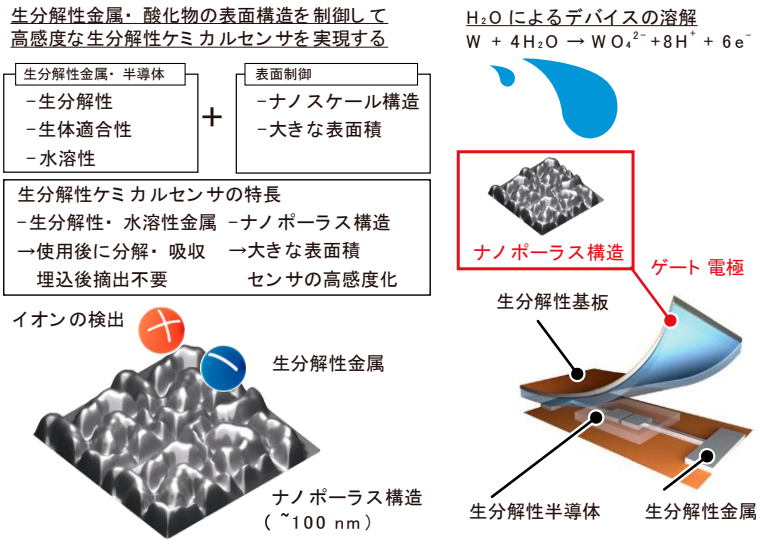
214　ナノポーラス構造をもつ生分解性ケミカルセンサの開発	山田　駿介

【目的】少子高齢化が急速に進展している現状を考慮すると、高齢者が健康的な暮らしを営み、社会に参画することは、健康の観点からだけでなく、労働力の観点からも重要である。地方など過疎化が進んだ地域では、医師の診断や処方を受ける機会が少なく、診療サービスの低下による、疾病の早期発見はできなかった。そのため、体内埋め込みデバイスによるデータ収集と AI 技術によるきめ細やかな見守りや遠隔診療が、医師の診断に変わる新規の治療方法として注目を集めている。しかしながら、従来の埋め込みセンサは、摘出する必要があるなど、体への負荷やコストの面で実用化には至っていない。近年、生体中に含まれる微量金属を用いた、吸収・分解するデバイスが報告されている。一方、化学物質を検出するケミカルセンサは電極の表面積がセンシング感度を決定するため、カーボンを使用することが多いが、生分解性がなく、吸収・分解するケミカルセンサは実現できていない。本研究の目的は、大きな表面積と生分解性をもつ電極を作製して、使用後に吸収・分解されるケミカルセンサを開発することである。本研究では、生分解性と水溶性を示す金属・半導体・電解質を用いて、使用後に体内に吸収されるセンサを実現できると考えた。本研究の核となる大きな表面積をもつ電極に関しては、カーボンやポリマーを使用するのではなく、ナノ多孔質金属および、その酸化物を使用することで、生分解性と大きな表面積を確保する。

【方法】スパッタリングにより合金 CuMg を成膜して、塩酸 1 mM に浸すことでナノポーラス構造を作製した。作製したナノポーラス構造の形状・組成を電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分光法を用いて観察した。ケミカルセンシングを行う MOSFET に関しては、半導体 ZnO を用いて作製した。スパッタとフォトリソグラフィーにより電極、半導体をパターニングし、ゲート絶縁層にはイオンゲルを使用した。上記ナノポーラス電極を MOSFET のゲート電極に使用したデバイス作製を行った。

【結果】上記方法で大きさ 20〜50 nm のポアが得られ、Mg が溶解していることから、銅のナノポーラス構造が得られたことを確認した。また、ZnO を用いた MOSFE も良好な電気特性を示し、しきい値電圧が 5.2 V であることが判明した。ナノポーラス電極を MOSFET のゲート電極に応用するさいに、ZnO が塩酸によりダメージを受けることが判明しており、作製プロセスの見直しをした。

本研究の概念図



214. ナノポーラス構造をもつ生分解性ケミカルセンサの開発

山田　駿介

東北大学 大学院工学研究科 ロボティクス専攻

Key words：ナノマテリアル，ケミカルセンサ，半導体

緒　言

少子高齢化が急速に進展している現状を考慮すると、高齢者が健康的な暮らしを営み、社会に参画することは、健康の観点からだけでなく、労働力の観点からも重要である。地方など過疎化が進んだ地域では、医師の診断や処方を受ける機会が少なく、診療サービスの低下による、疾病の早期発見はできなかった。そのため、体内埋め込みデバイスによるデータ収集と AI 技術によるきめ細やかな見守りや遠隔診療が、医師の診断に変わる新規の治療方法として注目を集めている。しかしながら、従来の埋め込みセンサは、摘出する必要があるなど、体への負荷やコストの面で実用化には至っていない。近年、生体中に含まれる微量金属を用いた、吸収・分解するデバイスが報告されている［1〜3］。一方、化学物質を検出するケミカルセンサは電極の表面積がセンシング感度を決定するため、カーボンを使用することが多いが、生分解性がなく、吸収・分解するケミカルセンサは実現できていない。本研究の目的は、大きな表面積と生分解性をもつ電極を作製して、使用後に吸収・分解されるケミカルセンサを開発することである。

本研究では、図 1 に示すように、生分解性と水溶性を示す金属・半導体・電解質を用いて、使用後に体内に吸収されるセンサを実現できるはずだと考えた。本研究の核となる大きな表面積をもつ電極に関しては、カーボンやポリマーを使用するのではなく、ナノ多孔質金属および、その酸化物を使用することで、生分解性と大きな表面積を確保することを提案する。耐酸性・耐アルカリ性の異なる二種類の金属からなる合金のうち、片方の金属を溶かすことで、生分解性をもつ金属にナノ多孔質構造を作製でき、非常に大きな表面積を実現できる。そのため、本構造をケミカルセンサの電極に導入することで、大きな表面積によるセンサの高感度化と生分解性を実現できる。さらに、その表面を酵素や酸化物で修飾することで、多種多様なイオン・化合物を検出することができる。

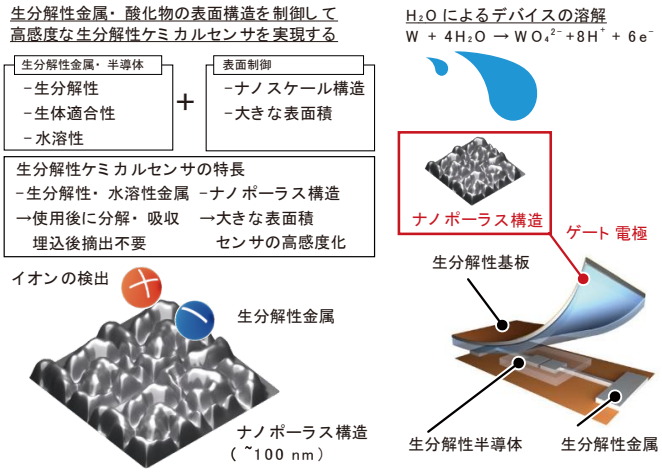


図 1.　本研究の取り組み概念図
ナノポーラス構造をゲート電極にもつ MOSFET を作製してケミカルセンサに利用することで高感度化を実現する。さらに、生分解性金属、半導体を用いることで、使用後に体内に吸収されるデバイスを実現する。

方　法

1. ナノ多孔質金属の作製

生分解性金属として Cu に注目しており、耐酸性・耐アルカリ性の観点から、Mg 合金を候補に考えた。合金の作製は、スパッタリングで Cu と Mg ターゲットを同時に成膜することで合金を作製した。作製した合金を塩酸 1 mM に浸し、Mg を除去することで、Cu のナノポーラス構造を作製した。作製したナノポーラス構造は電子顕微鏡による観察と X 線分光法を用いて評価した。

2. 酸化物半導体とナノ多孔質電極の融合

半導体材料としては、酸化亜鉛やシリコンを使用することを検討した。MOSFET 構造は、スパッタリングとフォトリソグラフィー用いて作製した。ゲート絶縁層にはゲル電解質（イオンゲル）をもちいた。ポリマー（PVA）0.5 g を 2 g の水と混合したあと、100℃に加熱して、完全に溶解した。その後イオン液体（EMIM）（TFSI）2 g を混合して、ガラス板上に塗布、乾燥することでイオンゲルを作製した。作製したイオンゲルを ZnO 上にラミネートして MOSFET を作製した。作製した MOSFET のドレイン電圧（V_{ds}）－ドレイン電流（I_{ds}）特性、ゲート電圧（V_{gs}）－ドレイン電流（I_{ds}）特性を半導体パラメータ・アナライザーを用いて測定して、しきい値電圧を計算した。

3. ケミカルセンサへの作製と評価

上記ナノポーラス構造をゲート電極に作製して、ケミカルセンサの作製に取り組んだ。

結果および考察

1.　ナノ多孔質金属の作製と評価

銅-マグネシウムスパッタリングターゲット（CuMg）を準備して、合金の成膜をした。電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型 X 線分光法（EDX）を用いて、合金表面の形状と材料組成を観察したところ、組成 Cu : Mg＝2 : 1 で均一に成膜できていることが判明した。この合金を 1 mM の塩酸に浸したところ Mg が溶解して、図 2 に示すようにナノポーラス構造が得られた。このナノポーラス構造の組成を EDX で測定したところ、Mg 由来のピークが消失しており、Mg を合金から除去することに成功した。

2.　半導体 ZnO を用いた MOSFET の作製と評価

スパッタリングにより成膜した ZnO 膜を用いて半導体を作製して、その電気特性を評価した。身体との親和性・柔軟性の観点から、ゲート絶縁層にはイオン液体[EMIM][TFSI]を、ポリマーPVA でゲル化したイオンゲルを用いた。図 3 に示すように良好な V_{ds}-I_{ds} 特性が得られた。また、V_{gs}-I_{ds} 特性から、しきい値電圧 V_{th} を計算したところ、V_{th}＝5.2 V が得られた。イオン液体に印加できる最大電圧は電位窓と呼ばれ、イオン液体（EMIM）（TFSI）は約 5 V 程度であり、V_{th} の低減が必要であることが判明した。V_{th} の低減には膜質の向上が重要であり、スパッタリング後のアニーリング工程を改善することで実現できると考えている。

3. 酸化物半導体とナノ多孔質電極の融合

上記ナノポーラス構造を MOSFET のゲート電極に作製することに挑戦した。はじめに、フォトリソグラフィーを用いて半導体、電極を作製した。次にネガティブレジストを用いたリフトオフプロセスを用いて合金をパターニングし、塩酸 1 mM にひたしてナノポーラス構造を作製した。ナノポーラス構造は作製できたが、希薄な塩酸 1 mM においても ZnO が溶解してダメージを受けることが判明した。現在作製プロセスを改善して、塩酸が ZnO を溶解しない方法を検討している。具体的には、ナノポーラス構造を作製するさいに、レジストを塗布してパターニングすることで ZnO を保護する方法を確立している最中である。

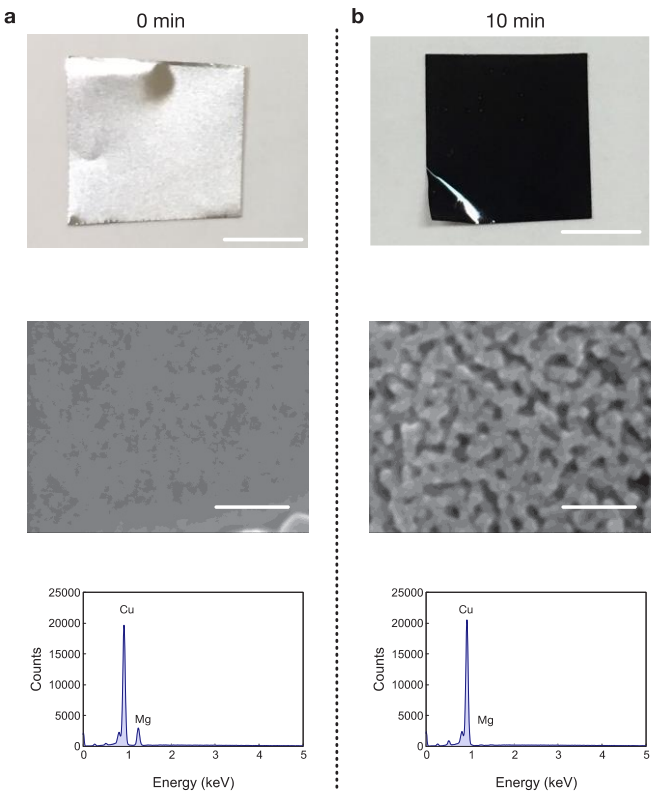


図 2.　ナノポーラス構造の作製と評価

a)　CuMg 合金の光学写真（スケールバー：10 mm）、SEM 写真（スケールバー：100 nm）、EDX スペクトル。

b)　塩酸処理によるナノポーラス構造の作製。ナノポーラス Cu の光学写真（スケールバー：10 mm）、SEM 写真（スケールバー：100 nm）、EDX スペクトル。塩酸により Mg のスペクトルが消失して、Cu のナノポーラス構造が得られた。

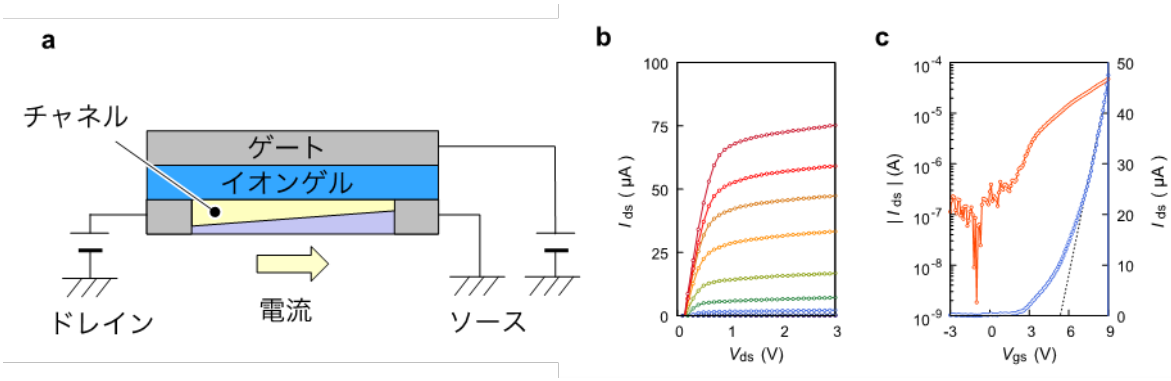


図 3.　半導体 ZnO を用いた MOSFE の作製と評価

a)　MOSFET の模式図。

b)　V_{ds}-I_{ds} 特性。

c)　V_{gs}-I_{ds} 特性。

しきい値電圧が 5.2 V であることが判明した。

共同研究者・謝辞

本研究は、東北大学マイクロ・ナノマシニング研究教育センター、マイクロシステム融合研究開発センターの研究設備を使用して実施した。ここに感謝申し上げる。

文　献

1） Hwang SW, Tao H, Kim DH, Cheng H, Song JK, Rill E, Brenckle MA, Panilaitis B, Won SM, Kim YS, Song YM, Yu KJ, Ameen A, Li R, Su Y, Yang M, Kaplan DL, Zakin MR, Slepian MJ, Huang Y, Omenetto FG, Rogers JA. A Physically Transient Form of Silicon Electronics. Science. 2012;337(6102):1640-4. doi: 10.1126/science.1226325. PubMed PMID: 23019646.

2） Boutry CM, Kaizawa Y, Schroeder BC, Chortos A, Legrand A, Wang Z, Chang J, Fox P, Bao Z. A stretchable and biodegradable strain and pressure sensor for orthopaedic application. Nature Electronics. 2018;1(5):314-21. doi: 10.1038/s41928-018-0071-7.

3） Yang Q, Wei T, Yin RT, Wu M, Xu Y, Koo J, Choi YS, Xie Z, Chen SW, Kandela I, Yao S, Deng Y, Avila R, Liu TL, Bai W, Yang Y, Han M, Zhang Q, Haney CR, Benjamin Lee K, Aras K, Wang T, Seo MH, Luan H, Lee SM, Brikha A, Ghoreishi-Haack N, Tran L, Stepien I, Aird F, Waters EA, Yu X, Banks A, Trachiotis GD, Torkelson JM, Huang Y, Kozorovitskiy Y, Efimov IR, Rogers JA. Photocurable bioresorbable adhesives as functional interfaces between flexible bioelectronic devices and soft biological tissues. Nat Mater. 2021;20(11):1559-70. Epub 2021/07/31. doi: 10.1038/s41563-021-01051-x. PubMed PMID: 34326506; PubMed Central PMID: 34326506.