ロバストな集積化酸化物分子センサの熱制御による生体分子群の識別

and the second sec		2231019				
	研究代表者	東京大学 大学院工学系研究科	准教授	百	橋綱	己

Temperature-modulated integrated oxide molecular sensors for robust chemical discrimination

[研究の目的]

近年,化学センサ技術は環境モニタリング, 医療診断,産業プロセス管理の幅広い分野で求 められており,精力的に研究開発が行われてい る。特に複雑な匂いの識別には,生体の嗅覚シ ステムを模倣したセンサ技術が注目されている。 従来の嗅覚システムを模倣したセンサシステム では,化学的な反応性の異なる材料を複数種集 積化することで複雑な混合分子群を識別してい る。しかしながら,異種材料の高密度集積化に は製造プロセスを複雑化させることや,材料の 長期安定性が課題となっている。したがって, 単一の化学的に安定な材料からなるセンサシス テムで混合分子群の識別が可能になれば,これ までと全く異なるアプローチで課題の解決が期 待できる。

本研究では、化学的に安定(ロバスト)な金 属酸化物半導体の温度を変調することで、同一 材料でも化学的反応性を変化させる、温度変調 分子センサによる分子群識別に取り組んだ。ナ ノスケールの導電チャネル(金属酸化物ナノ薄 膜)で生じるジュール熱によってセンサの温度 をマイクロメートルスケールの空間分解能で制 御する、ジュール自己加熱を利用することで素 子温度を局所的に制御した。複数のセンサを1 チップに集積化したセンサアレイチップを作製 し、複雑な混合分子群(バナナの揮発分子群お よびエッセンシャルオイルの匂い)の識別を 行った(図1)。



図1 温度変調センサアレイの概略図

[研究の内容,成果]

センサデバイスの設計

図2左に、本研究で作製した金属酸化物ナノ 薄膜センサデバイスの模式図を示す。金属酸化 物として、ガスセンサ材料として最も広く用い られている酸化錫(SnO₂)を用いた。金属酸 化物ナノ薄膜チャネルセンサデバイスは高密度 集積化に適しており、また高温でも長期間安定 に動作することが知られている。また、発生し たジュール熱をチャネル中に閉じ込めるために、 素子を合成石英基板上に作製した。合成石英は 一般的な半導体基板に比べて熱伝導率が低いた



図2 (左図)酸化物ナノ薄膜チャネル分子センサの模式図 および (右図)三次元有限要素法によるジュール自 己加熱時の素子温度の計算結果

め、基板への熱拡散が抑えられ、効率的な温度 制御が可能となる。本素子構造を基に、はじめ にジュール自己加熱動作によるセンサデバイス の温度制御特性を見積もるために三次元有限要 素法を用いた電熱特性シミュレーションを行っ た。図2右に、計算したセンサデバイスおよび その周辺の温度分布を示す。これらの計算結果 から、本素子構造・材料において発生した ジュール熱が SnO_2 ナノ薄膜チャネル内に効果 的に閉じ込められている、すなわち局所的な温 度制御が実現できていることが分かった。さら に、 SnO_2 ナノ薄膜チャネルのサイズを様々に 変更してジュール自己加熱特性を計算し、効率 的に温度制御が可能な(小さな投入電力で高い 温度まで制御が可能な)素子構造設計を行った。

ジュール自己加熱分子センサ特性

上記の計算結果に基づいて, SnO₂ナノ薄膜 チャネルデバイスを作製した。図3左に作製し た素子の光学顕微鏡写真を示す。次に,作製し たセンサデバイスの電気抵抗を測定し,外部 ヒータ加熱とジュール自己加熱をそれぞれ用い てセンサの温度を制御し,分子センシング特性 を評価した。図3右に,ジュール自己加熱動作 時における,10 ppmのNO₂に対するセンサ応 答特性を示す。同様のセンサ応答特性を外部 ヒータ温度制御下においても評価した。本素子 ではジュール自己加熱によって制御可能な温度 範囲は約100℃であった。そのため,ジュール 自己加熱による分子測定実験においては,セン



図3 (左図) 作製した SnO₂ ナノ薄膜センサデバイスの光 学顕微鏡写真(右図) ジュール自己加熱動作におけ る NO₂センシング特性

サデバイスの制御温度を NO2検知に適した範 囲に設定するために、外部ヒータを用いてチッ プ全体の温度を100℃にした。外部ヒータ加熱 およびジュール自己加熱の両方の動作において. NO2への曝露によりセンサ抵抗が増加すること が分かった。これはn型二元酸化物半導体の 広く知られたセンサ応答, すなわち SnO2表面 とNO₂との間の酸化還元反応によりSnO₂表面 が酸化され、SnO₂のキャリア濃度が減少した 結果として抵抗が上昇する特性と一致している。 SnO₂センサを用いた NO₂検出では一般に高温 において酸化還元反応が促進されるためにセン サ応答が増加する。本研究で得られた結果にお いても外部ヒータ加熱およびジュール自己加熱 の両動作においてセンサ温度の増加に伴いセン サ応答が増加していることから, ジュール自己 加熱よってセンサ温度が効果的に制御されてい ることが確認できた。ジュール自己加熱動作に おけるセンサ温度を三次元有限要素法シミュ レーションから決定し、センサ温度とセンサ応 答の関係を外部ヒータおよびジュール自己加熱 動作でそれぞれ比較した。両者のセンサ応答と センサ温度の関係が良く一致していることから. 三次元有限要素法シミュレーションによる温度 推定が妥当であることが確認された。以上から, SnO₂ナノ薄膜チャネルデバイスの電気特性・ 熱特性設計によって、ジュール自己加熱による 温度変調分子センシングを実証した。

集積化センサアレイチップの作製と分子群識別

上記の設計に基づき,ジュール自己加熱セン サデバイスを1チップ上に集積化した,センサ アレイチップを作製した。同時に,16個のセ ンサを個別に制御できるアナログフロントエン ド回路基板が開発した(図4)。本センサアレ イチップを用いて,各センサの温度を個別に制 御することにより,揮発性有機化合物(VOCs) の混合分子群の識別を試みた。本研究でははじ めにバナナの熟成中に放出されるガス分子群 (バナナガス)をジュール自己加熱センサアレ



図4 開発した集積化センサアレイチップとアナログ フロントエンド回路ボード

イチップによって測定し,得られたデータを元 に熟成度を推定した。バナナは収穫後に熟成が 進む,追熟が生じる青果物である。果物や野菜 の成熟度を匂いに基づいて非破壊でモニタリン グできれば,フードロスおよび管理コストの削 減に繋がる可能性がある。

未熟の緑色のバナナの房を室温(20~25℃) で8日間保持し、その間にジュール自己加熱セ ンサアレイシステムを用いて放出されるバナナ ガスを計測した。バナナガスの計測と同時に、 バナナの糖度・酸度・硬度を測定する破壊試験 も実施した。バナナの追熟過程において、一般 に糖度は上昇し、酸度と高度は減少する。本研 究においても同様の傾向が得られた。本研究で は、追熟度の推定指標として糖度と酸度の比と して計算される糖酸比を用いた。糖酸度比は果 実の熟度と味の品質の指標として一般的に使用 される。バナナにおいては未熟な状態から完熟 するまで糖酸度比は一貫して増加する(図5 上)。

次に,ジュール自己加熱センサアレイチップ によって6日間に渡る追熟中のバナナガスを計 測し,センサデータを元に追熟期間中の糖酸度 比の推定を行った。図5中および図5下に,追 熟1日目(未熟)および6日目(完熟)のバナ



図5 (上図) 追熱中のバナナの糖酸度比の変化(中図)追 熱1日目のバナナガスのジュール自己加熱センサア レイチップによる計測結果(下図)追熟6日目のバ ナナガスのジュール自己加熱センサアレイチップに よる計測結果

ナガスに対するジュール自己加熱センサアレイ のセンサ応答を示す。チップ全体の温度を 200℃に設定し、各センサの投入電力(センサ 温度と相関)を7段階に制御することで7つの 異なるセンサ温度でバナナガスの計測を行った。 追熟過程の全期間を通じて、バナナガスに曝露 されるとセンサ抵抗が減少し、それによってセ ンサ応答が増加した。このセンサ抵抗の減少は、 バナナガスに含まれるアルコールやエステルに よる SnO₂表面の還元に起因する。投入電力が 高い領域(センサ温度が高い領域)ではセンサ 応答が高くなる傾向が見られた。これは高温下



での SnO₂表面上の酸化還元反応が促進される ためであると考えられる。

次に、これらのセンサデータに基づいて糖酸 比を推定する回帰モデルを構築した。このモデ ルにおいては、センサ応答,センサ応答時間、 およびセンサ回復時間を特徴量として使用し、 リッジ回帰を用いて推定を行った。図6に糖酸 比推定の結果を示す。ジュール自己加熱センサ アレイで7段階のセンサ温度でバナナガスを計 測することにより、追熱過程の全域にわたって 推定が行われたことが確認された。以上から、 SnO₂ナノ薄膜チャネルのジュール自己加熱セ ンサアレイによってバナナの熟成段階に応じて バナナガスを識別し、糖酸度比を推定できるこ とが示された。

ジュール自己加熱センサアレイの多様なにお い識別における汎用性を検証するため、SnO₂ ナノ薄膜チャネルセンサアレイチップを用いて エッセンシャルオイルの匂い分類実験を行った。 この分類実験では、ペパーミント、ヒノキ、グ レープフルーツ、ゼラニウムの4種類のエッセ ンシャルオイルの蒸気にセンサアレイチップを 曝露させ、センサ抵抗の変化を計測した。本実 験では各センサの温度を5つの異なる温度に設 定し、チップ全体の温度を220℃とした。全て のエッセンシャルオイルの蒸気に対してセンサ 抵抗は減少した。これは各エッセンシャルオイ ルの成分分子群によってSnO₂表面が還元され ていることを示している。図7上に示すセンサ 応答の温度依存性が各エッセンシャルオイルに



図7 (上図)各種エッセンシャルオイルの蒸気に対す るジュール自己加熱センサアレイのセンサ応答 (下図)4種のエッセンシャルオイルの分類結果

よって大きく異なっていることは、本センサア レイでエッセンシャルオイルの特徴をとらえら れていることを示唆している。そこで、これら のセンサデータに基づいてセンサ応答、センサ 応答時間、センサ回復時間を特徴量とした分類 を行った。分類モデルとして線形サポートベク タ分類器 (SVC)を使用した。分類結果を図7 下に混同行列として示す。4種のエッセンシャ ルオイルをきわめて高い精度(分類精度0.98) で分類することに成功した。以上の結果は、 ジュール自己加熱センサアレイが様々な対象分 子群において有用であることを示している。今 後、本センサアレイを生体分子群の識別に展開 していく。

[成果の発表, 論文など]

......

- Y. Shiiki, S. Nagata, T. Takahashi, T. Yanagida, and H. Ishikuro, "Compact model of a metal oxide molecule sensor for self-heating control," Solid-State Electron., vol. 204, p. 108641, 2023. doi: 10. 1016/j.sse.2023.108641
- S. Nagata, T. Takahashi, H. Honda, M. Date, Y. Shiiki, W. Tanaka, T. Hosomi, K. Nagashima, H.

Ishikuro, and T. Yanagida, "Spatiotemporal thermal management of homogeneous oxide sensor array for discrimination of biomarkers in mixed molecules," International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), D-3-02, Chiba, Japan / Online, 2022/9/27.