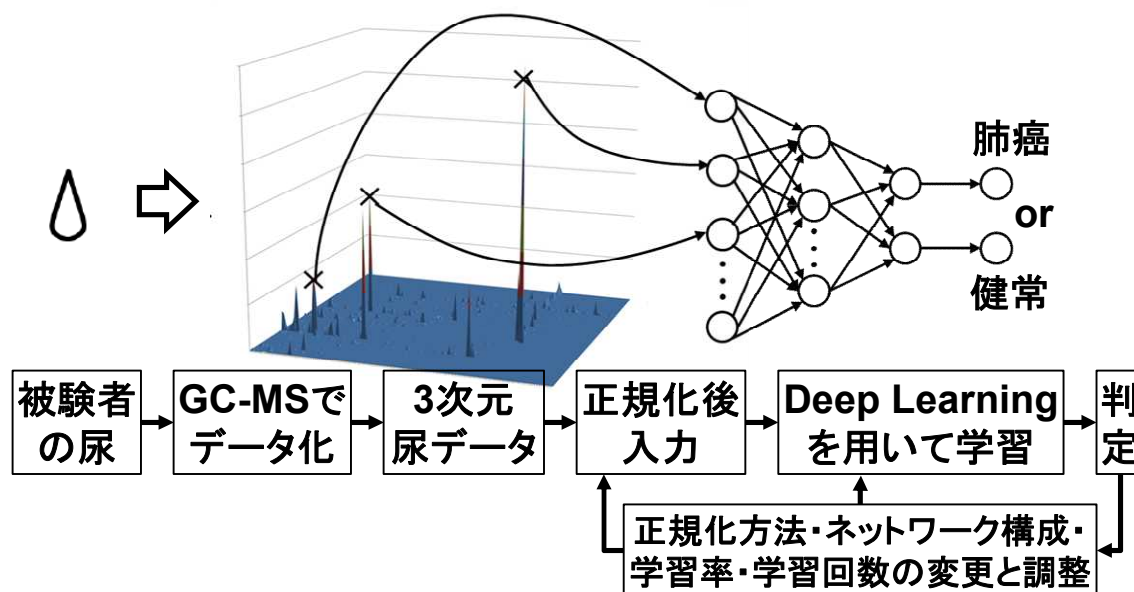


(a) センサ制御・信号検出用システム。(b) 半導体グループ開発のナノ水素センサを接続して、水素濃度の変化をグラフ化した図。(c) 2cm 角のモジュールにナノ水素センサとアナログフロントエンド回路を搭載し、測定データを無線でスマートフォンに伝送するシステム。(NEDO 委託事業「IoT 推進のための横断技術開発プロジェクト」で開発されたトリリオンノードプラットフォームをベースとして、本CRESTプロジェクトで開発したセンサ素子およびアナログフロントエンドシステムを実装した)。

4. 深層学習を活用することで肺癌マーカーの同定に成功

概要:

ガスクロマトグラフを用いてヒトの尿中に含まれる成分をデータ化し、そのデータを用いて深層学習による肺癌患者の検出を試みた。健常者 24 人、肺癌患者 34 人のデータを学習データとして、学習を実施。その後、健常者 5 人・肺癌患者 5 人のデータをテストデータとして、感度 94.9%、特異度 100%、精度 97.0%の高い検出率を達成した。また、学習済みニューラルネットワークの重みを利用して、標的物質(肺癌マーカー)の抽出を行うことに成功した。これは、応用に適した標的分子を特定する方法を開発したこととなり、今後のガスセンサの応用範囲を飛躍的に広げるものである。



ヒトの尿のガスクロマトグラフのデータを用いて、肺癌判定を学習するフロー。

関連成果物

- 1) 門出康孝, 「ヒトの尿データへの DeepLearning 適用による肺がん判定の試行と考察」, 人工知能学会全国大会(第 29 回), 2015 年 5 月 9 日.

<代表的な論文>

- 1) G. Meng, F. Zhuge, K. Nagashima, A. Nakao, M. Kanai, Y. He, M. Boudot, T. Takahashi, K. Uchida, and T. Yanagida, “Nanoscale Thermal Management of Single SnO₂ Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor,” *ACS Sensors*, vol. 1, pp. 997-1002, 2016.
- 2) Y. Yokoyama, T. Tanaka, Y. Shimokawa, R. Yamachi, Y. Saito, K. Uchida, “Pd-Functionalized, Suspended Graphene Nanosheet for Fast, Low-Energy Multimolecular Sensors,” *ACS Applied Nano Mater.*, vol. 1, No. 8, pp3886-3894, 2018.
- 3) T. Hosomi, H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji, J. Terao, “A Typical Metal Ion-Responsive Color-Tunable Emitting Insulated π -Conjugated Polymer Film,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, 13427-13431, 2016.

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

- 1) 半導体グループ
 - ① 研究代表者: 内田 建 (慶應義塾大学理工学部、教授)
 - ② 研究項目
 - 1) 原子層薄膜チャネルセンサ素子の作製
 - 2) 上記素子の各種標的ガスに対する電流変化量の計測
- 2) 酸化物グループ
 - ① 主たる共同研究者: 柳田 剛 (九州大学先端物質化学研究所、教授)
 - ② 研究項目
 - 1) 単結晶酸化物ナノワイヤセンサの開発
 - 2) 有機/無機界面修飾酸化物ナノワイヤによる分子の電流検出
 - 3) 酸化物ナノワイヤセンサの低消費電力・高感度化
- 3) 超分子グループ
 - ① 主たる共同研究者: 寺尾 潤 (東京大学総合文化研究科、教授)
 - ② 研究項目
 - 1) 超分子および遷移金属錯体による極小エネルギー・多機能センサの創製
- 4) 回路グループ
 - ① 主たる共同研究者: 石黒 仁揮 (慶應義塾大学理工学部、教授)
 - ② 研究項目
 - 1) 極小エネルギー・多機能センサシステム創製のためのアナログフロントエンドの開発
- 5) システムグループ
 - ① 主たる共同研究者: 黒田 忠広 (慶應義塾大学理工学部、教授)
 - ② 研究項目
 - 1) ナノセンサを用いた多様なセンサシステムを経済的に実現するプラットフォームの構築
 - 2) ナノセンサシステムの応用とサービスの探究

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

パナソニック(株)オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社と共同で、酸化物チャネルセンサ機能をチップ上で実装する共同研究を実施した。さらに、国際共同研究として、中国科学技術院と酸化物チャネル物性に関する基礎的な共同研究を行った。

谷口正輝(大阪大学産業科学研究所・教授) ナノギャップ電極の作製とビルドアップ型単分子センサの創製

橋泰宏(ロイヤルメルボルン工科大学・准教授) 補色の色彩変換を利用する酸センサ材料の開発