

令和元年6月12日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14489

研究課題名(和文) 分子認識能を有するポリチオフェンを活用した有機トランジスタ型化学センサの創製

研究課題名(英文) Development of an Organic Transistor-Based Chemical Sensor Using a Molecular Recognizable Polythiophene Material

研究代表者

南木 創 (Minamiki, Tsukuru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・研究員

研究者番号：40793980

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高分子半導体を用いた有機トランジスタは、機械的柔軟性に優れ、塗布法による簡便な作製が可能な電子デバイスであることから、化学センサのプラットフォームとして魅力的である。本研究では、側鎖に分子認識部位が導入された高分子半導体(=ポリチオフェン)をトランジスタの活性層に適用することで、標的種の捕捉を電気的に読み出すことができる化学センサデバイスの開発に取り組んだ。カルボキシ基修飾型ポリチオフェンを用いた電解質ゲート型トランジスタを作製し、生体アミン類の滴定実験を試みたところ、当該ポリチオフェンの分子認識能を反映した電気的応答が観察され、有機トランジスタ型化学センサの構築に向けた指針を得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子半導体を用いた従来のトランジスタデバイスに関する研究は、有機ELと組み合わせた次世代ディスプレイ開発に注力されてきたが、それだけでは高分子半導体材料のポテンシャルを十分に引き出せてはいなかった。本研究を通じ、有機トランジスタ構造に基づく化学センサデバイスが実現可能であることが示され、高分子半導体(=ポリチオフェン)の新たな魅力を見出すことができた。本研究で得られた知見は、今後のトランジスタ型化学センサ開発のみならず、分子認識化学や高分子化学、表面科学、有機デバイス工学の多岐に渡る関連研究分野の発展に大きく寄与し得るものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：Polymer thin-film transistors (TFTs) are among the most fascinating electronic devices because of their attractive properties, such as mechanical flexibility and easy solution-processability. However, the development of electrical sensor devices on the basis of molecular-recognizable polythiophenes for chemical sensing is still in its early stage although many optical chemosensors have been reported. With that in mind, we have designed and fabricated an electrolyte-gated TFT based on a carboxy-attached polythiophene material for chemical sensing applications. As a result, the fabricated polymer device was used to successfully detect biogenic amines in water.

研究分野：高分子エレクトロニクス

キーワード：機能性高分子 ポリチオフェン 分子認識 高分子トランジスタ 電解質ゲート

### 1. 研究開始当初の背景

1977年に白川らがポリアセチレンの半導電特性を報告してから今日に至るまで、共役高分子のデバイス応用研究(トランジスタ, 有機薄膜太陽電池, 発光ダイオードなど)が国内外で盛んに行われている。有機デバイスは、従来の無機デバイスでは実現困難な性質をもつ。例えばその特色として、柔軟な構造, 印刷法による大面積・低コスト製造, 低環境負荷・簡便な製作工程といったものが挙げられる (H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications*, Wiley 2006)。なかでも、これまで有機トランジスタ (OTFT) に関する研究は、有機 EL と組み合わせた次世代ディスプレイ開発へと主に展開してきたが、上記特色をディスプレイ開発にのみ適用するのでは、その魅力・材料としてのポテンシャルを十分に引き出せてはいない。すなわち、化学・生体関連物質検出機構を有機トランジスタに組み込むことにより、その柔軟性・薄型構造を活かして身体や様々な場所に貼り付けることが可能なセンサデバイスが開発できると考えられる。しかし、有機トランジスタを用いた化学センサ開発は萌芽段階であり、先行研究例は非常に少ない。数少ない例として、国外でこれまでに、生体関連物質を物理的に無理やり有機トランジスタにレセプタ分子を用いずに吸着させ、なおかつ水溶液中ではなく乾燥させた状態で検出している報告があるが、分析化学的見地からは正確性・再現性に欠ける方式であり、見るに堪え難い内容となっている (例: R. Stoliar *et. al. Biosens. Bioelectron.* 2009, 24, 2935.)。

### 2. 研究の目的

本研究では、有機デバイス工学と分子認識化学を融合させた学際的研究として、分子認識能を有する  $\pi$  共役高分子 (= ポリチオフェン) を選定し、それを用いたトランジスタ型センサデバイスを開発することを目的とした。具体的には、1) デバイスの信頼性と安定性に寄与する秩序的な高次構造を呈する分子認識性ポリチオフェンの選定、2) 分子認識能を鋭敏に電気特性へと反映し得るデバイス構造の2点に着目し、センサ化に最適なモデル材料の選定とそのデバイス化に取り組んだ。本研究を通じ、トランジスタ構造に基づく化学センサデバイスを提案・具現化することで、高分子半導体の新たな魅力・用途の開拓に挑んだ。

### 3. 研究の方法

本研究のモデル材料として、アルキル側鎖の末端がカルボキシ基で官能化されたポリチオフェン誘導体 (poly[3-(carboxypentyl)-thiophene-2,5-diyl] (P3CPT)) を採用した (図1)。長鎖アルキルを側鎖の主体とした理由として、固相化時に共役平面のスタッキングを阻害しない点、デバイスの分子認識部(固液界面)に疎水場を供するため、主に水素結合による標的分子の認識を増幅し得る点に着目した。また、高分子トランジスタのデバイス構造としては、電解質ゲート構造を採用した (図1)。電解質ゲート構造では、電極/電解質界面の極近傍領域に形成される電気二重層 (EDL) に由来した超強電界によりデバイスの駆動が制御されることから、電解質水溶液を適用したデバイスにおいて超低電圧駆動化 (< 0.5 V) を達成可能と考えた。更に、水溶液と半導体の接触界面にポリチオフェン分子認識性官能基が固液界面部位に自己組織的に偏析するため、ポリチオフェン薄膜上での分子認識現象を直接電荷変調として検出可能であることから、当該構造を採用した。

トランジスタの作製においては、はじめに真空蒸着法によってソース/ドレインおよびゲート電極 (Au, 50 nm) をガラス基板の同一平面上に形成した。次に、半導体部とゲート電極部の分離および電極封止をおこなうため、フッ素系樹脂 (Cytop) をスピコートした後、酸素ドライエッチング法を用いて各部位の開口処理をおこなった。開口した半導体部位に P3CPT をキャスト法により形成後、全体を覆うように電解質水溶液を滴下して電気特性の評価をおこなった。作製したトランジスタの基本特性を評価した後、電解質溶液中に各種アミン類を添加することで、その検出能を評価した。

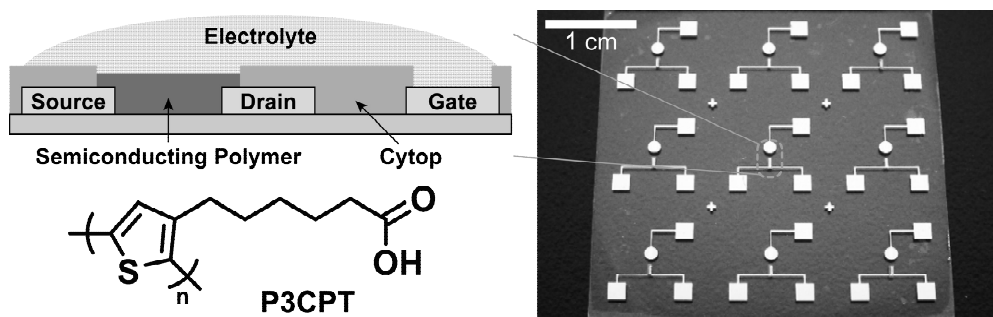


図1. 選定したポリチオフェン誘導体とデバイスの概要図。

#### 4. 研究成果

はじめに、P3CPT を用いて作製したトランジスタの基本特性を評価した。その結果、作製した電解質ゲート型トランジスタは、MES 緩衝液 (pH 5.5) を誘電体として用いることで 0.3 V 以下の低電圧駆動を達成するとともに、繰り返し測定に耐えうる安定性を有することがわかった (図 2)。

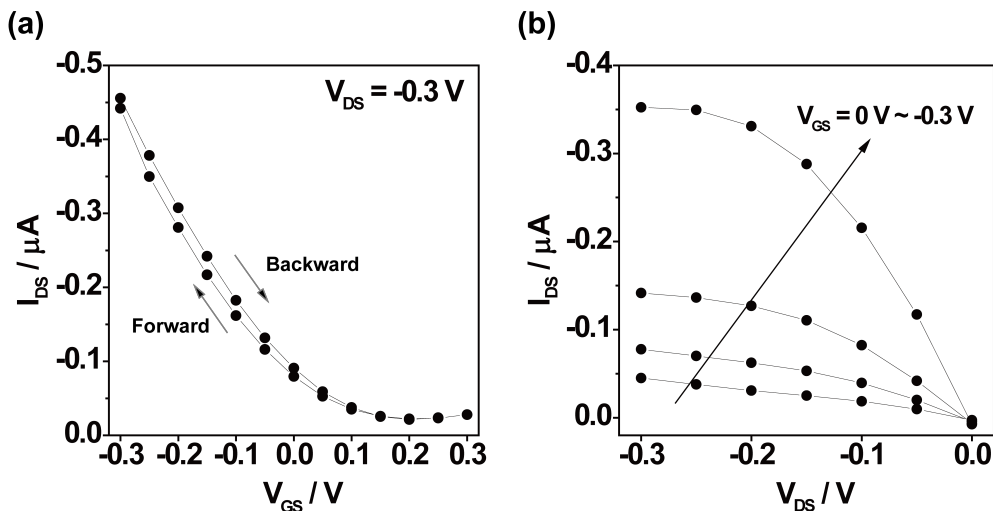


図 2 . P3CPT トランジスタの基本特性。(a) 伝達特性, (b) 出力特性。

次に、作製したトランジスタの化学センシング能を実証するために、pH 滴定実験をおこなった (図 3)。その結果、pH が 4~5 以下の酸性領域へと変化するに伴い、電流値の増幅が観察された (図 3a)。これは、チャンネルとなる半導体/溶液界面において、カルボキシ基のプロトン化に伴い界面電位が中和されたことによって、電気二重層キャパシタの形成が促進され、チャンネルコンダクタンスが向上したことに起因すると推察される。ここで、pH 応答から見積もられた  $pK_a$  は約 4.2 であり、類似の構造を有する poly(3-thiophene methyl acetate) の既報値とほぼ一致した結果が得られた。これらのことから、作製したトランジスタでは、半導体 (= ポリチオフェン) / 水溶液接触界面における分子挙動を電気的に読み出し得ることが実証された (図 3b)。

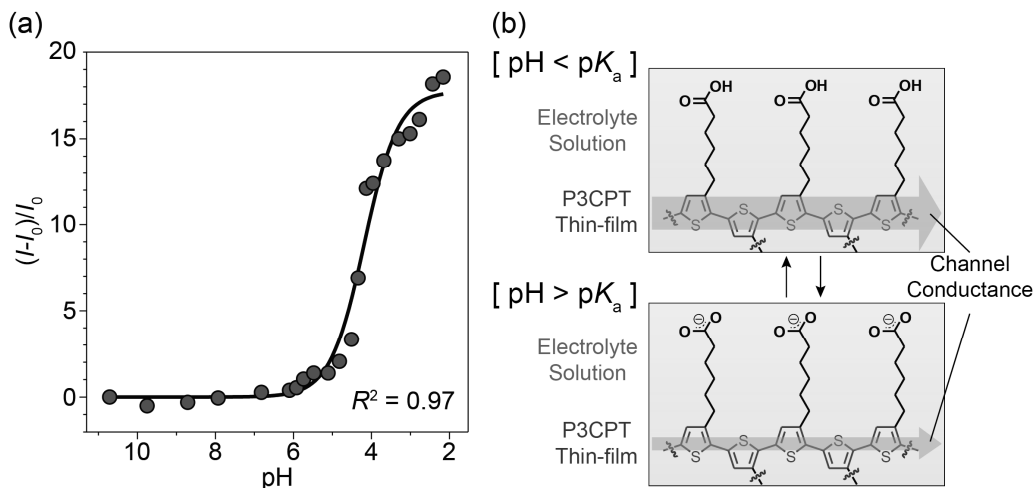


図 3 . (a) トランジスタの電流応答における pH 依存性。(b) pH 変化に対する固液界面での分子挙動。

続いて、作製したトランジスタを用い、カルボキシ基との相互作用が予想される生体アミン類の滴定実験をおこなったところ、ヒスタミンの濃度増大につれ電流値の増加が見られた (図 4a)。本結果は、pH 変化時のトランジスタ挙動と同様に、界面電位の中和に伴うチャンネルコンダクタンスの増加に由来すると考えられる。また、他の化学種との応答差を比較すると、ヒスタミン >> プトレスシン > チラミン > ヒスチジンの順であった (図 4b)。これは、各化学種と P3CPT の結合親和性 (= 多点相互作用や静電相互作用の発現) を反映した結果と考えられる。なお、当該ポリチオフェンのヒスタミン認識能については、分光学的手法 (UV-Vis 吸収スペクトル, FT-IR) を用いて比較検証をおこなった。P3CPT の DMSO 溶液にヒスタミンを添加したところ、UV-Vis スペクトルにおける短波長シフトがみられた。これは、系中へのヒスタミン添加に伴い、P3CPT のランダムコイル構造が誘起されたためと考えられ、ヒスタミン-ポリチオフェン間の多点相互作用に基づく選択性の発現を支持

した。また、FT-IR 測定においては、ヒスタミンの添加に伴うカルボキシ基の伸縮振動ピークのシフトが観察され、当該ポリチオフェンのヒスタミンとの複合化が確認された。

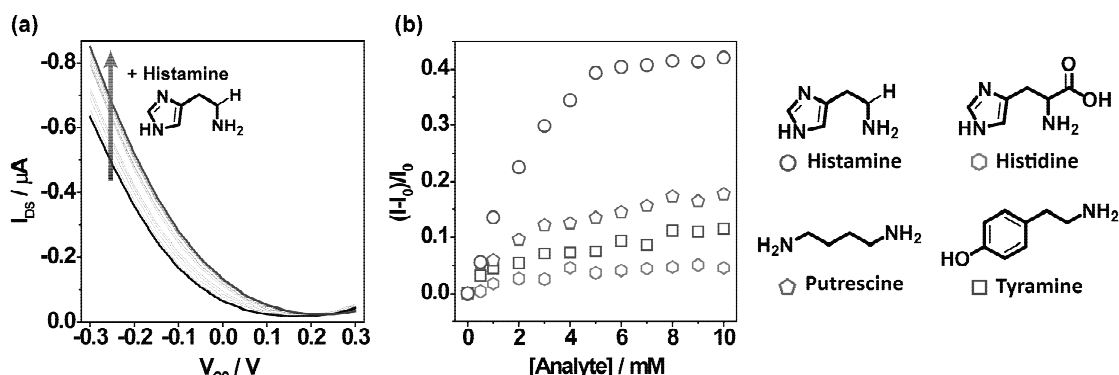


図4. (a) ヒスタミン濃度に依存した伝達特性の変化。(b) 作製したトランジスタのアミン類選択性。

以上より、側鎖末端が官能化されたポリチオフェンを電解質ゲート型トランジスタの活性層に適用することで、ポリチオフェンの分子認識能に基づいた電気応答を示すセンサデバイスの構築が可能であることを実証した。本研究では簡素化のため、側鎖末端の官能化には平易な分子認識骨格を採用したが、当該知見は他の分子認識骨格の導入においても有効であると考えられる。また、本研究で得られた知見は、今後の有機トランジスタに基づく化学センサ開発のみならず、分子認識化学や高分子化学、表面科学、有機デバイス工学の多岐に渡る研究分野の発展に大きく寄与し得るものと期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計12件)

- (1) Yui Sasaki, Tsuyoshi Minami, Tsukuru Minamiki, and Shizuo Tokito, “An Organic Transistor-based Electrical Assay for Copper(II) in Water”, *Electrochemistry*, **2017**, 85, 775–778. (査読有)
- (2) Tsukuru Minamiki, Yui Sasaki, Shizuo Tokito, and Tsuyoshi Minami, “Label-Free Direct Electrical Detection of a Histidine-Rich Protein with Sub-Femtomolar Sensitivity using an Organic Field-Effect Transistor”, *ChemistryOpen*, **2017**, 6, 472–475. (査読有)
- (3) Tsukuru Minamiki, Yuki Hashima, Yui Sasaki, and Tsuyoshi Minami, “An electrolyte-gated polythiophene transistor for the detection of biogenic amines in water”, *Chemical Communications*, **2018**, 54, 6907–6910. (査読有)
- (4) Tsuyoshi Minami, Tsukuru Minamiki, and Yui Sasaki, “Development of Enzymatic Sensors Based on Extended-gate-type Organic Field-effect Transistors”, *Electrochemistry*, **2018**, 86, 303–308. (査読有)
- (5) Tsukuru Minamiki, Yui Sasaki, Shiwei Su, and Tsuyoshi Minami, “Development of polymer field-effect transistor-based immunoassays”, *Polymer Journal*, **2019**, 51, 1–9. (査読有)
- (6) Tsukuru Minamiki, Shizuo Tokito, and Tsuyoshi Minami, “Fabrication of a Flexible Biosensor Based on an Organic Field-effect Transistor for Lactate Detection”, *Analytical Sciences*, **2019**, 35, 103–106. (査読有)
- (7) Tsukuru Minamiki, Tomohito Sekine, Michio Aiko, Shiwei Su, and Tsuyoshi Minami, “An Organic FET with an Aluminum Oxide Extended Gate for pH Sensing”, *Sensors and Materials*, **2019**, 31, 99–106. (査読有)
- (8) Tsukuru Minamiki and Ryoji Kurita, “Potentiometric detection of biogenic amines utilizing affinity on a 4-mercaptobenzoic acid monolayer”, *Analytical Methods*, **2019**, 11, 1155–1158. (査読有)

〔学会発表〕(計12件)

(1) 南木 創, 南 豪, ” 共役高分子の電子的摂動を活用した化学センサデバイスの構築”, 日本分析化学会第66年会, 2017年9月10日, 東京理科大学 葛飾キャンパス(東京都)(招待講演).

(2) 南木 創, 時任 静士, 南 豪, “カルボキシ基導入ポリチオフェンを用いた電解質ゲート型トランジスタの作製とそのセンシング応用”, 第66回高分子学会年次大会, 2017年5月31日, 幕張メッセ(千葉県).

(3) 南木 創, 相子 美智雄, 南 豪, “電解質ゲート型有機電界効果トランジスタの閾値電圧制御”, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年3月18日, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都).

(4) Tsukuru Minamiki, Michio Aiko, Tsuyoshi Minami, ”Control of Threshold Voltage in Polymer Transistors by Electrolytes”, 第67回高分子学会年次大会, 2018年5月25日, 名古屋国際会議場(愛知県).

(5) 南木 創, 佐々木 由比, 南 豪, “ポリチオフェン薄膜トランジスタを用いた化学センシング”, 第33回 高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会, 2018年11月2日, つくばセミナーハウス(茨城県).

〔図書〕(計1件)

南 豪, 南木 創, 時任 静士, ウェアラブル機器の開発とマーケット・アプリケーション・法規制動向, 第1章第3節 有機FET型化学センサ, R&D支援センター, 2016(総ページ数:9).

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

産業技術総合研究所 バイオメディカル研究部門 ナノバイオデバイス研究グループ HP

<https://unit.aist.go.jp/bmd/biomed-nbd/>

個人プロフィール HP

<https://staff.aist.go.jp/t.minamiki/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

研究代表者氏名: 南木 創

ローマ字氏名: (MINAMIKI, Tsukuru)

所属研究機関名: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名: 生命工学領域

職名: 研究員

研究者番号(8桁): 40793980

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。