

審査の結果の要旨

氏名 セーン アレックス チウエイ

導電性を有するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)ハイドロゲルをチャンネルに用いた有機電気化学トランジスタ(OECT)は、その柔軟性からウェアラブルバイオセンサへの応用が期待される。しかしながら、その多くの研究において、チャンネルの電気特性の劣化を避けるため、チャンネルと接触する溶液に導入されるゲート電極に生体分子認識部位を形成している。そのため、バイオセンサとしての感度向上には、生体分子をチャンネル部で反応させ直接検出する手法が求められる。そこで本研究では、PEDOT:PSSハイドロゲルに、生体分子認識部位としてフェニルボロン酸(PBA)を含む相互貫入型ポリマーネットワーク(IPN)を導入し、生体分子をチャンネル部で直接検出可能なデバイスを設計・創製し、その基本特性を調査することを目的としている。

本学位請求論文は5章から構成されている。

第1章では、研究背景を説明し本研究の位置づけを行っている。PEDOT:PSSハイドロゲルをチャンネルとするOECTをバイオセンサへと応用する場合、その多くはOECTを信号変換素子に用い、溶液を介して設置されるゲート電極表面での生体分子認識反応を電氣的に検出する。一方、OECTのチャンネル特性を利用し生体分子認識を行う場合、PEDOT:PSSハイドロゲルへのレセプター分子等の化学修飾を行う必要があるためOECTの電気特性を劣化させる。しかしながら、チャンネルを構成するPEDOT:PSSハイドロゲルは生体分子認識に必要な機能性モノマーの導入が容易であり、チャンネル材料の電気特性を直接検出可能であることから、PEDOT:PSSハイドロゲルチャンネルの新たな材料設計指針を得ることはOECTのバイオセンサ応用に向け重要となる。そこで本研究では、PEDOT:PSSにアクリルアミド(AAm)を骨格としたPBAを含むIPNを導入し、ダブルネットワーク(DN)ハイドロゲルをチャンネルとしたOECTを提案している。

第2章では、PBAを含むDNハイドロゲルをチャンネルとしたOECTの基本特性について記述している。まず、PEDOT:PSSに、AAm/2-AAm-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)/AAmPBAのモノマー組成比を変化させ架橋材及び開始材を混合し、簡便なワンポットフリーラジカル重合法により電極として自立可能なシート状のDNハイドロゲル[PEDOT:PSS:Poly(AAm-co-AMPS-co-AAmPBA)]を作製している。得られたDNハイドロゲルを90℃で荷重負荷することでドレイン及びソース電極を担うAu電極に固定し、チャ

ネルとすることで、一ヶ月程度の長期に亘り生理的環境を想定したリン酸緩衝溶液下で OECT の安定な電気特性評価を実現している。特に、上記溶液下で膨潤した DN ハイドロゲルチャネルは、従来の PEDOT:PSS:PAAm 複合体と比べ数桁大きい約 15 S/m の導電性と約 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高いキャリア移動度を示すことを明らかにしている。このことから、PEDOT:PSS に PBA を含む IPN を導入した DN ハイドロゲルは、PEDOT:PSS 本来の電気特性を劣化させることなく機能性の評価が可能であると結論づけている。

第 3 章では、第 2 章で作製された DN ハイドロゲルをチャネルとする OECT を用いたグルコース検出の原理について記述している。PBA は塩基性溶液下で水酸基を一つ付加した負電荷のテトラヘドラル構造へと平衡移動し、さらにグルコースなどのジオール化合物との間でエステルを形成し平衡反応を示す。一方、生理的環境を想定した中性溶液下においては、PEDOT での酸素還元反応から過酸化水素の生成・分解により水酸化物イオンが生じテトラヘドラル構造を有する負電荷の PBA が形成される。この一連の反応を想定し各平衡状態を考慮すると、グルコース濃度の増加とともにテトラヘドラル構造を有する PBA とグルコースとの間でエステル化が進行し、同時に PBA の負電荷の増加をもたらす。その結果、作製した DN ハイドロゲルをチャネルとする OECT により、グルコース濃度の増加をドレイン電流の変化（ゲート電位一定）として検出することに成功している。特に、グルコース濃度に対する出力変化の検量線から数 mM の検出限界を示し、血中グルコースの検出が十分可能であると結論づけている。

第 4 章では、第 2 章で作製された DN ハイドロゲルをチャネルとする OECT の抵抗スイッチング特性について記述している。PEDOT:PSS ハイドロゲルに基づくメモリデバイスが提案されている中、本研究では、DN ハイドロゲルチャネル OECT が 1 V 以下の低電圧で可逆的な抵抗スイッチング特性を示すことを見出している。特に、ダイナミックな抵抗スイッチング特性の変化は、生体分子認識における感度向上に寄与することが期待されると結論づけている。

第 5 章は本研究の総括である。

本研究では、PEDOT:PSS と PBA を含む IPN との組成比を探索することにより、PEDOT:PSS ハイドロゲル本来の電気特性を劣化させることなく高い導電性を示す DN ハイドロゲルをチャネルとした OECT の作製が可能であることを示している。特に、PBA の導入により生体分子であるグルコースの検出を実現し、さらに低電圧での抵抗スイッチング現象を見出し生体分子認識の高感度化の可能性を示している。本研究は、PEDOT:PSS に代表される OECT のバイオセンシング応用に向け、生体分子認識に寄与する機能性分子をチャネル材料に導入する設計指針を見出した重要な成果であり、マテリアル工学の進歩に貢献するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。