

整理番号	H28-J-090	報告者氏名	南 豪
------	-----------	-------	-----

研究課題名

分子認識能を有する高分子半導体の合成と有機トランジスタ型化学センサへの応用

<代表研究者> 機関名：東京大学生産技術研究所 職名：講師 氏名：南 豪

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

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、分子認識能を組み入れた有機半導体材料を設計・合成し、当該材料を用いた OTFT センサデバイスの開発に取り組んだ。有機薄膜トランジスタ (OTFT) に代表される有機半導体デバイスは、次世代の電子デバイス技術として国内外で盛んに研究が進められている。OTFT は、軽量かつしなやかな機械的特性、印刷技術を活用した低コスト・省エネルギーな製造プロセスへの適合性、有機半導体材料の多彩さとプロセス適合性に基づく電子デバイスのラピッドプロトタイピングが可能 — などの特徴を有する。これらの特色を活かし、我々は有機半導体材料・デバイスのポテンシャルを最大限に活用した OTFT 型化学センサの応用に着目した。化学・生体関連物質検出機構を OTFT に組み込むことができれば、デバイスの柔軟性・薄型構造を活かして身体や様々な場所に貼付可能なセンサが実現できるものと考えた。

具体的なアプローチとして、レセプタを側鎖に導入したポリチオフェン類の OTFT 型化学センサデバイスへの適用可能性を、分子設計・デバイス設計の両面から調査した。なお、新規ポリチオフェン誘導体を OTFT に適用するに当たっては、(1) 秩序的な高次構造を有する高分子薄膜の形成、(2) 低電圧駆動の達成の 2 点に留意した分子設計をおこなった。再現性の良い OTFT 特性を得るためには、活性層となる半導体薄膜は秩序的な高次構造を有することが求められる。一方で、分子認識能を有する置換基は一般的に嵩高い構造を有するものが多く、単純にレセプタをポリチオフェンの側鎖に導入するのみでは、結晶性の良い半導体薄膜の形成は困難である。また、ポリチオフェン誘導体の溶解性低下を招く可能性がある。そこで、その骨格はレセプタ分子を導入したチオフェンとアルキルチオフェンの共重合体とした。本研究期間においては、亜鉛(II)-ジピコリルアミン (Zn^{II}-dpa) をアニオンレセプタとして側鎖に導入したランダム共重合体を合成し、そのアニオン検出能を光学的に調査した。また、センサのプラットフォームとなる OTFT の基本設計をデバイス工学的に検討し、水系媒質中に含まれる標的化学種を検知可能な低電圧駆動 OTFT の作製に成功した。以上のとおり、本研究課題において、材料開発～デバイス構築に至る包括的な取り組みを行うことで、OTFT センサデバイスの実現に向けた指針を示すことができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

■ 口頭発表

1. 「有機薄膜トランジスタを用いた化学センサデバイスの開発」, 南 豪, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第35回研究会, 東京工業大学 大岡山キャンパス (2017年5月)
2. 「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」, 南木 創, 時任静士, 南 豪, 第61回高分子学会年次大会, 幕張メッセ (2017年5月)
3. 「 π 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」, 南木 創, 南 豪, 日本分析化学会第66年会, 東京理科大学 (2017年9月)
4. 「分子認識能を賦与した光学及び電気化学センサデバイスの開発」, 南 豪, 日本分析化学会第66年会, 東京理科大学 (2017年9月)

■ ポスター発表

1. 「化学センサを指向した電解質ゲート型高分子トランジスタ」, 南木 創, 南 豪, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第36回研究会, 桐生市市民文化会館 (2017年9月)

■ 誌上発表（謝辞に御財団名記載あり）

1. “有機薄膜デバイスの分析化学への展開：分子認識能を賦与した有機薄膜トランジスタを用いた化学センシング”, 南木 創, 南 豪, *分析化学*, 印刷中.
2. “A chemical sensor device based on an electrolyte-gated organic transistor”, Tsuyoshi Minami et al., in preparation.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

■ 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、分子認識能を組み入れた有機半導体材料を設計・合成し、当該材料に基づく OTFT センサデバイスの開発に取り組んだ。有機薄膜トランジスタ (OTFT) に代表される有機半導体デバイスは、次世代の電子デバイス技術として国内外で盛んに研究が進められている。有機半導体デバイスは、軽量かつしなやかな機械的特性、印刷製造技術を応用した低コスト・省エネルギーな製造プロセスへの適合性、有機半導体材料の多彩さとプロセス適合性に基づく電子デバイスのラピッドプロトタイピングの実現 — などの魅力ある特色を有し、従来の無機半導体技術では達成困難なシステム構築に貢献し得る。これらの特色を活かし、OTFT はフレキシブルディスプレイ・タッチスクリーンなどの情報入出力デバイスや、ひずみゲージなどの物理センサへの展開に注力されている。一方で、我々は有機半導体材料・デバイスのポテンシャルを最大限に活用したデバイスとして、OTFT の化学センサ応用に着目した。化学・生体関連物質検出機構を OTFT に組み込むことができれば、デバイスの柔軟性・薄型構造を活かして身体や様々な場所に貼付可能なセンサが実現し得る。しかしながら、OTFT を用いた化学センサ・生体物質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。これは、これまで分子認識化学者の視点から有機半導体デバイスの研究がなされてこなかったことに起因している。

本研究課題では、レセプタを側鎖に導入したポリチオフェン類の OTFT 型化学センサデバイスへの適用可能性を、分子設計・デバイス設計の両面から調査した。なお、研究の遂行にあたっては、(1) 分子認識と秩序的な薄膜形成を両立し得るポリチオフェンの設計・合成、(2) 標的溶液中 (水系媒質中) で使用できる OTFT 構造の確立 — の2点に留意した。

■ 研究の経過

OTFT 型化学センサを指向した新規ポリチオフェンについては、その合成および蛍光滴定実験による分子認識能の調査をおこない、当該材料のセンサデバイスへの適用可能性を実証した。一方で、本材料を用いたデバイス化までには至らなかったため、市販のポリチオフェン誘導体を用いたデバイス構造の検討を並行しておこなった。その結果、水系媒質中で動作可能な低電圧駆動型 OTFT (駆動電圧 $\leq 0.3\text{V}$) の構築と、当該デバイスを用いた化学センシングに成功した。現在、構築したデバイスプラットフォームに対し、合成した新規材料の適用を試みている。本研究課題に関する成果として、既に複数の学会発表をおこない、査読付日本語論文1報が採録されている。また、国際学術誌への投稿を準備しており (No.2:「研究発表」参照)、研究はおおむね順調に進展したものと総合的に判断している。

■ 研究の結果および考察

(1) レセプタ付加型ポリチオフェンの合成と分子認識能の調査

はじめに、分子認識部位を有するポリチオフェン誘導体の合成と検出能の予備調査をおこなった。デバイス化にあたり、再現性の良い OTFT 特性を得るためには、活性層となるポリチオフェン薄膜は秩序的な高次構造を有することが求められる。一方で、分子認識能を有する置換基は一般的に嵩高い構造を有するものが多く、単純にレセプタをポリチオフェンの側鎖に導入するのみでは、結晶性の良い半導体薄膜の形成は困難である。また、ポリチオフェン誘導体の溶解性低下を招く可能性がある。そこで、その骨格はレセプタ分子を導入したチオフェンとアルキルチオフェンの共重合体とした (図1)。本研究課題では、生体重要物質であるリン酸イオン類の検出を目指し、ジピコリル

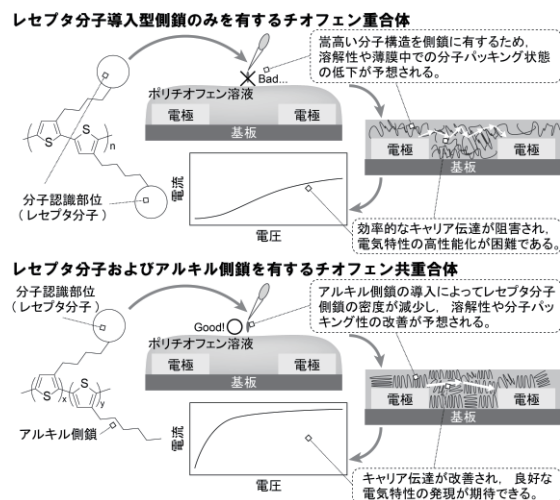


図1 分子設計に依るポリチオフェン薄膜の高次構造制御および予想される電気特性の相関

アミン-亜鉛(II)錯体 (Zn^{II} -dpa) を分子認識部位としたポリチオフェンを検討した (図2)。高分子合成にあたっては、簡便な合成を指向し、塩化鉄(III)を用いたランダム共重合法を選択した。3-ブロモ-4-メチルチオフェン **2** を出発原料にして、メトキシ化及びエーテル化を経てモノマー **4** および **5** を得た。これを共重合させ、最後にジピコリルアミンを反応させて目的物 **1** を得た。得られた化合物 **6** の 1H -NMR を測定したところ、重合化に伴い芳香族ピークが消失し、高分子量体の生成を確認した。また、**4** と **5** の存在比は、その積分比より 1:1 であるということがわかった。更に GPC を用いて、分子量は $M_n = 1.0 \times 10^4$ (PDI = 1.56) と見積もった。また、目的物 **1** の同定は、 1H -NMR により DPA 由来の芳香環ピークを観測することでおこなった。次に、合成した材料の分子認識能を光学的手法によって調査した。リン酸イオン類の捕捉・検出は、**1** のみではおこなえないため、 Zn^{II} と dpa を錯形成させる必要がある。当該ポリマーは、極大吸収波長: $\lambda_{max} = 420$ nm、極大発光波長: $\lambda_{ex} = 420$ nm, $\lambda_{em} = 538$ nm といったポリチオフェン母骨格に由来する光学特性を示したので、まず本ポリマーの Zn^{2+} に対する金属配位能を蛍光滴定実験により調査した。化合物 **1** の THF 溶液に Zn^{2+} を添加すると、それに伴う蛍光の消光が観察された (図3)。なお、蛍光強度の濃度依存性より、この時の Stern-Volmer 消光定数 (K_{SV}) は 10^6 M^{-1} と算出された。この結果より、化合物 **1** は Zn^{2+} と錯形成し得ることが確認された。

次に、**1**•Zn 複合体に対し、神経伝達物質の一種であるピロリン酸イオン ($HPPi^3$) の蛍光滴定実験を試みたところ、 $HPPi^3$ の添加に伴う蛍光回復が観測された (図4)。蛍光強度の濃度依存性より、**1**•Zn 複合体と $HPPi^3$ の見かけ上の結合定数 (K_{app}) を算出すると、 6.6×10^4 M^{-1} と見積もられた。本結果は、本ポリマーのリン酸イオン種認識能を支持するものである。今後、当該材料を用いた OTFT の作製とセンシングへの応用を試みる。

(2) 低電圧駆動 OTFT の作製

体液や環境水を考慮すると、標的化学種の検出は水系媒質中でおこなわなければならない。従って、センサの構築にあたっては、その駆動電圧に留意する必要がある。水中に高電圧を印加することで、水の電気分解が生じてしまうためである。しかし、OTFT は電荷移動度の低さや接触抵抗の高さに起因し、一般的にその動作には高電圧 (数十ボルト程度) を要する。そこで、本研究課題では、電気二重層 (EDL) によるポリチオフェン薄膜中への静電的キャリア注入を駆動原理とする、電解質ゲート型構造を基本構造とすることとした (図4)。

OTFT の検討には、市販のポリチオフェン誘導体 (poly[3-(carboxypentyl)-thiophene-2,5-diyl], P3CPT) を用いることとした。OTFT のソース/ドレインおよびゲート電極 (Au, 50 nm) は、真空

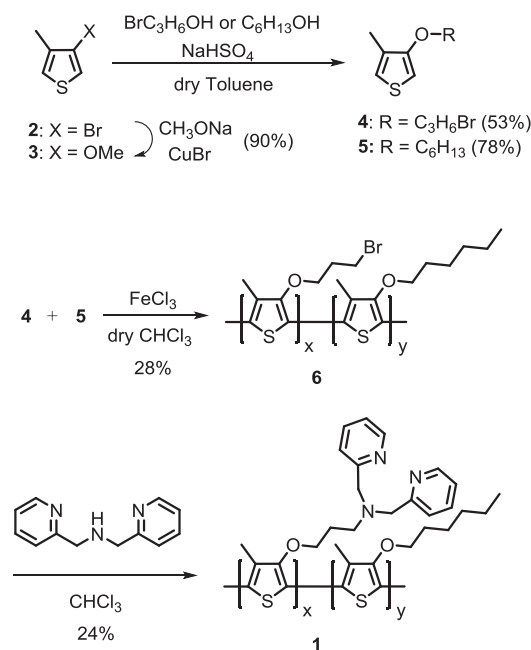


図2 ポリチオフェン誘導体の合成

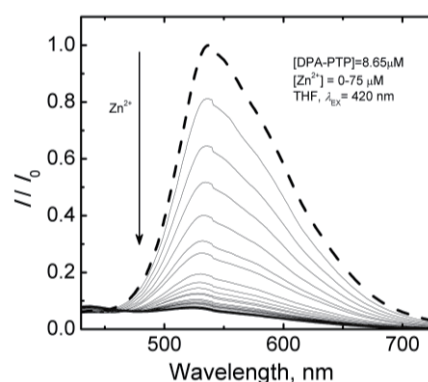


図3 化合物**1**の Zn^{2+} 濃度依存的な蛍光スペクトルの変化

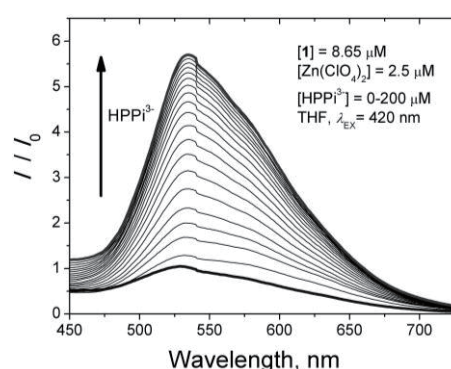


図4 **1**•Zn 複合体を用いた $HPPi^3$ の蛍光検出

蒸着法によりすべて同一基板上に形成した。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、フッ素系高分子 (Cytop) をスピコート後に、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溶液 (10 mM MES 緩衝液, pH 5.5) を滴下して電気特性の評価をおこなった。その結果、今回作製した電解質ゲート型高分子トランジスタは、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る安定性を有することがわかった (Fig. 3)。

P3CPT はカルボキシ基末端の側鎖を有するため、アミン類への応答能があるものと考えた。実際、P3CPT の DMSO 溶液における UV-vis 滴定実験をおこなったところ、ヒスタミンの添加に伴う短波長シフトがみられた。当該スペクトルの短波長シフトは、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る。一方で、ヒスチジンの添加に対してはスペクトルのシフトはほとんど観測されなかった。この違いは、P3CPT がヒスタミンを水素結合ないし静電相互作用を介して捕捉している一方、ヒスチジンはカルボキシ基同士が静電反発したために応答しなかったためではないかと推察される。以上の結果より、当該ポリマーは生体アミン種と相互作用できることを確認した。そこで、作製した OTFT を用いた生体アミン類の滴定実験をおこなった。図 7(a) にヒスタミンの添加に伴うトランジスタ特性の変化を示す。ヒスタミンの濃度増大につれ、電流値の増加が見られた。これは、チャンネルとなる半導体/溶液界面に正電荷を有するヒスタミンが捕捉されたことにより、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。また、他の化学種との応答差を比較すると、ヒスタミン >> プトレシジン > チラミン > ヒスチジンの順であった (図 7(b))。これは、各化学種と P3CPT の結合親和性を反映した結果と考えられる。

以上の結果で示したとおり、報告者は本研究課題において、OTFT 型化学センサの構築に向けた材料開発～デバイス構築に至る包括的な取り組みをおこない、半導体材料およびデバイスの基本設計を確立することができた。今後、様々な分子認識部位を擁するポリチオフェン誘導体を種々合成し、構築したデバイスプラットフォームに導入することで、所望の検出能を有するセンサデバイスの実現を目指す。

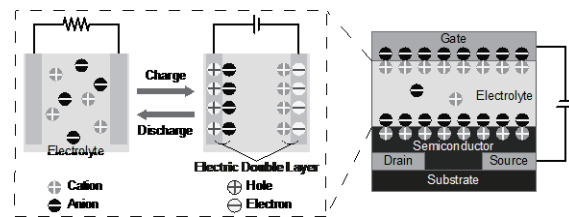


図 4 分子設計に依るポリチオフェン薄膜の高次構造制御および予想される電気特性の相関

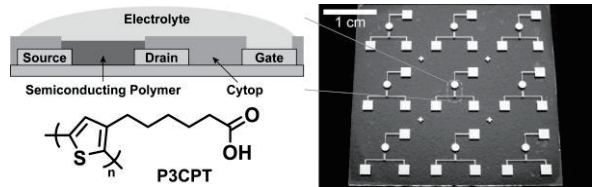


図 5 作製した OTFT の概要図および外観写真

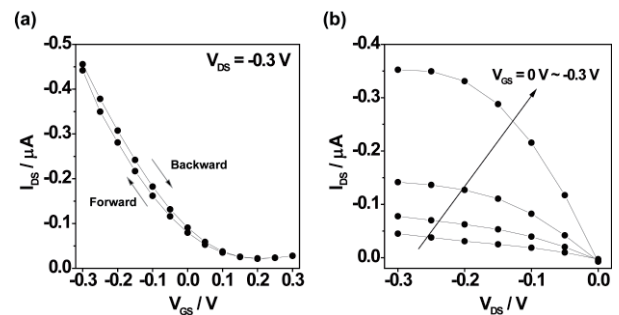


図 6 作製した OTFT の伝達特性 (a) および出力特性 (b)

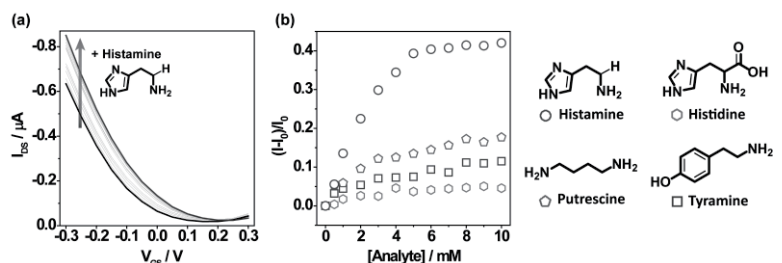


図 7 (a) 電解質溶液中へのヒスタミン添加に伴う OTFT 特性の変化 (b) 各生体アミン種の添加に伴う OTFT の電流変化