

[研究助成 (A)]

集積化人工嗅覚センサエレクトロニクス

Integrated Artificial Odor Sensor Electronics

2211029



研究代表者

東京大学 大学院工学系研究科

教 授

柳 田

剛

[研究の目的]

現在、感染症の蔓延が従来のコミュニケーション形態を劇的に変貌させており、物理センサ（聴覚・視覚）を介した人と機械の調和が促進している。本研究では、物理センサと比較してその科学技術が大きく立ち遅れている“嗅覚センサ”に着目し、申請者が独自に展開してきた①堅牢な分子識別機能を有する金属酸化物ナノワイヤ界面と②分子捕集部とセンサ部が集積化された分子センサ構造により”堅牢な人工嗅覚センサ”を実現することを目的とする。これにより、従来技術では困難であった長期間駆動が可能な堅牢な人工嗅覚センサの礎を切り拓き、サイバー空間とフィジカル空間の”化学情報の架け橋”となる新しい化学センサエレクトロニクスを介した人と機械の調和を加速・促進する。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。

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。

[研究の内容、成果]

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。

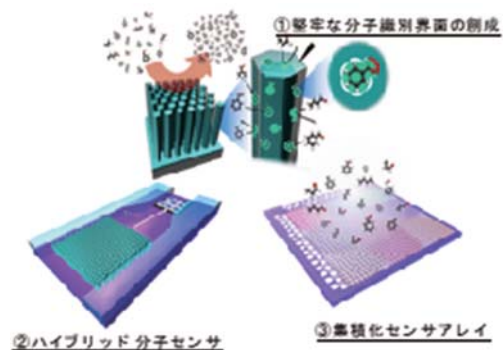


図1

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物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解明。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 600 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

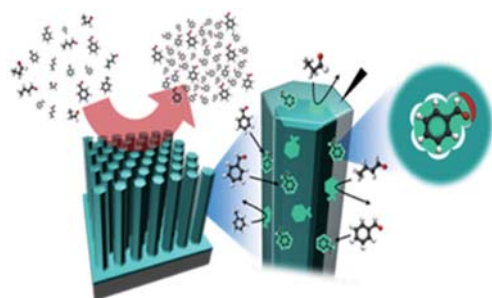


図 2

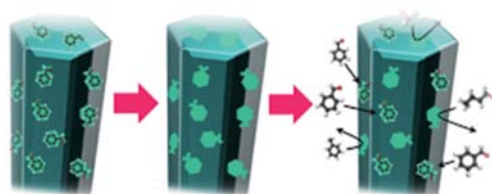


図 3

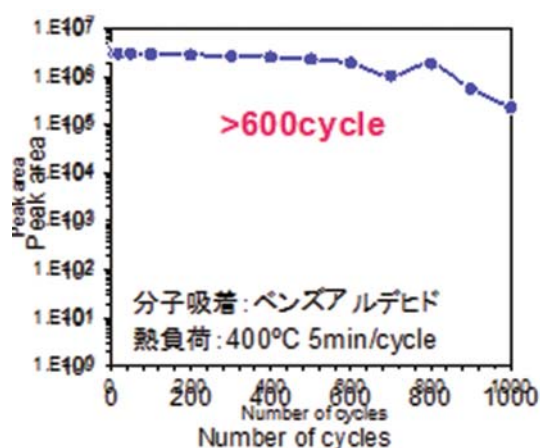


図 4

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ナールを 500 ppt 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。

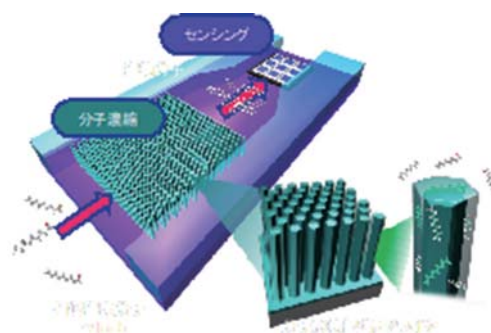


図 5

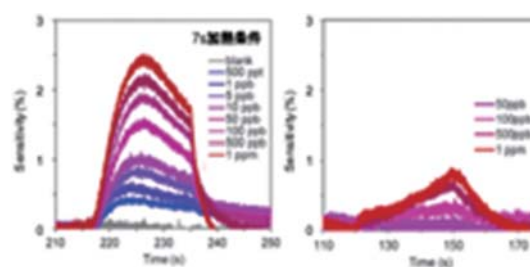


図 6

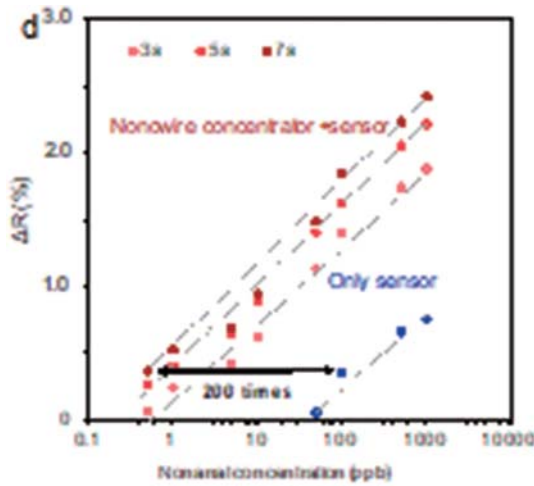


図 7

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 5 mm 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 20 msec 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。

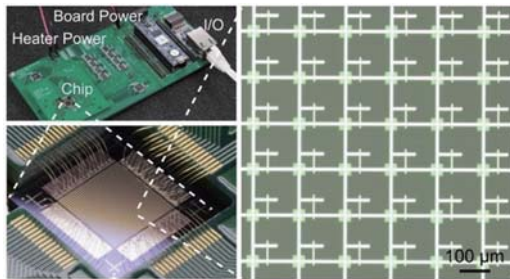


図 8

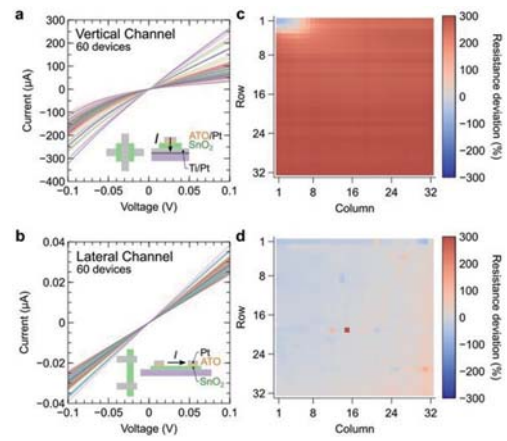


図 9

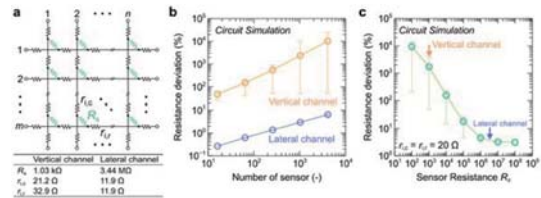


図 10

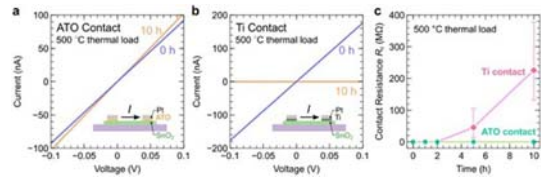


図 11

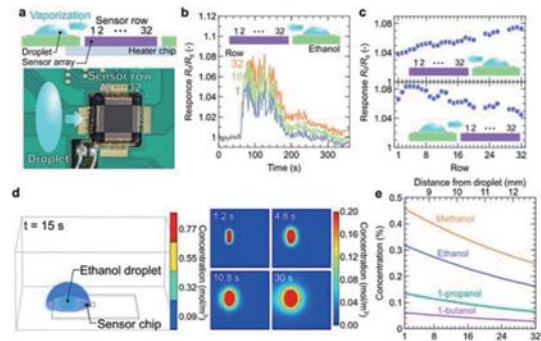


図 12

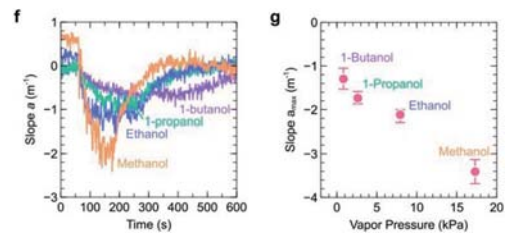


図 13

[今後の研究の方向, 課題]

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。

[成果の発表, 論文等]

1. Edge-Topological Regulation for *in Situ* Fabrication of Bridging Nanosensors J. Liu, H. Zeng, G. Zhang, W. Li, K. Nagashima, T. Takahashi, T. Hosomi, W. Tanaka, M. Kanai and T. Yanagida*

Nano Letters, **22**, 2569–2577 (2022).

Selected as Cover Art 雑誌表紙に選出

2. Water-Selective Nanostructured Dehumidifier for Molecular Sensing Space J. Liu, K. Nagashima, T. Hosomi, W. Lei, G. Zhang, T. Takahashi, X. Zhao, Y. Hanai, A. Nakao, M. Nakatani, W. Tanaka, H. Saito, M. Kanai, T. Shimada, T. Yasui, Y. Baba and T. Yanagida*

ACS Sensors, **7**, 534–544 (2022).

Selected as Cover Art 雑誌表紙に選出

3. Impact of Lateral SnO₂ Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array H. Honda, T. Takahashi, Y. Shiiki, H. Zeng, K. Nakamura, S. Nagata, T. Hosomi, W. Tanaka, G. Zhang, M. Kanai, K. Nagashima, H. Ishikuro and T. Yanagida*

ACS Sensors, **7**, 460–468 (2022).

Selected as Cover Art 雑誌表紙に選出

4. Mechanistic Approach for Long-term Stability of Polyethylene Glycol-Carbon Black Nanocomposite Sensor” W. Li, K. Nagashima, T. Hosomi, C. Wang, Y. Hanai, A. Nakao, A. Shunori, J. Liu, G. Zhang, T. Takahashi, W. Tanaka, M. Kanai and T. Yanagida*

ACS Sensors, **7**, 151–158 (2022).

Selected as Cover Art 雑誌表紙に選出

5. Impact of Surface Cu²⁺ of ZnO/(Cu_{1-x}Zn_x)O Heterostructured Nanowires on Adsorption and Chemical Transformation of Carbonyl Compounds J. Liu, K. Nagashima, Y. Nagamatsu, T. Hosomi, H. Saito, C. Wang, W. Mizukami, G. Zhang, B. Samransuksamer, T. Takahashi, M. Kanai, T. Yasui, Y. Baba and T. Yanagida*

Chemical Science, **12**, 5073–5081 (2021).

Selected as Cover Art 雑誌表紙に選出

6. Thermally Robust and Strongly Oxidizing Surface of WO₃ Hydrate Nanowires for Electrical Aldehyde Sensing with Long-Term Stability G. Zhang, T. Hosomi, W. Mizukami, J. Liu, K. Nagashima, T. Takahashi, M. Kanai, T. Yasui, Y. Aoki, Y. Baba, J. C. Ho and T. Yanagida*

Journal of Materials Chemistry A, **9**, 5815–5824 (2021).

7. Metal Oxide Nanowire Molecular Sensors and Their Promises H. Zeng, G. Zhang, K. Nagashima, T. Takahashi, T. Hosomi and T. Yanagida*

Chemosensors, **9**, 41 (2021).

Invited Review Paper 招待解説論文

8. Nanowire-Based Sensor Electronics for Chemical and Biological Applications G. Zhang, H. Zeng, J. Liu, K. Nagashima, T. Takahashi, T. Hosomi, W. Tanaka and T. Yanagida*

Analyst, **146**, 6684–6725 (2021).

Invited Review Paper 招待解説論文