

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02159

研究課題名（和文）グラフェン素子における静・動的解析に基づく極微量分子の精密同定法開発

研究課題名（英文）Identification of trace molecules with graphene devices based on static and dynamic analysis

研究代表者

生田 昂 (Takashi, Ikuta)

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） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、グラフェン上に超分子を修飾し、その後parts-per billionレベルの微量のターゲット分子を導入することで、グラフェン電界効果トランジスタ上で、静的な伝達特性変化や動的な周波数特性変化の観察に成功した。これにより、ターゲット分子の微量検出に成功するとともに、従来利用されてこなかった、周波数特性を利用した分子検出の可能性並びにターゲット分子の吸着による分子の電子状態評価への応用にも道を拓いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来から利用されてきたグラフェン電界効果トランジスタの静的な伝達特性評価と、動的な周波数特性を利用することで新たな分子検出手法の開拓を行った。これは、グラフェンデバイスの新たな応用分野を提案するとともに、従来の分子センサでは実現が困難であった分子の電子状態を評価が可能である。これらのことから、グラフェンの応用分野開拓のみならず、分子評価の新規手法の確立という、学術・応用のそれぞれの領域に広く貢献できる研究成果となっている。

研究成果の概要（英文）：In this study, by modifying a supramolecule on graphene and then introducing a small amount of the target molecule at the parts-per-billion level, we have successfully observed changes in static transfer characteristics and frequency domain on a graphene field-effect transistor. This has opened up the possibility of molecular detection using frequency domain, which has not been used in the past, as well as the application to the evaluation of the electronic state of molecules by adsorption of the target molecules.

研究分野：二次元材料

キーワード：グラフェン 分子検出 センサ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学種分析において速やかな分子の分子骨格および官能基の決定を極微量な濃度かつリアルタイム検出可能な計測装置の創出は、計測技術にブレイクスルーをもたらし、学術的・社会的な基盤技術となり得る。例えば図1に示す分野など、研究開発における基盤技術のみならず、社会インフラとしても欠かせない基盤技術となりうる。ところが、それらの分析対象とされる有機分子は、共有結合から成る骨格の多様性によって100万を超える膨大な種類が報告されており、その選択的検出は容易ではない。従来、化学種の同定には赤外線吸収分光、核磁気共鳴法や質量分析法などの大型装置を組み合わせた分析手法がとられてきた。これらの従来手法は分離・濃縮操作もしくは多量の試料が必要なため、微量分析が必要な研究や環境計測現場の生産性低下やコストの増大に加え、社会的に重要性の高いオンサイト・リアルタイムでの検出に対する高い障壁となっている。このような現状から、化学種分析装置の新機軸として未知の物質を微量濃度において分析可能な可搬型小型化学種分析装置の開発が重要となっている。

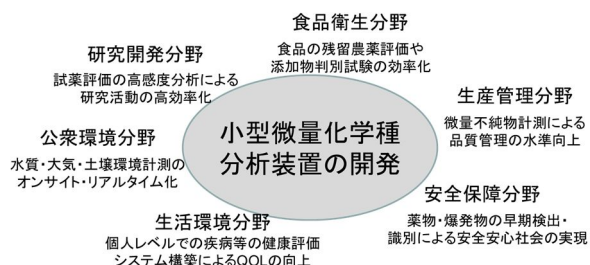


図1 小型微量化学種分析装置の貢献分野

2. 研究の目的

本研究の目的は、小型微量化学種分析装置の開発に必要な高感度な官能基及び分子骨格の識別が可能な電子素子の開発及び、電子素子の静・動的な評価手法を用いた分子検出機構の開発である。

3. 研究の方法

グラフェン電界効果トランジスタ(FET)上に超分子や官能基に対し反応性を有する分子を修飾し分子検出素子を作製する。その後、分子検出素子を図2のprobe station内に設置し測定を行う。ターゲット分子導入前後で、グラフェンFETの伝達特性や周波数特性の測定を行う。分子導入前後での伝達特性変化から分子の検出能、周波数特性評価から分子の電荷情報などの評価を行う。

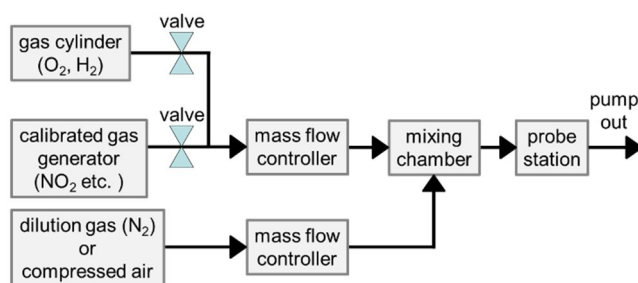


図2 ターゲット分子計測システム概略図

4. 研究成果

まず、金属ポルフィリンやフタロシアニンなどの超分子に対する軸配位に注目した分子検出を試みた。金属ポルフィリンのような金属錯体は生体内のヘムを構成する分子の一種であり、種々の分子を配位することが知られている。そのような特性に注目し、グラフェン上にポルフィリンやフタロシアニンをグラフェン上に展開し、センシングデバイスを作製し特性の評価を行った。このようなデバイスに対し parts-per-billion (ppb) という非常に低濃度の二酸化窒素に対し、センサの伝達特性が約 50 V という巨大なシフトを得ることができた。一方で、ポルフィリン未修飾のグラフェンデバイスでは同様の濃度領域で明瞭なシフトが観察できなかったことから、ポルフィリンの修飾によりグラフェンデバイスに対し分子検出能の付与に成功したと言える。また、検出に成功した二酸化窒素の濃度領域は日本における環境規制値である 40 ~ 60 ppb を包含しており環境計測応用に対しても有用であることが分かった。[1]

さらに、本研究ではグラフェンセンサの新たな応用範囲の一つとして、化学反応検出への展開を試みた。グラフェン上にチオール類と反応するマレイミド基を有した分子を修飾し、チオールエン反応の検出を行っ

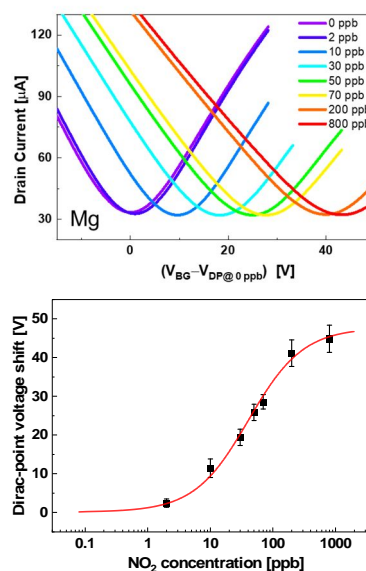


図3 グラフェンデバイスを用いた NO₂ 検出の結果(上)伝達特性(下)濃度依存性

た。N-(9-Acridinyl)maleimide (NAM)をグラフェン上に修飾したセンサの作製を行い、その後、室温において極微量のメタンチオールを含む窒素ガスを暴露することにより、センサのメタンチオールへの応答性を評価した。その結果、作製したデバイスにおいて 10 ppb という極微量にもかかわらず、伝達特性のシフトが観察された(図2左)。このシフトは紫外線照射下のみで起きていることが分かり、外場誘起によっておこるチオール-エン反応がグラフェン上で起きていると考えられる(図2右)。この結果は、分子間相互作用を利用する分子吸着で捕捉する手法では困難であった検出タイミングを制御することが可能であるということを示しており、外場誘起の化学反応を利用することにより必要な場合のみに計測できることが求められる実用的なセンサ応用への利点となる。

更に、選択性の確認のため他の有機分子を暴露した実験を行ったところ、メタンチオールに対し高い選択性を有していることが分かり、チオール-エン反応の高いターゲット特異性も再現することに成功した。[2]

次に、電子デバイスの邪魔者であったはずのノイズを積極的に活用することで分子の検出を目指した。

グラフェン FET 上に有機分子の一種である金属錯体をのせ、酸化作用の高いラジカル性分子である二酸化窒素と非ラジカル性である二酸化硫黄に暴露した。これにより、金属錯体の電子状態の変化を起こした後、グラフェン FET のノイズ特性評価を行った。その結果、ラジカル性の二酸化窒素を導入した場合のみに、特定の周波数をもつノイズ(周波数ノイズ)の変化が観察された(図5)。これは、ラジカル性分子の二酸化窒素が金属錯体に吸着することにより、金属錯体の電子状態(HOMO/LUMO 準位)が大きく変化したことに由来していると考えられる。また、この実験結果からグラフェン上の金属錯体の電子状態変化を周波数ノイズにより確認することに成功したと言える。これは、従来の直流(DC)測定では得られない分子の情報を取得しており、新たな分子評価技術の確立に繋がる研究成果となりえる。[3]

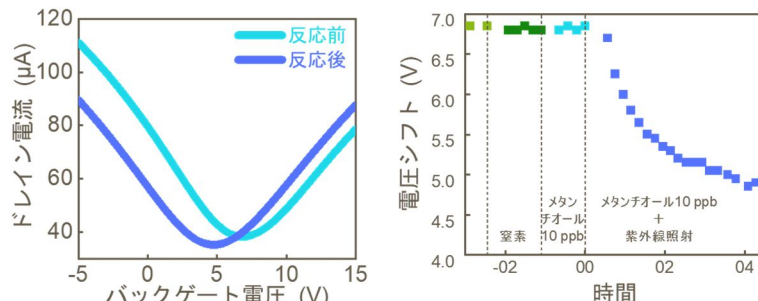


図4 (左) 10 ppbのメタンチオールを導入し反応した前後での伝達特性変化、(右)伝達特性変化の外場依存性

した。グラフェン FET 上に有機分子の一種である金属錯体をのせ、酸化作用の高いラジカル性分子である二酸化窒素と非ラジカル性である二酸化硫黄に暴露した。これにより、金属錯体の電子状態の変化を起こした後、グラフェン FET のノイズ特性評価を行った。その結果、ラジカル性の二酸化窒素を導入した場合のみに、特定の周波数をもつノイズ(周波数ノイズ)の変化が観察された(図5)。これは、ラジカル性分子の二酸化窒素が金属錯体に吸着することにより、金属錯体の電子状態(HOMO/LUMO 準位)が大きく変化したことに由来していると考えられる。また、この実験結果からグラフェン上の金属錯体の電子状態変化を周波数ノイズにより確認することに成功したと言える。これは、従来の直流(DC)測定では得られない分子の情報を取得しており、新たな分子評価技術の確立に繋がる研究成果となりえる。[3]

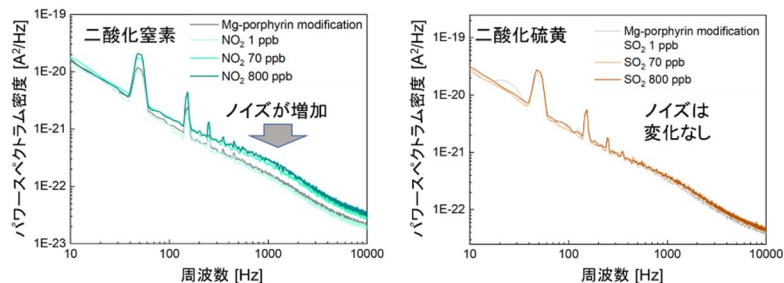


図5 (左) ラジカル性分子である二酸化窒素を導入した時のノイズの周波数依存性、(右)非ラジカル性分子である二酸化硫黄を導入した時のノイズの周波数依存性。

参考文献

- [1] “Electrical detection of ppb region NO₂ using Mgporphyrin-modified graphene field-effect transistors”, Takashi Ikuta, Takashi Tamaki, Hiroshi Masai, Ryudai Nakanishi, Kitaro Endo, Jun Terao and Kenzo Maehashi, *Nanoscale Adv.*, 3 (2021) 5793
- [2] “Electrical Detection of Molecular Transformations Associated with Chemical Reactions Using Graphene Devices”, Yuri Sakamoto, Takashi Ikuta, and Kenzo Maehashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 45001
- [3] “Effect of changing electronic states of molecules on frequency domain of graphene FETs”, Tomohiro Oketa, Takashi Ikuta, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki, Jun Terao and Kenzo Maehashi, *Applied Physics Express*, 15 (2022) 045001

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ikuta Takashi, Tamaki Takashi, Masai Hiroshi, Nakanishi Ryudai, Endo Kitaro, Terao Jun, Maehashi Kenzo	4. 巻 3
2. 論文標題 Electrical detection of ppb region NO2 using Mg-porphyrin-modified graphene field-effect transistors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 5793 ~ 5800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1na00519g	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Sakamoto Yuri, Ikuta Takashi, Maehashi Kenzo	4. 巻 13
2. 論文標題 Electrical Detection of Molecular Transformations Associated with Chemical Reactions Using Graphene Devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 45001 ~ 45007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.1c09985	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Oketa Tomohiro, Ikuta Takashi, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun, Maehashi Kenzo	4. 巻 15
2. 論文標題 Effect of changing electronic states of molecules on frequency domain of graphene FETs	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 045001 ~ 045001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac564d	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Su Dingkai, Zhou Shuyao, Masai Hiroshi, Liu Zihao, Zhou Ce, Yang Chen, Li Zhizhou, Tsuda Susumu, Liu Zhirong, Terao Jun, Guo Xuefeng	4. 巻 -
2. 論文標題 Stochastic Binding Dynamics of a Photoswitchable Single Supramolecular Complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202200022	査読の有無 有
オープンアクセス 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 該当する

1. 著者名 Masai Hiroshi, Oka Yuki, Terao Jun	4. 巻 58
2. 論文標題 Precision synthesis of linear oligorotaxanes and polyrotaxanes achieving well-defined positions and numbers of cyclic components on the axle	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1644 ~ 1660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC03507J	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Yoshii Tomoya, Takayama Ikumi, Fukutani Yosuke, Ikuta Takashi, Maehashi Kenzo, Yohda Masafumi	4. 巻 38
2. 論文標題 Development of an odorant sensor with a cell-free synthesized olfactory receptor and a graphene field-effect transistor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 241 ~ 245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-022-00073-y	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Oka Yuki, Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 62
2. 論文標題 Multistate Structural Switching of [3]Catenanes with Cyclic Porphyrin Dimers by Complexation with Amine Ligands	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202217002	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Miyagishi Hiromichi V., Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 28
2. 論文標題 Linked Rotaxane Structure Restricts Local Molecular Motions in Solution to Enhance Fluorescence Properties of Tetraphenylethylene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry ~ A European Journal	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103175	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Onda Yudai, Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 87
2. 論文標題 Systematic Synthesis of Macrocycles Bearing up to Six 2,2'-Bipyridine Moieties through Self-Assembled Double Helix Structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13331 ~ 13338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c01194	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Sakamoto Yuri, Ikuta Takashi, Maehashi Kenzo	4. 巻 5
2. 論文標題 Organic Molecular Detection without Debye-Length Limitation by Desorption of Receptor from the Surface of a Graphene Field-Effect Transistor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 15642 ~ 15650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.2c03705	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Chou Sheng-Ying, Masai Hiroshi, Otani Masaya, Miyagishi Hiromichi V., Sakamoto Gentaro, Yamada Yusuke, Kinoshita Yusuke, Tamiaki Hitoshi, Katase Takayoshi, Ohta Hiromichi, Kondo Tomoki, Nakada Akinobu, Abe Ryu, Tanaka Takahisa, Uchida Ken, Terao Jun	4. 巻 327
2. 論文標題 Efficient electrocatalytic H ₂ O ₂ evolution utilizing electron-conducting molecular wires spatially separated by rotaxane encapsulation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 122373 ~ 122373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2023.122373	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Yoshii Tomoya, Nishitsugu Fuka, Kikawada Kazuki, Maehashi Kenzo, Ikuta Takashi	4. 巻 23
2. 論文標題 Identification of Cadmium Compounds in a Solution Using Graphene-Based Sensor Array	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1519 ~ 1519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s23031519	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 中西竜大、生田昂、前橋兼三
2. 発表標題 Mnフタロシアニン修飾GFETのガス応答性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Ikuta, Tomohiro Oketa, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki, Jun Terao and Kenzo Maehashi
2. 発表標題 Low-frequency noise characteristics by molecular adsorption on graphene devices
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Yazawa, Takashi Ikuta and Kenzo Maehashi
2. 発表標題 Metal phthalocyanine-modified graphene FET for highly sensitive sensing of NO ₂
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuri Sakamoto, Takashi Ikuta, and Kenzo Maehashi
2. 発表標題 Detection of glutathione at Low Concentration by Chemical Reactions on Graphene FET
3. 学会等名 33rd Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference (2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢沢 直輝、生田 昂、前橋 兼三
2. 発表標題 金属フタロシアニン修飾グラフェン FET による二酸化窒素の高感度センシング
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 生田 昂、桶田 知宏、正井 宏、玉木 孝、寺尾 潤、前橋 兼三
2. 発表標題 グラフェンデバイスにおける分子吸着による電流の周波数特性変化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	正井 宏 (Masai Hiroshi) (70793149)	東京大学・大学院総合文化研究科・助教 (12601)	
研究分担者	玉木 孝 (Tamaki Takashi) (90815490)	京都大学・工学研究科・研究員 (14301)	

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
---------	---------