

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656244

研究課題名（和文） 分子ワイアによるセンシング MT-FET の創成

研究課題名（英文） Development of MT-FET for chemical sensor with molecular wire

研究代表者

林 健司 (HAYASHI KENSHI)

九州大学・システム情報科学研究所・教授

研究者番号：50202263

研究成果の概要（和文）：

センシング有機 FET を実現するため、数 10nm の非常に薄い P3HT およびペンタセン低次元有機導電層とカップリング分子認識層を用い、化学物質によりスイッチ動作するモット転移を期待できる FET を作成し、そのガス応答を測定した。結果として、低次元有機導電層によるガス応答と分子認識層による FET 特性とガス応答特性の変化を確認した。また、金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極を作成し、低次元導体のセンシング基本特性としてトンネル電流特性変化を確認した。

研究成果の概要（英文）：

Low dimensional conductive layers composed of organic material (P3HT or pentacene with a few 10 nm thickness coupled with molecular recognizing materials), which could exhibit switching properties by external chemicals based on mechanisms as Mott-transition, were fabricated for organic FET for chemical sensor devices. As a result, FET properties were changed by gas application, and sensor response can be altered by addition of molecular recognition layers. Furthermore, it was confirmed that response mechanism of low dimensional conductive layer to chemical substances was examined with nanogap electrode bridged by gold nanoparticles having a surface modification layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	% *00,000	+\$0,000	& (\$0,000)

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス

キーワード：有機エレクトロニクス、有機 FET、センサ、モット転移、金ナノ粒子、ナノギャップ

## 1. 研究開始当初の背景

化学センサは分子認識部として酸化物半導体、導電性ポリマー、自己組織化単分子膜、抗体や酵素などの生体材料、脂質などが用いられている。これらの材料を用い、センサを

構築する場合、その変化を電氣的なカップリングによってトランスデューサへと伝える必要がある。現在、化学センサのトランスデューサとして QCM (quartz crystal microbalance)、電気化学センサ、SPR (表面

プラズモン共鳴)などが用いられている。本研究では低次元導体の導電性の変化機構であるモットーハバード転移を用い、トランスデューサとすることを目指した。このトランスデューサとカップリングする分子認識部を用いることでセンサ性能を飛躍的に高める。この基本原理として分子認識部との電子相関が低次元導体を導体-絶縁体転移させ、センサ出力として用いることが考えられる。さらにこの転移をFET機構に取り込み、センサ特性をアクティブに制御することでセンサ設計の汎用性と柔軟性を一気に高め、新しいセンシングデバイス原理を確立することでMT-FETの創出を研究開発の当初の背景とした。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は低次元有機導体のモットーハバード転移などの電気伝導機構の変化に基づいたセンシングFET(MT-FET)の創成にある。化学物質検出するセンサ系は化学物質情報をデジタル化する情報エレクトロニクスのキーデバイスであり、汎用性が高いセンサの検出原理を確立することは高い意義がある。本研究では導電性有機材料をセンサトランスデューサとする化学センサの一般化を進め、FET構造により可能となる導電性有機材料層の低次元化を進め、トランスデューサ層の導電機構のスイッチ的な転移によって生物の受容タンパク質系のように化学物質により動作するセンサの原理設計を行ない、化学センサデバイスの設計性と検知性能を高めることを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) FET電極と低次元導電層の作成

本研究が目指すセンサデバイスの基本構造を図1に示す。このデバイスでは低次元導電層に分子認識部をカップリングさせ、さらにこの導電層にバックゲートを設け、デバイス特性をコントロールする。

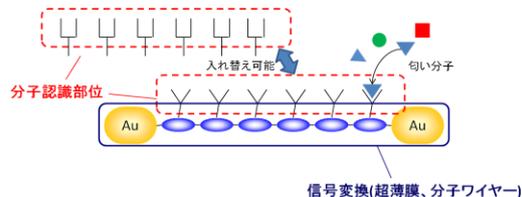


図1 本研究で用いるセンサの基本構造

この基本スキームに従い、図2に示す有機FETを作成した。FETとしてバックゲート構造を採用し、導電層にはボトムコンタクトで金薄

膜電極によるくし形電極とし、低抵抗シリコン基板上にフォトリソグラフィにより電極を作成した。このFET電極上に図3、および図4に示す有機導電性材料を作成した。P3HTは高分子系の導電性材料であり、ペンタセンは低分子系の材料である。P3HT導電層は30nm程度、ペンタセン導電層は40nmと非常に薄い低次元導電層とし、後述の分子認識層とカップリングがFET導電特性に顕著に表れるようにした。また、図にはAFMによる表面構造を示しているが、P3HTの場合は側鎖間のファンデルワールス力による配向が生じ特有の縞構造が、ペンタセンは $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより部分的な結晶化状態が観測できている。

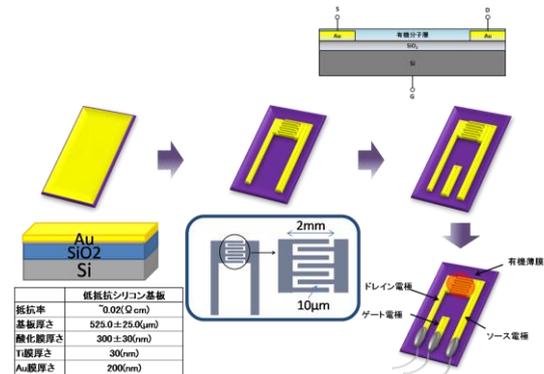


図2 作成したくし形電極有機FETの構造と作製プロセス

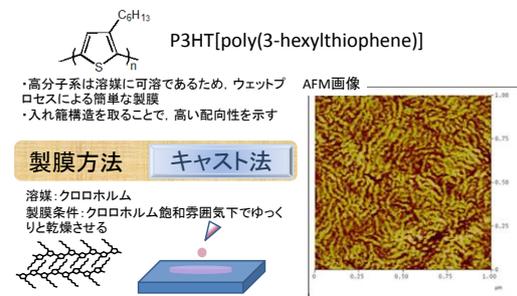


図3 導電層の作製と構造 (P3HT電極)

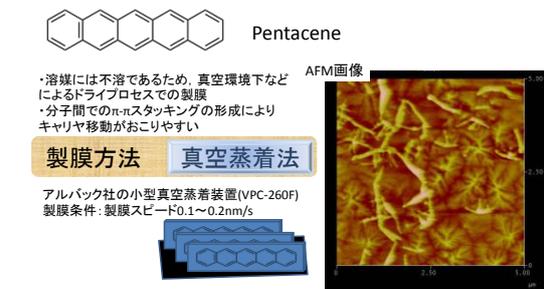


図4 導電層の作製と構造 (ペンタセン電極)

(2) 分子認識層の形成

作成した導電層の上に匂い分子を検知できる分子認識層を形成した。図 5, 6 にその概略を示す。P3HT-FET 電極の場合はアルデヒドやケトン基と結合する DNPH 分子を分子認識層としてキャストにより結合させた。ペンタセン FET 電極の場合はカリックスアレーンを真空蒸着により結合させた。なお、ペンタセン FET についてはその形成方法として Layer 構造と Mix 構造の二種類とした。

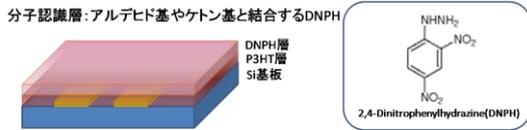


図 5 P3HT-FET の分子認識層

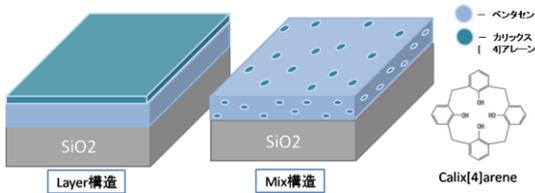


図 6 ペンタセン FET の分子認識層. Layer 構造：ペンタセン蒸着後にカリックスアレーンを蒸着. Mix 構造：ペンタセンとカリックスアレーンを同時に蒸着.

(3) 金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極の作製

前項までの電極は楕円電極による FET 素子によりセンサデバイスを作成したが、導電層のナノレベルの特性変化を調べ、有機導電層の基本特性を調べるために LBL (Layer-by-Layer) 法によりナノギャップ電極を金ナノ粒子と有機層 (デカンジチオール) によりリンクさせたセンサ電極を作成した。図 7 にセンサデバイスの基本構造を示す。

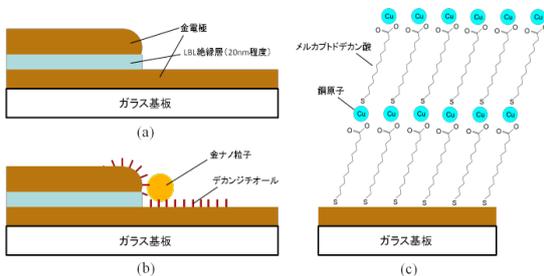


図 7 金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極 (a) ナノギャップ電極, (b) 金ナノ粒子による架橋, (c) LBL 絶縁層ナノギャップの構造

(4) センサ電極特性の測定

素子特性はチャンバー中にガスを導入し、そ

の導電特性の変化と FET 特性の変化, および金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極の I-V 特性の変化をソースメジャーユニットにより測定した。ガスの発生はチャンバー中に揮発性の有機物を置くことにより行った。

4. 研究成果

(1) P3HT-FET およびペンタセン FET のセンサ特性

図 8 に P3HT-FET の FET 特性の変化を示す。結果は一定ゲート電圧印加時のドレイン電流のガス雰囲気下での変化である。結果よりアルデヒドと相互作用する DNPH による修飾を行った FET 導電層はアセトアルデヒド応答が増加し、エタノールは抑制され、DNPH 修飾によるガス分子との相互作用変化が反映される結果となった。この結果は DNPH 構造中の電子供与基 (ドナー) であるニトロ基がアルデヒドとの結合によりドナー性が上がったためであると考えられ、低次元導体である FET 導電層の導電機構を分子認識層により変調可能であることを裏付けるものである。

図 9 にペンタセン FET の結果を示す。この電極の場合、カリックスアレーンを導入することで Layer, Mix いずれの構造の場合も FET 特性の変化が得られ、低次元導体における分子認識材料とのカップリングが FET 特性の変化として計測可能であることが分かった。

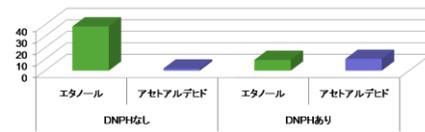


図 8 P3HT-FET のガス応答変化

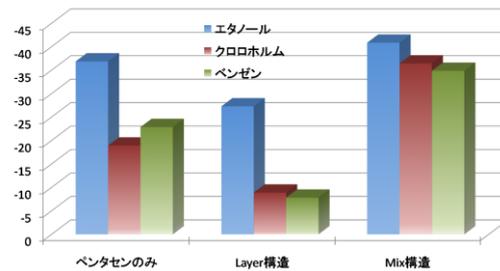


図 9 ペンタセン FET のガス応答変化

(2) 金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極の特性

図 10 に金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極の I-V 特性を示す。結果より, Simmons のトンネル電流の理論カーブが得られ, ジチオールによるリンク構造をトンネル障壁とする導電機構がこの電極の I-V 特性となることが確認できた。また, 図には匂い分子応答性を持

つオリゴペプチドにより金ナノ粒子表面を修飾した場合の I-V 特性も示すが、表面修飾によりトンネル電流特性が変化することが分かる。このようにリンク構造とそれをつなぐ金ナノ粒子の状態によりコンダクタンス特性が変化するため、導電層の電子状態が低次元導電層のコンダクタンス特性として観測可能であることを示唆する。この基本特性が本研究で作成した FET 電極の低次元導電層の導電性変化 (FET 特性変化) と考えられるが、この点についてはナノギャップ電極の基本特性のより詳細なメカニズム解析が必要となる。

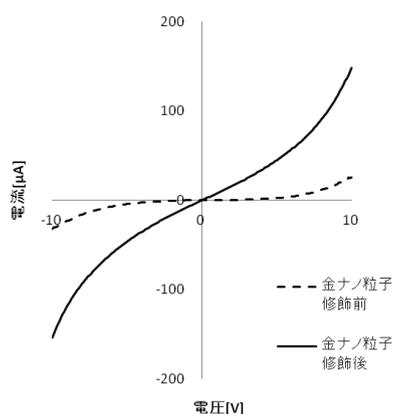


図 10 金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極の I-V 特性変化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 渡辺 真司, 松永 拓也, 劉 傳軍, 林 健司, 金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極を用いたガスセンサの開発, 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集, 査読あり, SP5-7, 2012, pp. 672-675
- ② 宮口 健一, 林 健司, 劉 傳軍, 松永 拓也, 有機薄膜トランジスタによるガスセンシング, 電気学会研究会資料 (ケミカルセンサ研究会) 査読なし, 2011, 7-10

[学会発表] (計 7 件)

- ① 渡辺 真司, 林 健司, 金ナノ粒子を用いたナノ構造の作成および化学センシングデバイスへの応用, 平成 25 年電気学会全国大会, 2013. 03. 20, 名古屋
- ② 渡辺 真司, 松永 拓也, 劉 傳軍, 林 健司, 金ナノ粒子架橋ナノギャップ電極を用いたガスセンサの開発, 第 29 回「セン

サ・マイクロマシンと応用システム」, 2012. 10. 23, 北九州

- ③ 渡辺 真司, 林 健司, ナノギャップ電極を用いたガスセンサの開発, 電気関係学会九州支部連合大会, 2012. 09. 24, 長崎
- ④ 松永 拓也, 劉 傳軍, 林 健司, チオール修飾 Au-NPs の非弾性トンネル電流を用いたガスセンサ, 平成 23 年度応用物理学会九州支部, 2011. 11. 27, 鹿児島
- ⑤ 宮口 健一, 劉 傳軍, 松永 拓也, 林 健司, 有機 FET によるアルデヒド検出, 平成 23 年度 (第 64 回) 電気関係学会九州支部大会, 2011. 09. 26, 佐賀
- ⑥ 松永 拓也, 劉 傳軍, 林 健司, ナノワイヤ被覆 Au-NPs の導電性による化学センサ, 平成 23 年度 (第 64 回) 電気関係学会九州支部大会, 2011. 09. 26, 佐賀
- ⑦ 宮口 健一, 林 健司, 劉 傳軍, 松永 拓也, 有機薄膜トランジスタによるガスセンシング, ケミカルセンサ研究会, 2011. 6. 30, 神奈川

[その他]

ホームページ等

<http://o.ed.kyushu-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

林 健司 (HAYASHI KENSHI)

九州大学・システム情報科学研究院・教授  
研究者番号：50202263

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし