

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21963

研究課題名（和文）グラフェンとポリマーネットワークの相転移を利用した巨大電界効果変調素子の開発

研究課題名（英文）Giant modulation of gate capacitance in graphene FET with phase transition in polymer network

研究代表者

生田 昂（Ikuta, Takashi）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：80805929

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、グラフェン上でのポリマーネットワークの相転移現象を利用することにより、サイドゲート構造を有したグラフェン電界効果トランジスタにおいて、従来のゲート電圧変調型ではなく、ゲートキャパシタンス変調型のデバイスの開発を行った。そこにおいて、ポリマーネットワークの相転移現象を利用することにより、ゲートキャパシタンスを1000倍程度変調し、電界効果トランジスタの伝達特性の変調に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ポリマーネットワークの相転移現象とグラフェン電界効果トランジスタを利用することにより、従来型の電界効果トランジスタの動作原理とは異なるゲートキャパシタンス変調型のデバイスの発案及び動作実証に成功した。本結果は、キャパシタンスの巨大変調を利用した超高感度センサ開発への応用のみならず、ポリマーネットワーク材料及びグラフェンセンサの応用展開における新機軸を提示するとともに、細分化された物理現象を素材ベースで融合する新複合領域として、新たな学理体系を築く研究成果となっている。

研究成果の概要（英文）：In this study, by the phase transition phenomenon in polymer network on graphene, we have developed a gate capacitance modulation instead of the conventional gate voltage modulation in graphene field effect transistors with a side gate structure. By using the phase transition phenomenon in the polymer network, the gate capacitance can be modulated by a factor of 1000, and the transfer characteristics of the field-effect transistor can be successfully modulated.

研究分野：グラフェン

キーワード：グラフェン ポリマーネットワーク LCST 相転移

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

炭素原子からなる二次元材料であるグラフェンは、その表面感受性から次世代のセンサの基幹材料として期待を集めている。特にグラフェンのセンサ応用では、既存の半導体プロセスから製作可能な電界効果トランジスタ(FET)での応用が検討されている。一般に高感度とされるグラフェンセンサであるが、グラフェン FET センサの超高感度化に向けて既存デバイスの検出限界をもたらず下記の二つの根本的要因に着目した。

- (1) 検出感度の限界: 通常、グラフェンにセンシング対象が作用すると、対象の量に依存して伝達特性がシフトするため、微量の変化検出では S/N 比が悪化し検出は困難である。
- (2) 検出対象の限界: デバイスは検出に伴う表面電荷密度に応答するため、電荷を持たない対象では原理的に検出不可能である。

従って、これら 2 つの問題点の打開はグラフェンセンサを劇的に進化させる新機軸の創出につながるものの、その実現には従来法とは大きく異なる新検出機構の開発が必須である。

そこで本研究では、ポリマーネットワークの相転移減少に注目し、微小変化を 1 段階で電流検出する従来デバイス方式の検出機構ではなく、微小な刺激をポリマーネットワーク材料の構造転移現象で増幅し、その変化をグラフェンで検出する 2 段階原理の着想に至った。これはグラフェンデバイスにおける絶縁膜の固相・液相状態によって巨大変調をポリマーネットワーク材料の相転移現象により実現する動作原理となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、ポリマーネットワーク材料の相転移現象とグラフェン電界効果トランジスタ(FET)を融合した新奇センサデバイスを創成する。既存デバイスにおける微小応答限界を打開すべく、微小変化を 1 段階で電流検出するのではなく、微小刺激をポリマーネットワークの転移現象で増幅し、その変化をグラフェンで検出する 2 段階原理を実現し、従来デバイスとは一線を画するセンサデバイス群を開発する。

### 3. 研究の方法

本研究では、ポリマーネットワーク材料特有のエントロピーに基づく相転移現象をグラフェンデバイスに組み込んだセンサデバイスの開発を行う。中でも下限臨界溶液温度(LCST)型転移を利用した転移現象に着目した。

・ポリマーネットワークの相転移を用いた電界効果変調型デバイスの開発

本研究では、高分子ゲルの相転移を用いた電界効果変調型センサの実証を行う。まずグラフェン FET を作製し、グラフェン上に LCST 型転移を示す感熱性高分子ゲルを展開する。ポリ N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)に代表される感熱性高分子ゲルは閾値温度を境に疎水性相互作用によって劇的に凝集する転移現象を示す。その際にゲル内部に保持している溶媒を放出する性質がある。この性質を利用しゲート絶縁膜の実効的な厚みを変調する新動作機構を有するセンサの開発を行う。固相状態ではゲート絶縁膜の実効的な膜厚は  $\mu\text{m}\sim\text{mm}$  オーダーであるが、液相では電極界面に電気二重層が形成され実効的な膜厚は数 nm オーダーとなり、ゲートキャパシタンスの値が  $10^6$  程度変調可能となる。これによりセンサ応答特性で重要となるドレイン電流をゲート電圧で微分した相互コンダクタンスが相転移前後で  $10^6$  倍程度変化することになり、LCST の劇的な応答性を反映して、温度微小変化を捉えるセンサとしては従来を凌駕する変位シグナルを観測可能なセンサを実現する。

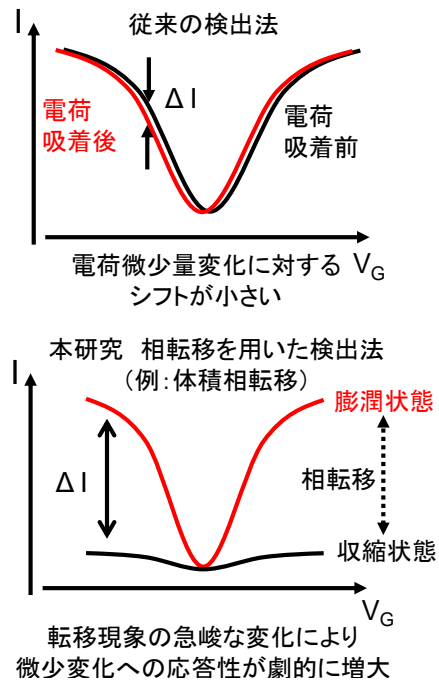


図 1 デバイスの動作概念説明図

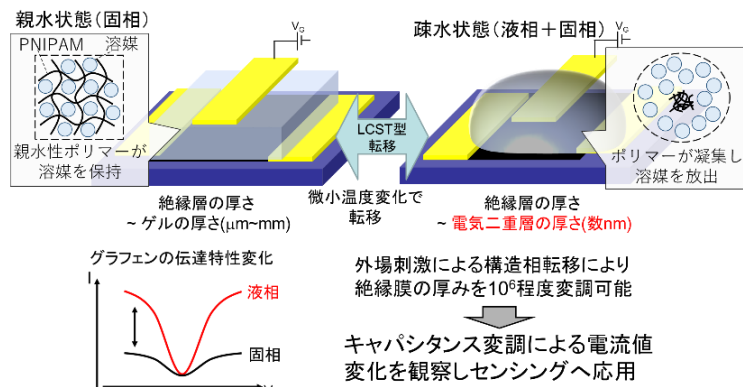


図 2 LCST 転移ゲルを用いた際のデバイス動作原理

#### 4. 研究成果

図 3 にグラフェンデバイスに LCST ゲルを載せた写真を示す。(a)では相転移前のゲルの状態を示しており、(b)が温度調整可能なステージに(a)のデバイスを設置し、温度を上昇させ相転移をした時の写真となる。ゲルが保持していた水を放出しポリマーネットワークが凝集し白色になっているのが分かる。デバイス付近を拡大すると相転移前にはゲルで保持されていた溶液(図 3(c))が相転移後では、溶液を放出しサイドゲートとして利用する電極に溶液がかかっているのが分かる(図 3(d))。この相転移前後でのグラフェンFETの伝達特性の結果を図 3(e)に示す。相転移前はゲート電圧に対しほとんど応答をしていなかったのに対し、相転移後の伝達特性の測定ではゲート電圧に対し鋭敏に反応し、グラフェン特有の両極性伝導を示していることが分かった。これにより、相転移による固液相転移を利用したグラフェンデバイスの変調に成功したと言える。

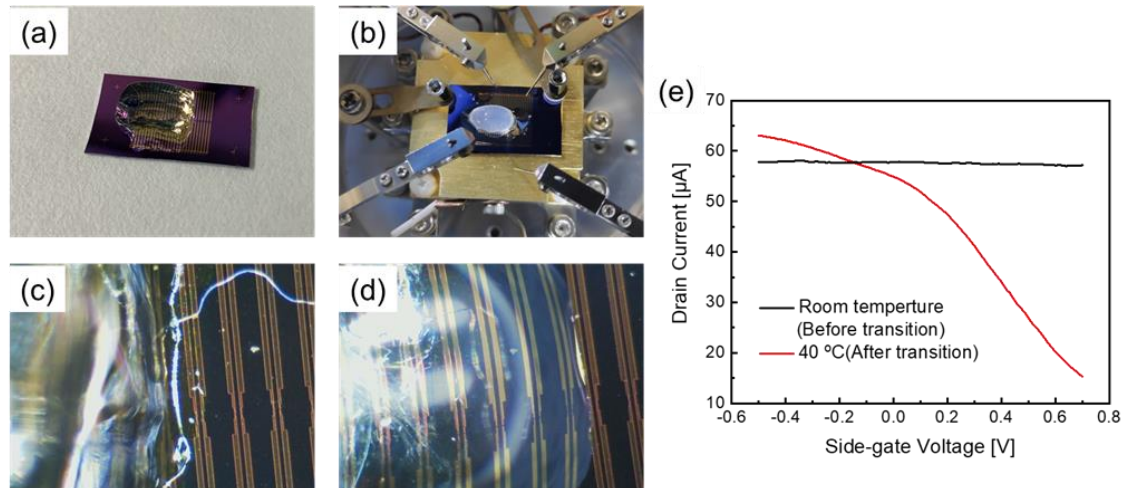


図 3 (a) 転移前のゲル修飾デバイス、(b) 転移後のゲル修飾デバイス  
(c) 転移前、(d) 転移後の光学顕微鏡像、(e) 転移前後での伝達特性

更に、転移前後におけるゲートキャパシタンスを評価するためにバックゲートとサイドゲートの二つのゲートを掃引した時の伝達特性の結果を図 4 に示す。転移前ではサイドゲート変化に対して電流値変化がないため、それぞれのゲート掃引に対する伝達特性変化の比は 0.3 程度となっている。一方で、転移後の伝達特性評価の結果ではサイドゲート印加による伝達特性の変調が顕著に表れ、それぞれのゲート掃引に対する伝達特性の比は 300 程度となり、この結果から、相転移前後でゲートキャパシタンスが変調されていることが分かり、その変調率は 1000 程度の値となった。

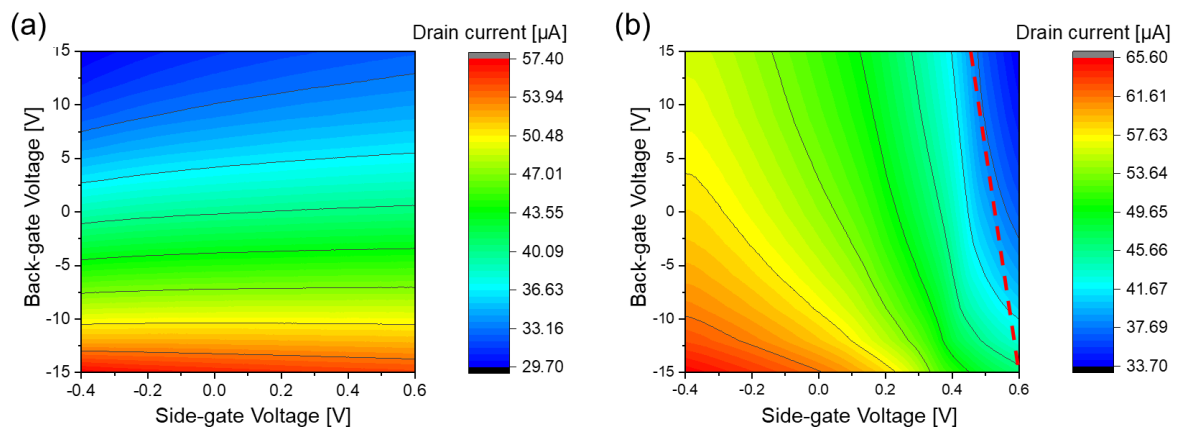


図 4 (a) 転移前の伝達特性、(b) 転移後の伝達特性

以上の結果から、本研究ではグラフェン上におけるポリマーネットワークの相転移現象を利用したキャパシタンス変調デバイスの発案・実証に成功し、キャパシタンスの変調率として 1000 倍程度のゲートキャパシタンスの変調に成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| 1. 著者名<br>Inamori Daiki, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun   | 4. 巻<br>26                      |
| 2. 論文標題<br>Macroscopic Change in Luminescent Color by Thermally Driven Sliding Motion in [3]Rotaxanes   | 5. 発行年<br>2020年                 |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry A European Journal  | 6. 最初と最後の頁<br>3385 ~ 3389       |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/chem.201905342  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                       |
| 1. 著者名<br>Masai Hiroshi, Yokoyama Takuya, Miyagishi Hiromichi V., Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun | 4. 巻<br>11                      |
| 2. 論文標題<br>Insulated conjugated bimetallopolymer with sigmoidal response by dual self-controlling system as a biomimetic material             | 5. 発行年<br>2020年                 |
| 3. 雑誌名<br>Nature Communications   | 6. 最初と最後の頁<br>408               |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1038/s41467-019-14271-2  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>該当する                    |
| 1. 著者名<br>Takagiri Yuki, Ikuta Takashi, Maehashi Kenzo  | 4. 巻<br>5                       |
| 2. 論文標題<br>Selective Detection of Cu <sup>2+</sup> Ions by Immobilizing Thiocalix[4]arene on Graphene Field-Effect Transistors                | 5. 発行年<br>2019年                 |
| 3. 雑誌名<br>ACS Omega   | 6. 最初と最後の頁<br>877 ~ 881         |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsomega.9b03821  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                       |
| 1. 著者名<br>Nozaki Ryo, Ikuta Takashi, Ueno Kinuko, Tsukakoshi Kaori, Ikebukuro Kazunori, Maehashi Kenzo  | 4. 巻<br>257                     |
| 2. 論文標題<br>Ethanol Detection at the Parts per Billion Level with Single Stranded DNA Modified Graphene Field Effect Transistors               | 5. 発行年<br>2019年                 |
| 3. 雑誌名<br>physica status solidi (b)   | 6. 最初と最後の頁<br>1900376 ~ 1900376 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/pssb.201900376  | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                       |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Miyagishi Hiromichi V., Masai Hiroshi, Terao Jun  | 4. 巻<br>15                |
| 2. 論文標題<br>Suppression of Undesirable Isomerization and Intermolecular Reactions of Double Bonds by a Linked Rotaxane Structure | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry - An Asian Journal  | 6. 最初と最後の頁<br>1890 ~ 1895 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/asia.202000350  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Ishino Saqura, Masai Hiroshi, Shimada Sotaro, Terao Jun   | 4. 巻<br>61                    |
| 2. 論文標題<br>Change in the rate of pseudo[1]rotaxane formation by elongating the alkyl-chain-substituted diphenylethynylene linked to permethyl -cyclodextrin | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Tetrahedron Letters   | 6. 最初と最後の頁<br>152061 ~ 152061 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.tetlet.2020.152061  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                     |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Liu Zihao, Li Xingxing, Masai Hiroshi, Huang Xinyi, Tsuda Susumu, Terao Jun, Yang Jinlong, Guo Xuefeng | 4. 巻<br>7                     |
| 2. 論文標題<br>A single-molecule electrical approach for amino acid detection and chirality recognition              | 5. 発行年<br>2021年               |
| 3. 雑誌名<br>Science Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>eabe4365 ~ 4365 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1126/sciadv.abe4365   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている(また、その予定である)  | 国際共著<br>-                     |

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>金子隆・ラッセル豪マーティン・正井宏・寺尾潤 |
| 2. 発表標題<br>光重合と光加工を両立したゲル材料の合成    |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会          |
| 4. 発表年<br>2021年                   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>中川智稀・石野さくら・稲森大貴・正井宏・寺尾潤                     |
| 2. 発表標題<br>ビレン包接[3]ロタキサンにより架橋したゲルのサーモクロミック発光特性に及ぼす環動効果 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会                               |
| 4. 発表年<br>2021年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                 | 備考 |
|-------|---|---------------------------------------|----|
| 研究分担者 | 正井 宏<br><br>(Masai Hiroshi)<br><br>(70793149) | 東京大学・大学院総合文化研究科・助教<br><br><br>(12601) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |