

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13813

研究課題名(和文)高感度縦型ナノトランジスタの開発と環境バイオセンサ応用

研究課題名(英文)Development of High Sensitivity Vertical Organic Nano-Transistors for Environmental and Bio-Sensor Applications

研究代表者

工藤 一浩(KUDO, Kazuhiro)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10195456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン基板の異方性エッチング法により、良好なテーパ状微細流路を形成できることを確認した。特に2段階陽極酸化法を採用することで、再現性よく規則性の高いナノポーラスアルミナ構造が作製可能となった。また、モデル分子を用いた電位変化測定において、アミノ基が2個と3個の分子を含む試料溶液を用いて比較実験した結果、約20 mVの電圧差が生じることを確認し、分子種を識別する電位測定法を確立した。さらに、ポーラスアルミナの孔に有機半導体を注入した縦型ナノトランジスタを作製し、基本的なナノトランジスタの動作を確認した。

研究成果の概要(英文)：Excellent tapered microfluidic structure can be fabricated using anisotropic etching of Si substrate. In particular, using a two-step anodizing oxidation process, nano-porous alumina was obtained with good reproducibility. The potential detection using model molecules was established and 20 mV difference was observed in molecules with two and three amino acids. Furthermore, nano-transistors were fabricated injecting organic semiconductors in nano-porous alumina and basic transistor operation was confirmed.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：バイオセンサ 分子流路 ナノポーラス 縦型ナノトランジスタ DNA 環境センサ

1. 研究開始当初の背景

バイオセンサ研究において、すでに生体分子の特異的反応の検出に光学、質量変化、酸化・還元電流測定などが用いられているが、絶縁ゲート電界効果トランジスタ (IGFET) はゲート絶縁膜表面における生体分子の吸着または化学的反応による微小な電荷密度変化を FET により測定する手法である。しかし、測定時間、感度の観点から、実用面での課題となっている。また近年、D. Branton¹⁾ や河合ら²⁾ はナノスケールの細穴を通過するデオキシリボ核酸 (DNA) の電氣的塩基配列決定法に関する報告をしているが、これらの報告は原理検証に止まり、実用的な分子認識の確立までには至っていない。

申請者は陽極酸化法で作製した微細穴構造 (孔径 5 - 450 nm、セル周期 10 - 500 nm) を有するポラスアルミナに有機半導体材料を導入した高感度縦型ナノトランジスタの基礎的実験を進めている。

2. 研究の目的

近年、ヒトゲノムの全塩基配列の解読が完了し、製薬、医学、臨床検査などへの応用を目指したバイオセンサの研究が注目されている。本研究では、モデル分子を用いた微細多孔質流路による電位検出メカニズムの検証とナノトランジスタ (電気信号検出) による DNA 塩基配列検出システムの実現可能性を探索することを目的とし、モデル分子・電極間の電位変化を感度良く検出できる新型バイオセンサシステムの実現に向けた基礎研究を行う。特に申請者が開発した高感度縦型ナノトランジスタをバイオトランジスタに適用し、DNA のみならず、薬害問題、さらには環境問題で重要となる種々化学物質センサなど新しい分野での応用可能性を探索する。

3. 研究の方法

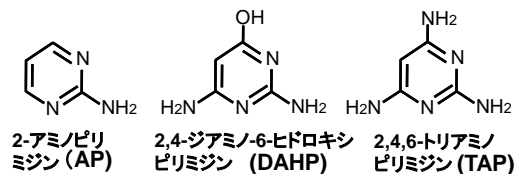
(1) 研究は段階的に行い、第一段階として「微細多孔質を利用する分子流路の実現性の立証」を行う。初年度にて陽極酸化条件を詳細に調べ、シリコン基板に形成するアルミナ微細多孔質の制御性を確立する。引き続き、モデル分子、合成 DNA の選定を行い、微細流路での分子通過実験を行う。
 (2) 第二段階では「塩基配列決定用センサの立証」については、研究項目を縦型ナノトランジスタ構造の作製に絞る素子作製を行う。
 (3) 最終段階の「バイオトランジスタ用途の立証」では、実際にモデル分子を用いて、縦型ナノトランジスタによる微小電荷量の検出実験を進める。

4. 研究成果

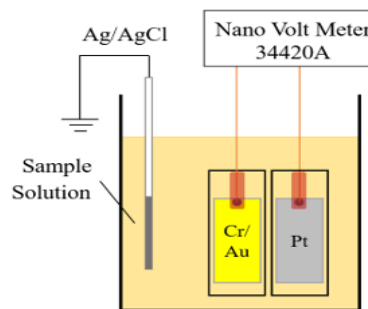
(1) モデル分子による電位変化検出

本研究では特定の物質に限った検出ではなく幅広い化学物質の検出が可能になる汎用の電気化学的環境・バイオセンサの実現を

目指している。特に様々な官能基との相互作用が報告されている白金 (Pt) を用いて、その中でも後述する DNA に類似するアミノ基に着目し、表面での電気化学的相互作用に起因する電位変化によるセンシングの可能性について調べた。図 1 に使用したモデル分子と電位測定系を示す。



(a) 使用したモデル分子



(b) 電位測定系

図 1 使用したモデル分子と電位測定系

アミノ基の窒素原子がもつ非共有電子対は電子供与基として働き、電気陰性度の違いにより、窒素が δ^- に、白金が δ^+ に帯電する。図 2 に示すアミノ基の数の違いによる電位変化測定において、アミノ基が 2 個と 3 個の試料を比較すると、安定した電位では約 20 mV の差が生じ、分子モデル分子種ごとに電位が異なることが分かった。

一方、電極面積を 10×20 mm の面積 S から $1/4$, $1/8$, $1/100$ S とした場合の電位変化測定では、電極面積を小さくした外挿点で 20 - 40 mV の電位変化が生じることが分かった。

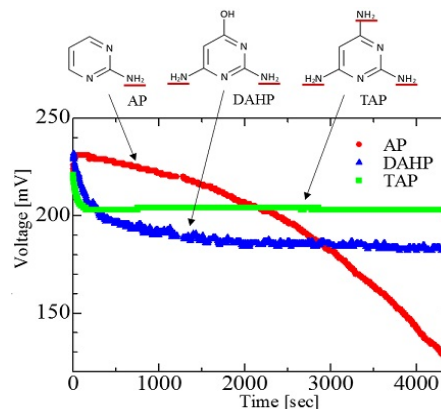


図 2 モデル分子による電位変化

電極を電解液 (KCl 溶液) に浸漬した際、一般的に電極と溶液界面には電荷二重層キャ

パシタ C と電荷移動抵抗 R の RC 並列回路があり、電解液の溶液抵抗を介して直列に接続されている。DNA センサとしての応用を考えると、単一塩基の電荷量は 1×10^{-11} C よりも小さいため、検出用ナノトランジスタの浮遊容量を十分小さくすることが重要であることが判明した。

(2) ナノトランジスタ構造と動作原理

本研究では、微細孔ポーラスアルミナを用いた縦型ナノトランジスタによる DNA 塩基配列解析法を提案した。図 3 に縦型有機ナノトランジスタを用いた DNA センサの素子構造を示す。この DNA センサは、ポーラスアルミナの微細孔に DNA を通過させ、DNA の各塩基に対応する微小な信号変化の違いを近傍に設置したナノトランジスタにより増幅させる。これにより、未知の DNA 塩基配列を短時間かつ高感度で検出し、解析することが可能となる。

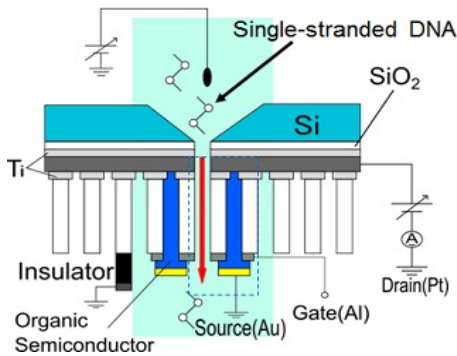


図 3 縦型ナノトランジスタを用いた DNA センサ

図 4 に有機ナノトランジスタのゲート電極とソース電極間における平行平板コンデンサと有機電荷の概要図を示す。DNA 塩基の電荷によりゲート電極に誘導される電荷変化を Δq とし、ソース - ゲート間の静電容量を C とするとゲート電位の変化分 ΔV は、 $\Delta V = \Delta q / C$ で表される。有機半導体の比誘電率 ($\epsilon_s = 3.6$)、1 本鎖 DNA が通過できる大きさとして $r = 1$ nm、 $r' = 5$ nm、 $d = 38.4$ nm とすると、静電容量 C は 6.25×10^{-20} F となる。DNA の各塩基が有する電荷量の差が素電荷の 20% と仮定すると、 $\Delta V = 0.26$ V となり、ナノトランジスタで塩基検出が十分可能となる。

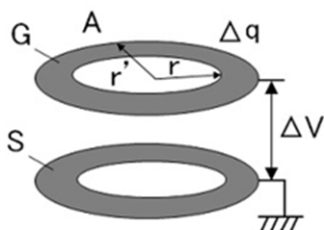


図 4 ゲート-ソース電極間容量と誘起電荷

(3) 微細流路の作製

Si の異方性エッチングを利用して微細テーパー構造を作製した。ポーラスアルミナは、二段階陽極酸化法を用いて作製した。まず、Si 基板に Ti/Pt/Ti/Al 層を成膜し、陽極酸化法を用いてポーラスアルミナを作製した。陽極酸化条件により、5-150 nm の孔径が形成可能である。図 5 (a),(b) に異方性エッチング後のテーパー構造とポーラスアルミナを電子顕微鏡で観察した結果を示す。

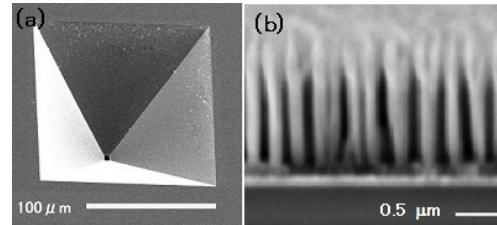


図 5 (a) 異方性エッチング後の Si 微細孔と (b) ポーラスアルミナの電子顕微鏡像

(4) ナノ静電誘導トランジスタの作製

ポーラスアルミナを利用した縦型ナノトランジスタの作製は、まずポーラスアルミナを作製した後、ゲート電極として真空蒸着法により Al を成膜した。次に、有機トランジスタとしての動作が確認されている有機半導体高分子 (P3HT: (poly-(3-hexylthiophene-2,5-diyl))) を減圧注入法でポーラスアルミナ孔内に注入した。最後に、ソース電極として真空蒸着法により Au を成膜した。

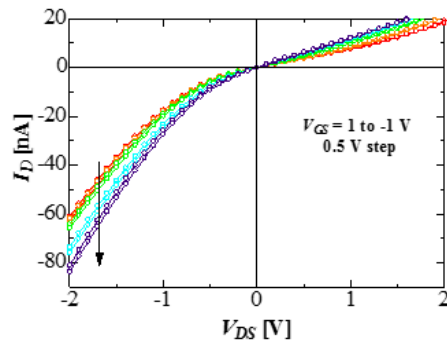


図 6 ポーラスアルミナを用いた縦型ナノトランジスタの出力特性

図 6 の出力特性から $V_{DS} = -3$ V の点に着目すると、 $V_{GS} = -0.2 - 0.8$ V に変化させた時、ドレイン電流 I_D が 20 nA 程度変調した。大きな変調が見られなかった原因として、素子構造で P3HT と Al のショットキー障壁が存在しない部分があり、そこに流れる電流が支配的になったことが考えられるため、素子構造、使用材料を再検討していく必要がある。

(5) まとめ

環境センサおよびバイオセンサ開発に向けて、Si 異方性エッチングによるテーパー状

構造と二段階陽極酸化法によるポーラスアルミナを作製した。また、ナノトランジスタを作製し、トランジスタ動作を確認することができた。今後は、微細流路を用いた DNA や合成抗原等のモデル分子の通過実験、及び、素子構造の再検討や使用する有機半導体層・電極の選定を行っていく必要がある。

<引用文献>

- 1) D. Branton et al., Nature Biotech., 26, 1146 (2008).
- 2) M. Tsutsui et al., Nature Nanotech., 5, 286 (2010).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 工藤一浩、遠田康平、俵 拓朗、山内 博、岡田悠悟、酒井正俊、環境・バイオセンサに向けた微細流路作製と有機ナノトランジスタによる電位検出、電子情報通信学会 技術報告, vol. 117, no. 8, pp. 9-14 (2017), Print edition: ISSN 0913-5685、査読無
- ② 遠田康平、山内 博、酒井正俊、工藤一浩、バイオセンサ応用に向けた微細流路と有機ナノトランジスタの作製、電子情報通信学会 技術報告, vol. 116, no. 281, pp. 33-37 (2016), Print edition: ISSN 0913-5685、査読無
- ③ 遠田康平、角田充俊、山内 博、酒井正俊、工藤一浩、縦型有機ナノトランジスタを用いたバイオセンサに向けた微細流路の作製、電気学会誘電・絶縁材料研究会資料 DEI-16-009, pp.39-42 (2016)、査読無

[学会発表] (計 10 件)

- ① 工藤一浩、遠田康平、俵 拓朗、山内 博、岡田悠悟、酒井正俊、環境・バイオセンサに向けた微細流路作製と有機ナノトランジスタによる電位検出、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会、2017年4月20日、龍郷研修センター (鹿児島)
- ② 工藤一浩、有機半導体デバイスとバイオセンサ応用、第 18 回分子キラリティ研究センターミーティング、2016年12月8日、千葉大学 (千葉)
- ③ 遠田康平、山内 博、酒井正俊、工藤一浩、バイオセンサ応用に向けた微細流路と有機ナノトランジスタの作製、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会、2016年10月28日、機械振興会館 (東京)
- ④ K. Enda, H. Yamauchi, M. Sakai and K. Kudo, Fabrication of Organic Nano-transistor in Microfluidic Structure for Biosensor Application, 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, October 17, 2016, Waseda Univ. (Tokyo, Japan)
- ⑤ 工藤一浩、フレキシブル有機エレクトロ

ニクスの現状と課題、2016 年電子情報通信ソサイエティ大会、2016年9月21日、北海道大学 (札幌) (特別講演)

⑥ 工藤一浩、有機エレクトロニクスの進展と将来展望、第 77 回応用物理学会学術講演会、2016年9月14日、朱鷺メッセ (新潟) (招待講演)

⑦ S. Kobayashi, N. Ohashi, J. Ueno, M. Sugiyama, K. Kudo, Y. Watanabe, Structural Analysis of Gate Electrodes in the Vertical Organic Transistor, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics September 6, 2016, (Fukuoka Convention Center, Fukuoka, Japan)

⑧ K. Enda, H. Yamauchi, M. Sakai and K. Kudo, Fabrication of Nano-Pore Flow Structure and Nano-Transistor for Biosensor Application, 9th International Symposium on Organic Molecular Electronics, May 19, 2016 (Niigata Univ., Niigata, Japan)

⑨ 遠田康平、角田充俊、山内 博、酒井正俊、工藤一浩、縦型ナノトランジスタを用いたバイオセンサに向けた微細流路の作製、第 63 回 応用物理学会春期学術講演会、2016年3月19日、東京工業大学 (東京)

⑩ 遠田康平、角田充俊、山内 博、酒井正俊、工藤一浩、縦型有機ナノトランジスタを用いたバイオセンサに向けた微細流路の作製、電気学会 誘電・絶縁材料研究会、2016年1月21日、東京工業大学 (東京)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホ ー ム ペ ー ジ :
http://www.te.chiba-u.jp/~electronic_device/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

工藤 一浩 (KUDO Kazuhiro)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10195456

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

酒井 正俊 (SAKAI Masatoshi)
千葉大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60332219

(4) 研究協力者

山内 博 (YAMAUCHI Hiroshi)
千葉大学・工学部・技術職員
研究者番号：60332219