

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：32601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600043

研究課題名(和文) イオン液体とグラフェン電界効果トランジスタを用いたバイオセンサーの開発

研究課題名(英文) Study of bio-sensors based on ionic-liquid top-gated graphene field-effect transistors

研究代表者

黄 晋二 (Koh, Shinji)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：50323663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではイオン液体とグラフェン電界効果トランジスタ(FET)を用いたバイオセンサーの開発に向け、以下の3点について成果を得た。(1) イオン液体トップゲートFETの特性評価を通して、イオン液体の静電容量が大きいほどキャリア移動度が小さくなることが分かった。これは、グラフェンとイオン液体の界面に形成されるポーラロンの影響であると考えられる。(2) 水溶液中でグラフェンFETを動作させることに成功し、水溶液のpHを変化させると伝達特性のディラック点がシフトすることが分かった。(3) サファイヤ基板上のイリジウム薄膜を下地とした単層グラフェンのCVD成長に成功した。

研究成果の概要(英文)：We investigated on the following 3 subjects in order to realize bio-sensors based on the ionic-liquid top-gated graphene field effect transistors (FETs). (1) Through the comparative measurements using four types of ionic liquids, it was found that the mobility of the charge carriers systematically decreases with increasing capacitance of the ionic liquids, approximately proportional to the power of -0.8. The correlation can be attributed to the effect of the polaron formed at the ionic liquid/graphene interface. (2) Fabrication techniques for graphene solution-gated (SG) graphene FETs were established and pH sensing using the SGFET was demonstrated. (3) We have succeed in growing a single-layer graphene film on an Ir(111)/-Al2O3(0001) substrate by using low pressure chemical vapor deposition (CVD).

研究分野：光電子デバイス

キーワード：グラフェン イオン液体 バイオセンサー CVD 電界効果トランジスタ

## 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、その厚さが原子1層分しかないため、表面のみで構成されている物質であると言える。このために、グラフェン中の電子は、周囲に存在する不純物等から大きな影響を受け、ディラック点や電気伝導度が顕著に変化する。これが、実用的なトランジスタを作製する上での大きな問題となっているが、この特徴を逆手に取り、これをセンサーに応用するアイデアが提案されている。図1にグラフェン電界効果トランジスタ(FET)をベースとするバイオセンサーの概念図を示す。タンパク質がグラフェンに吸着した際のグラフェンの電気伝導度変化をチャンネル電流の変化として検出し、センシングを行う手法である。実際、これまでに、タンパク質吸着センシング(Ohno, Nano Letters 2009)やアプタマー修飾を用いた選択的タンパク質センシング(Ohno, JACS 2010)などが報告されている。これらのグラフェンを用いたバイオセンサーは、基本的に水溶液が用いられているが、本研究では、水溶液に代えてイオン液体を用いるバイオセンサーに注目した。水溶液を溶媒として用いた場合、正確なpH調整や水質管理が必要であり、かつ、水に不溶性タンパク質に適用できない等の課題がある。しかし、イオン液体は化学的に極めて安定な物質であり、かつ、軽微な化学修飾を併用することでほとんどのタンパク質が溶解する。これによって、高い汎用性を有するバイオセンサーを実現することができ

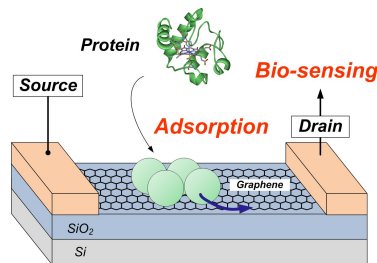


図1: グラフェントランジスタをベースとするバイオセンサーの概念図

る。センサーの応用として、特定の病気においてその量が変動するタンパク質の定量的なセンシングを考えており、これによって高度な医療技術を持たない医療過疎地域でも安価でかつ高精度に、癌検診などの重要な医療診断が可能になる。

## 2. 研究の目的

本研究では、イオン液体を溶媒とする、グラフェン FET を用いたバイオセンサーの開発に向けた基礎研究として、以下の3点について取り組んだ。

(1) イオン液体 / グラフェン界面構造の理解: バイオセンサーの最も重要な部分であるイオン液体とグラフェンの界面がどのような構造になっているかを理解することは、バイオセンサーの動作原理の理解、および高感度化において極めて重要である。本研究では、イオン液体トップゲート型 FET のデバイス特性の評価を通して界面の構造について考察を行った。

(2) グラフェン FET の水溶液中動作: バイオセンサー開発の基礎研究として、グラフェン FET を用いた pH センサーの作製・評価技術の確立に取り組んだ。グラフェン FET を溶液中で動作させるために必要な要素技術、特に FET をセンサーとして実装する技術の確立を行った。

(3) 高品質なグラフェンの合成技術確立: 高感度なセンシングを実現するには、キャリア移動度の高いグラフェンをセンサー電極に用いる必要がある。ここでは、単結晶 Ir 薄膜を下地としたグラフェンの化学気相成長(CVD)に取り組み、単結晶に近い構造を有する高品質なグラフェンの結晶成長技術に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

本研究では、上記の研究目的を達成するために、以下の3点について研究を行った。

- (1) イオン液体トップゲート型グラフェン FET の作製とデバイス特性の評価
- (2) グラフェン FET を用いた pH センサーの作製と評価
- (3) 単結晶 Ir(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板を用いたグラフェンの化学気相成長 (CVD)

### 4. 研究成果

3 つの研究項目に関して得られた成果を項目別に述べる。

- (1) イオン液体トップゲート型グラフェン FET の作製とデバイス特性の評価：

これまで報告されてきたバイオセンサーは一般的に水溶液中での動作が主であるが、本研究室ではイオン液体中での動作に注目している。イオン液体は陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)のみで構成された液体であり、蒸気圧が無視出来るほど小さく、タンパク質を溶解するなどの特徴を持つ。このイオン液体を用いたバイオセンサーを開発するに当たって、センシング部位となるイオン液体/グラフェン界面で起こる現象を理解することは必要不可欠である。このため、本研究では種々のイオン液体中でグラフェン FET を動作させることにより、イオン液体/グラフェン界面で起こる現象を明らかにすることを目的とした。実験では、4 種類のイオン液体に対して、同一のグラフェン FET を使用した実験を行い、FET のトップゲート動作における相互コンダクタンスの評価から、各イオン液体種に対するキャリア移動度を求めた。

表 1 に各種イオン液体を滴下したトップゲート動作測定の結果をまとめ、図 2 にイオン液体の静電容量  $C_{IL}$  に対する移動度  $\mu$  の依存性を示す(静電容量は、Fujimoto, J. Phys.

Chem. 2012 のデータを用いた)。測定結果から  $C_{IL}$  と  $\mu$  の間にはべき関数的な相関があることが分かった。 $\mu$  は  $C_{IL}$  の増加に従い、約-0.8 乗に比例して減少している。この結果は、イオン液体/グラフェン界面においてポーラロンが形成されると考えることで説明できる。イオン液体/グラフェン界面に集まったイオンはグラフェンチャンネル内を走るキャリアとポーラロンを形成するため、キャリアは単独ではなく液体中のイオンを引きずって走行することになり、キャリア移動が遅くなる (S. Ono Appl. Phys. Lett. 2009)。電気二重層内のイオン数密度は誘電率の大きさ、すなわち静電容量の大きさに対応するため、静電容量の増加は界面に形成されるポーラロンの増大につながり、これがキャリア移動度の減少につながると考えられる。

本研究項目では 4 種類のイオン液体を用いてグラフェン FET のトップゲート動作測定を行い、イオン液体の静電容量と移動度にある相関関係を明らかにした。イオン液体の静電容量が大きくなるにつれて移動度が減少していく原因はイオン液体/グラフェン界面に局在したポーラロンの影響であると考えられる。

表 1 各イオン液体に対する測定結果

	静電容量 at 0.1 Hz $C_{IL} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	移動度 $\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	相互コンダクタンス $g_m (\mu\text{S})$
BMIM-BF <sub>4</sub>	2.0	650	5.8
DEME-TFSI	2.7	550	6.9
BMIM-TFSI	3.1	420	5.0
BMIM-TFS	3.9	400	6.8

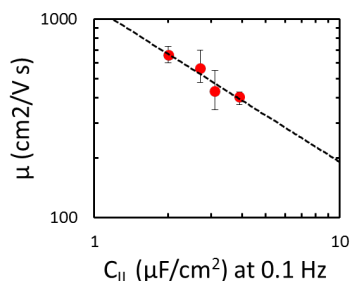


図 2 各イオン液体の静電容量に対する移動度の依存性(log-log スケール)

(2) グラフェン FET を用いた pH センサーの作製と評価：

本研究項目では、グラフェン溶液ゲート型電界効果トランジスタ (solution-gated field-effect transistor 以下 SGFET) を用いた pH センシングを行い、センサー作製技術、および評価技術の確立に取り組んだ。

SiO<sub>2</sub>/Si 基板上にキッシュグラファイトから機械的剥離法により多層グラフェンを得た。この Si 基板にフォトリソグラフィ法と真空蒸着装置を用いて電極 (Au/Cr 120/5.5 nm) を形成した。作製した FET の電極部にワイヤボンダーを用いて Au ワイヤを接着し、電極及び接着部をシリコン接着剤で覆った。その後、シリコンゴムプールを被せグラフェン SGFET を作製した。作製したグラフェン SGFET を図 3 に示す。FET に使用したグラフェンの層数は、光学顕微鏡画像のコントラストとラマンスペクトルの 2D バンドの形状から、7~10 層であると判断した。

実験では、作製したグラフェン SGFET のシリコンゴムプール内に pH 6 に希釈した塩酸をシリコンゴムプール内に 2.5 mL 滴下し、その後 pH 2 に希釈した塩酸を極少量ずつ滴下して pH を変化させた。評価では、ゴムプール内に挿入した参照電極 (Ag/AgCl) にゲート電圧を印可して伝達特性 ( $I_{SD}-V_G$ ) を測定した。



図 3 作製したグラフェン SGFET

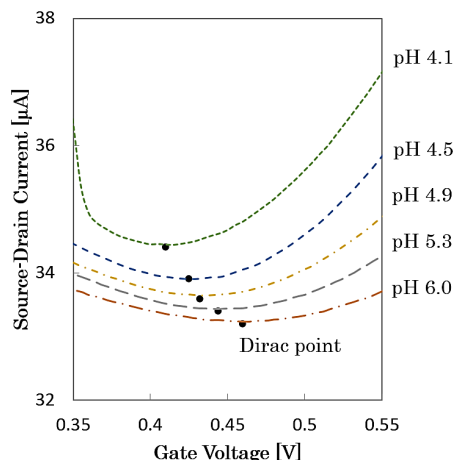


図 4 各 pH における伝達特性

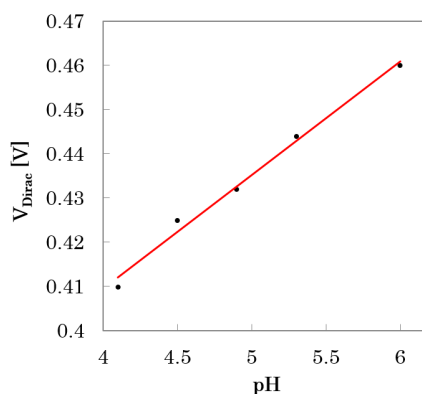


図 5 pH とディラック点の関係

図 4 にトップゲート動作時の伝達特性、図 5 に pH とディラック点 (電流が最小となる点) の関係を示す。印加したソースドレイン間電圧は 10 mV である。図 4 にあるように、異なる pH に対して異なる伝達特性が得られた。また pH の減少に伴い伝達特性におけるディラック点が、負電圧側に約 25.8 mV/pH の感度で直線的にシフトした。この値は、既に報告されている SGFET を用いた pH センサーの感度 26 mV/pH (Y. Ohno, Nano Lett. 2009) とほぼ同じ値であった。

以上のように、グラフェン SGFET を用いた pH センサーの作製・評価技術の確立することができた。今後、センサー特性の再現性を評価した上で、グラフェン表面の化学修飾によるバイオセンシングを是非実現したいと考えている。

### (3) 単結晶 Ir(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板を用いたグラフェンの化学気相成長 (CVD)

CVD 法によって作製するグラフェンは大面積かつ低コストなどの特徴を持つが、下地基板が多結晶である場合、成長するグラフェンも多結晶になる。イリジウム (Ir) はサファイア ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 基板上でのエピタキシャル成長が確認されており、低い炭素固溶度や高い融点を有するため、高品質かつ単層グラフェンの成長の下地基板として適している<sup>[1]</sup>。また、Ir はダイヤモンド成長の基板としても使用されており、グラフェン、グラファイト、ダイヤモンドを用いた炭素系材料エレクトロニクスの基板としても期待できる。

本研究項目では、低圧 CVD 法(LP-CVD)を用いた Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上のグラフェン成長に取り組んだ。

Ir(111)は rf マグネトロンスパッタリング法により $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に成膜を行った。450 °Cでの成膜を行った後、高真空下 930 °Cで 30 分間アニールを行うことにより基板の表面平坦性を向上させた。作製した Ir(111)下地について X 線回折測定を行い、 $2\theta$ - $\omega$ 、極点図、ロッキングカーブにより配向性の評価を行った。また、原子間力顕微鏡 (AFM) により表面形状を観察した。グラフェンの成長には熱 CVD 法を用い、Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板を H<sub>2</sub> 雰囲気中

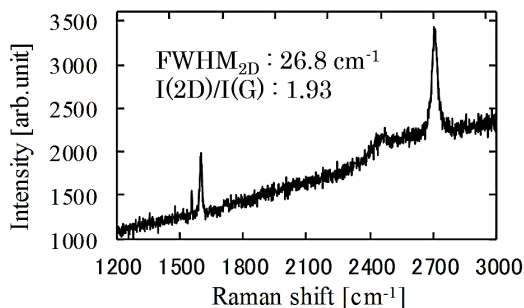


図 6 Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)上に CVD 成長したグラフェンのラマンスペクトル

1000 °Cで 30 分間アニールした後、低圧下において CH<sub>4</sub> 及び H<sub>2</sub> を 30 分間供給した。成長温度をパラメーターとして、ラマン分光測定により作製したグラフェンの評価を行った。図 6 に、成長温度を 1000 °C、H<sub>2</sub> 流量、CH<sub>4</sub> 流量を各 20, 10 sccm, 全圧を 1000 Pa として成長させたグラフェンのラマンスペクトルを示す。グラフェン特有の 2D および G バンドにピークが見られ、それぞれのピーク比 I(2D)/I(G)は 1.93 であった。また、2D バンドは単一のローレンツ関数によってフィッティングでき、その半値幅 FWHM<sub>2D</sub> は 26.8 cm<sup>-1</sup> であった。以上から単層グラフェンの存在が示唆される。また、欠陥に由来する D バンドのピークは見られず、このことから高品質なグラフェンが作製できたと考えられる。

以上のように、本研究では、エピタキシャル成長させた単結晶 Ir(111)下地上に LP-CVD 法によってグラフェンを成長させることに成功した。

### 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. Y. Mulyana, M. Horita, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, and S. Koh, “Thermal reversibility in electrical characteristics of ultraviolet /ozone-treated graphene”, Appl. Phys. Lett. **103**, 063107 (2013) 査読有

2. F. Matsui, R. Ishii, H. Matsuda, M. Morita, S. Kitagawa, T. Matsushita, S. Koh, and H. Daimon, “Characterizing Edge and Stacking Structures of Exfoliated Graphene by Photoelectron Diffraction”, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 110110 (2013) 査読有



〔学会発表〕(計 4 件)

1. Shinji Koh, “Graphene for electrochemical sensor applications”, 4th International Mini-symposium on Coordination Chemistry for Advanced Materials, Aoyama Gakuin University, April 10 2015 (Invited talk).

2. 齋藤 祐太、島田 諒人、児玉 英之、澤邊 厚仁、黄 晋二、「Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 基板を用いたグラフェンの LP-CVD 成長」第 62 回応用物理学会春季学術講演会予稿集、東海大学、2015 年 3 月 11 日

3. Y. Saito, R. Shimada, H. Kodama, A. Sawabe, S. Koh, “CVD Growth of Graphene on Ir(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)”, MRS-J/E-MRS 国際ジョイントシンポジウム、横浜情報文化センター、2014 年 12 月 11 日

4. Yana Mulyana、上沼睦、石河泰明、黄晋二、浦岡行治「UV/O<sub>3</sub> 処理および UV 照射による酸化還元後のグラフェンの伝達特性」第 61 回応用物理学会春季学術講演会予稿集、青山学院大学、2014 年 3 月 18 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/index.html>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

黄 晋二 (KOH, Shinji)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 50233663

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

山下 一郎 (YAMASHITA, Ichiro)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号 : 30379565

上久保 裕生 (KAMIKUBO, Hironari)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号 : 20311128