

| | |
|--------------------------------------|---|
| 日本ーフランス 国際共同研究「分子技術」 平成29年度 年次報告書 | |
| 研究課題名（和文） | トランジスタ型超高感度イオンセンサーの開発とセシウムイオン検出への応用 |
| 研究課題名（英文） | Versatile ultra-sensitive FET sensor: Application to the detection of Cesium in natural water |
| 日本側研究代表者氏名 | 若山 裕 |
| 所属・役職 | 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 量子デバイス工学グループ グループリーダー |
| 研究期間 | 平成28年 9月 1日～平成32年 3月31日 |

1. 日本側の研究実施体制

| 氏名 | 所属機関・部局・役職 | 役割 |
|---------------|---|--|
| 若山 裕 | 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 グループリーダー | 脂質分子膜と有機半導体薄膜の形成と評価 |
| Jonathan Hill | 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主幹研究員 | Cs ⁺ イオンとだけ選択的に結合するイオン認識プローブ分子の合成 |
| Tin Nguy Phan | 物質・材料研究機構 / 九州大学大学院 NIMS ジュニア研究員 / 博士課程後期学生 | 脂質分子膜の形成と評価。トランジスタ特性の測定 |
| 早川 竜馬 | 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主任研究員 | トランジスタ構造の作製と評価 |

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

以下の各要素技術の確立に注力する。

- イオン認識プローブ分子の設計と合成
- 脂質分子膜の重合安定化とプローブ部位のグラフト重合
- 電極およびバリア層を含めたセンサー構造の設計と最適化
- イオン溶液をゲート電極とした素子動作の確立と課題抽出

これらの各要素技術については、既にいずれも日仏両国が分担して取り組んでいるが、今年度には両国間の融合研究に重点を置き、イオンセンサー動作の基礎を確立する。

3. 【日本側研究チームの実施概要】

H29年度は引き続き各ワークパッケージを継続してきた。その結果、まずイオン認識プローブの精密設計（WP1）とそのCs⁺イオンとの選択的な結合が確認された。続いて脂質分子膜の重合安定化も確立できた。このため次のステップとしてプローブ分子とのグラフト重合（WP2）へと展開する予定。既に一部着手しており、現時点ではプローブ分子の密度が低いことが課題であり、それを解決するための重合プロセス最適化を進めている。この重合プロセスはH30年度の前半には確立できる見込でいる。さらに脂質分子膜とソース・ドレイン電極を含んだプロトタイプセンサー素子（WP3）に取り組んだところ、再現性の高いトランジスタ特性を得るに至った。特に0.2V程度と極めて低い閾値電圧で再現性の高いトランジスタ動作を確認できた。その後続くセンサー機能の基礎となるため、重要な技術を確認できたことを意味する。以下、各要素技術の進捗と計画を記述する。

イオン認識プローブの精密設計（WP1）では、Cs⁺イオンと配位結合を形成するプローブ分子を合成できた。特に後に続く他のWPの土台となるため重要な進捗と言える。さらにモデル分子（1,3-alternated calix[4]areneがbenzo-18-crown-6と結合した分子）を基に分子構造の詳細な最適化を進めて、競合するイオンとの選択性と再現性の向上をはかる。具体的には競合イオンが共存する溶液中でプローブ分子とCs⁺イオンの包接結合を評価して、高いイオン選択性を実現するための分子構造最適化を目指す。実際にイオンを包接する部位はクラウンエーテルだが、そのクラウンエーテルの土台となるカリックスアレーンにヘテロ部位を導入することにより、クラウンエーテルの直径と立体構造をCs⁺イオンのみと包接するよう最適化する。具体的にはカリックスアレーンの環状構造の中にSやNHなどのヘテロ部位を導入することにより、その上部に結合しているクラウンエーテルの環状構造を精密に制御する。

脂質分子膜の自己組織化成膜技術（WP2）については下記に示す5つの課題の内、vi)まで進んだ。特に脂質分子膜の機械的安定性を評価したところ分子吸着力が一桁向上し、十分な機械的安定性が確保された。H30年度以降はv)のグラフト重合、特に高密度化に向けたプロセスの最適化に注力する。

- i)ホスホリパーゼCによる加水分解
- ii)有機半導体膜上での自己組織化、
- iii)アセチレンの重合による疎水部の安定化
- vi)トリクロロシランによる親水部の安定化
- v)イオン認識プローブ分子とのグラフト重合

センサー素子の構築（WP3）では、Si/SiO₂基板を使って素子の構成要素の決定と基本動作の確認を進めた。既にH29年度には有機半導体薄膜をポリチオフェンとしたときの脂質分子膜の作製条件を確立し、さらにソース・ドレイン電極を形成した後にトランジスタ動作することを確認できた。H30年度もポリチオフェンで実験を継続するが、その一方で他の候補材料の探索も継続する。候補となる材料はチオフェンオリゴマーや遷移金属カルコゲナイド薄膜が挙げられる。

以上のように各要素技術(イオン認識プローブ分子の合成とCs⁺イオンとの結合形成・機械的安定性を持った脂質分子膜の形成・センサー素子の基礎となるトランジスタ動作の確認)については確実な進捗が見られた。H30年度はこれらを融合し、いよいよイオンセンサー機能の実証へと進めていく。