

学 位 (博 士) 論 文 要 旨
(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 Ph. D. Candidate	生物システム応用科学府 <u>食料エネルギーシステム科学</u> 専攻 一貫制博士課程 平成 <u>29</u> 年度入学(Your Entrance Fiscal Year) 氏名 <u>坂本 優莉</u> (Your Name(Family, First) and Seal)				
主指導教員 氏 名 Chief Advisor's Name	前橋 兼三	副指導教員 氏 名 Vice Advisor's Name	神谷 秀博	副指導教員 氏 名 Vice Advisor's Name	
論文題目 Title	グラフェン電界効果トランジスタの高機能化による分子検出方法の創成				
<p>論文要旨 (和文要旨(2000 字程度)または英文要旨(500words)) ※欧文・和文どちらでもよい。但し、和文の場合は英訳を付すこと。 Write a summary in Japanese (2000 characters) or in English (500words). If the abstract is written in Japanese, needed to translate into English.</p> <p>センシング技術は様々な分野において測定の簡便化のみならず自動化や遠隔化などで必要とされている。中でも In situ での気体中または溶液中の分子検出は、生体情報の低侵襲モニタリング法として呼気ガス分析や微量検体からのバイオマーカ分析、食料情報の低侵襲モニタリング法として腐敗ガス分析への応用が期待されている。一般に、センサデバイスではターゲットを結合させる部分とターゲットの結合を検出する部分から構成される。本論文で報告する分子検出ではターゲットを結合させる部分としては金属ナノ粒子や有機分子を用い、検出する部分としては共通してグラフェン電界効果トランジスタ (FET) を用いて電氣的に検出している。グラフェンは、移動度が高く、表面の電子状態の変化に敏感な物質であり、高感度センサのチャンネルとして期待されている。本研究では、従来の検出原理と比較して低い検出可能濃度下限と広いダイナミックレンジの実現、官能基選択的な分子検出の実現、従来の溶液中分子検出における制約に妨げられない分子検出の実現、を目的として分子検出方法を創成した。</p> <p>第一章では研究全体の背景および目的を概説した。</p> <p>第二章ではグラフェンという物質自体について、グラフェンをチャンネルに用いたグラフェン FET について、そしてグラフェンに関する研究で主に用いられる分析手法について示した。</p> <p>第三章では第四~第六章で共通で用いているグラフェン FET の作製について、グラフェンの合成から作製した FET の評価までを工程ごとに示した。</p> <p>第四章ではパラジウムの水素吸蔵特性を利用した水素検出方法におけるパラジウム修飾条件が検出性能に及ぼす影響について報告した。パラジウム修飾グラフェン FET の伝達特性が水素への暴露により負方向にシフトすることが確認され、100ppb 程度の低濃度の水素を検出可能なことが示唆された。このメカニズムについては、パラジウムの水素吸蔵に伴う仕事関数の変化がグラフェンのフェルミレベルに影響し、伝達特性のシフトをもたらしたと結論付けた。パラジウム修飾条件を変えた素子を用いて、パラジウム修飾の表面形状を AFM によって評価し、各デバイスの伝達特性のシフトの水素濃度依存性を調べた結果、水素検出感度はパラジウムの修飾状態に大きく依存することが示唆された。</p> <p>第五章ではグラフェン FET を用いて、結合変化を伴う化学反応を電氣的に検出する方法を用いた官能基選択的な分子検出を提案した。従来のグラフェン FET では抗原抗体反応をはじめとする分子間相互作用又</p>					

は酸化還元反応を用いた検出原理が用いられてきた。本研究では、それらよりも強い結合を有しより低濃度領域での検出能が期待できる共有結合を用いた。グラフェンチャンネル上に修飾した N-(9-Acridinyl)maleimide (NAM)がメタンチオール(MeSH)とチオール・エン反応により共有結合を形成し、グラフェンのポテンシャルを変化させることを FET の伝達特性変化から検出した。NAM の修飾は伝達特性の変化と ATR-FTIR から確認され、サイクリックボルタンメトリによりその密度は 0.52 個/nm² と見積もられた。MeSH との反応により伝達特性の負方向シフトが得られ、少なくとも 10 ppb という低濃度の MeSH を検出できることが確認された。この検出メカニズムについては電荷不純物の散乱がグラフェンのポテンシャルに影響し FET の伝達特性が変化したと考えられる。これらの結果より、官能基選択的な化学反応における結合変化を小型デバイスで検出することに成功した。

第六章ではターゲットとの反応に伴う修飾分子のグラフェン FET 上からの脱離を電氣的に検出する方法での分子検出を提案した。従来の FET ベースの溶液センサではゲート絶縁膜表面の修飾分子にターゲットを結合させてターゲットの持つ電荷を検出するが溶液と電極界面に電気二重層が形成されてしまい、ターゲットの電荷はその電気二重層より外側ではカウンターイオンによってシールドされるため、ターゲットの大きさによっては FET では検出は困難だった。本研究ではターゲットの電荷を検出する代わりに修飾分子の脱離を検出することでターゲットを検出した。グラフェンチャンネル上に修飾した N-(1-Pyrenyl)maleimide (PMI) が溶液中のグルタチオンとチオール・エン反応して溶媒への溶解度が増し、グラフェンから脱離してグラフェンのポテンシャルを変化させることを FET の伝達特性から検出した。グラフェン上の PMI の修飾は、電氣的測定、ラマン分光および X 線光電子分光 (XPS) を行うことで評価され、XPS の結果から膜厚は分子層程度であることが示された。GSH との反応後の試料を同様に分析した結果、PMI がグラフェンから脱離したことが確認された。これらの結果より、化学反応による溶解性の変化に誘発された修飾分子の脱離を利用して、溶液中の有機分子を検出することに成功した。

第七章では結論として得られた成果を要約し、本研究の総括を行った。

(英訳) ※和文要旨の場合(300 words)

If the abstract is written in Japanese, needed to translate into English.(300 words)

Sensing technology is required in various fields not only for simplification of measurement but also for automation and remote sensing. In particular, in situ detection of molecules in gas or solution is expected to be applied to exhaled gas analysis as a minimally invasive monitoring method for biological information, biomarker analysis from trace samples, and spoilage gas analysis as a minimally invasive monitoring method for food information. In general, a sensor device consists of a part that binds a target and a part that detects the binding of the target. In this paper, metal nanoparticles and organic molecules are used as the target-binding part, and graphene field-effect transistors (FETs) are commonly used as the detection part for electrical detection. Graphene has high mobility and is sensitive to changes in the electronic state of the surface and is expected to be a channel for highly sensitive sensors. In this study, we have created a molecular detection method that achieves a lower detectable minimum concentration limit and a wider dynamic, a functional group selective molecular detection, and a molecular detection that is not hindered by the limitations of conventional molecular detection in solution.

Chapter 1 outlines the overall background and objectives of the research.

Chapter 2 describes graphene itself, graphene FETs, and the main analytical methods used in graphene research.

Chapter 3 shows the fabrication of graphene FETs, which are commonly used in Chapters 5-6.

In Chapter 4, the effect of palladium modification conditions on the detection performance of the hydrogen detection method using the hydrogen storage property of palladium is reported.

In Chapter 5, a molecular detection method using N-(9-Acridinyl) maleimide (NAM) modified graphene FETs is proposed to electrically detect the chemical reaction involving the change of bond with methanethiol.

In Chapter 6, we proposed a method of molecular detection by electrically detecting not the charge of the target but the desorption of the modified molecule N-(1-Pyrenyl) maleimide (PMI) from the graphene FET due to the reaction of the target with glutathione.

In Chapter 7, we summarize the results obtained and conclude this study.