

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03402

研究課題名(和文)再生可能な100万桁のダイナミックレンジを有するグラフェンバイオFETの創製

研究課題名(英文)Creation of graphene bio FET with renewable 1 million digit dynamic range

研究代表者

中村 篤志(Nakamura, Atsushi)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：50402243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、大面積の直接成長したグラフェン表面の二次元構造の特異的な表面を利用した電界効果型増幅器のセンシング層を形成し、再生可能で高感度のバイオFETを開発することである。検出メカニズムの解明のためにグラフェンに類似表面を持つ二次元層状材料である二硫化モリブデン薄膜、比表面積を拡大した酸化亜鉛ナノワイヤー等のチャネル材料の成長ならびにデバイス作製と電気化学的評価まで拡大した。作製したセンサは、ヒステリシス幅、ドリフト量共に従来報告されている他の材料を用いたバイオセンサーと比較して良好な特性を示すことが解った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年個別医療・ヘルスケアに注目が集まっており、専門機関に係らずとも簡便で安価に診断することができるバイオセンサが求められている。本研究では、グラフェンの電界効果トランジスタ特性を利用したバイオセンサ応用の検討を行った。得られたグラフェン膜による電気化学的評価としてpHセンサー動作することを実証した。多種多様なセンサーの中で、電気化学センサーをはじめ、電界効果トランジスタ(EGFET)タイプのセンサーは、小型化が可能で、高入力インピーダンス、低コスト、シンプルなどの特徴により、生体適合性材料を含む幅広い材料を使用するための有望なデバイスである。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop a reproducible and highly sensitive bio-FET by forming a sensing layer of a field-effect amplifier using a unique surface of a two-dimensional structure of a large-area directly grown graphene surface. In order to elucidate the detection mechanism, we expanded to molybdenum disulfide thin film, which is a two-dimensional layered material with a surface similar to graphene, growth of channel materials such as zinc oxide nanowires with expanded specific surface area, device fabrication and electrochemical evaluation. It was found that the fabricated sensor exhibited good characteristics in both the hysteresis width and the drift amount compared with biosensors using other materials that have been reported previously.

研究分野：表面・界面物性

キーワード：生体材料 表面・界面物性 先端機能デバイス 電子・電気材料 複合材料・物性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、大面積の直接成長したグラフェン表面を有機半導体膜で化学修飾化を施した電界効果型増幅器のセンシング層を形成し、再生可能で高感度・100万桁の検出ダイナミックレンジを有するバイオ FET を開発することである。2 インチ相当面積の基板を用い、残留金属不純物の無い直接成長されたグラフェン層の二次元ハニカム原子配置上を、蒸着重合方で、生体物質と特異結合する官能基を有する有機半導体膜を配向制御堆積して生体分子認識機能を有する分子プローブ固定されたグラフェン FET を作製する。分子吸着機能を用いて、特異的に捕獲したタンパク質の観察や局所的相互作用を評価する。応用として、複数タンパク質の存在下での微量の目的タンパク質の高感度検出や、表界面における立体障害性等の構造を視覚化し、本素子のバイオ応用への有効性を実証する目的で研究に着手してきた。

2. 研究の目的

グラフェンは CVD 合成の技術進展が目覚ましく、グラファイト結晶の機械的剥離フレークのサイズ制限を克服出来る大面積合成が実現されている。しかしながら、触媒金属の残留、基板への転写プロセス並びに洗浄の煩雑性、転写時に導入されるグラフェン膜のシワや破れの導入等の課題がある。そこで本研究では、グラフェンの合成に触媒を用いずに基板にグラフェンを直接合成することを検討し、得られたグラフェン膜による電気化学的評価として pH センサ動作することを実証した。その結果で解ったことは、検出感度に及ぼす影響にグラフェン薄膜の欠陥密度と負の相関があり、必ずしも高品質グラフェン結晶が高感度検出特性を示さないことである。さらに、検出時間の安定性 (ドリフト)、繰り返し検出特性 (ヒステリシス) もセンサ性能の指標になることから、グラフェン表界面におけるイオン種の相互依存性を追求することとした。比較実験のために、グラフェンに類似表面を持つ二次元層状材料である二硫化モリブデン薄膜、比表面積を拡大した酸化亜鉛ナノワイヤー等のチャンネル材料の成長ならびにデバイス作製と電気化学的評価を追加して検討した。

3. 研究の方法

グラフェン膜の直接合成

グラフェン膜は、p 型 Si ウェーハ上の 10~15 mm 四方の熱酸化 SiO₂ 上ならびに両面研磨 r 面 (01-12) のサファイア基板上に堆積した。成長前に、基板を洗浄した後、アセトンとエタノール、H₂O₂/H₂SO₄ 溶液を 60°C で 15 分間洗浄した後、水で洗浄した。グラフェン薄膜は、炭素源としてエタノール蒸気を、キャリアガスとして超高純度アルゴン (純度 99.999%) を使用して、化学蒸着 (CVD) システムで成長させた。基板を管状炉に入れ、反応チャンバーを 0.01 Torr まで排気した。次に、180 sccm の Ar を 10 Torr の圧力で CVD チャンバーに導入し、温度を 1000°C に上げた。安定化後、エタノール流を 10、30、および 60 分間維持しながら、システムに 1 sccm のエタノールを導入した。その間に、グラフェン薄膜の成長が起った。その後、エタノールの流れを止め、基板を自然に室温まで冷却した。

電解液の準備

pH4.01 のフタル酸緩衝液、pH6.86 のリン酸緩衝液、pH9.18 のホウ酸緩衝液、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液、塩化ナトリウムの pH 溶液を用いた。水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液のアリコートを追加して、溶液の pH 12.0 を調整した。溶液の pH は、NaCl および蒸留水を加えることにより、総イオン強度 10 mM に調整された。

センサーデバイスの製造

グラフェン FET pH センサの構成を図 1 に示す。センサは、FET の導電チャンネルとして機能する合成された GC フィルムを組み込んだソースおよびドレイン電極で構成されている。本研究では、2 種類の pH センサについて検討した。1 つはソリューショントップゲート FET 構造 (GC-FET) で、もう 1 つは拡張ゲート FET 構造 (GC-EGFET) である。GC-FET の場合、FET デバイスの製造プロセスは、図 1 (a) および (b) に示すように、ソースとドレインの 2 つの電極を備えたチップの準備から始まる。図 1 (a) にセンサーチップの写真を、図 1 (b) にセンサ上面図と断面図の概略構成を示す。GC フィルムサンプルを、両面カーボンテープを使用して、厚さ 20 mm×150 mm×0.5 mm のカットされた PET プレートに貼り付けた。直径 0.5mm のリード線を GC フィルム表面側の銀ペーストに貼り付け、ソース・ドレイン電極を形成した。最後に、電極とリード線の接続を電解質から保護するために、電極領域をエポキシ樹脂でカプセル化した。ソース電極とドレイン電極のギャップ距離は約 1cm である。センサの感知領域は、幅 1cm、長さ 1cm (1cm²) として設計された。拡張ゲート FET 構造 (GC-EGFET) の場合、EGFET は 2 つの部分に分かれている。1 つは、基本的に GC-FET センサーチップのセットアップと同じである高感度メンブレンを含むセンシング構造であり、もう 1 つは MOSFET 構造でした。図 1 (c) の右側に示すように、GC 表面の敏感な膜は、MOSFET のゲート電極に取り付けることにより、ソースとドレインを短絡することによって接続される。検知構造と参照電極を緩衝液に浸し、MOSFET のゲートに接続した。MOSFET は、商用デバイス 2SK369 を用いた。

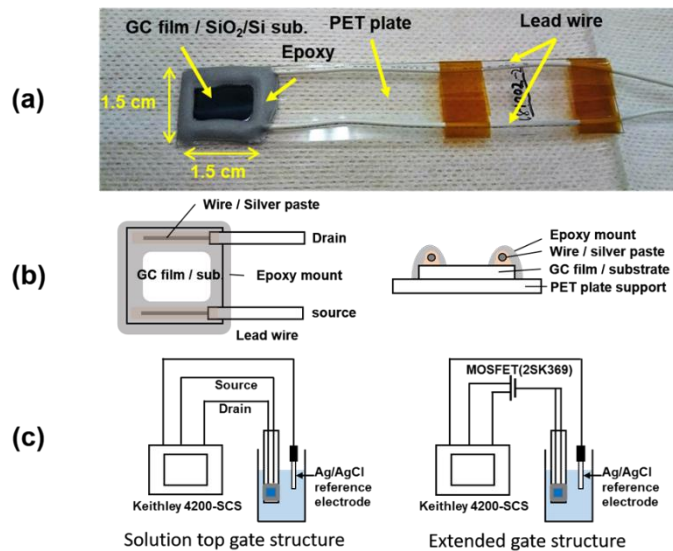


Figure 1. Schematic configuration of the sensing performance measurement system of solution gated CG FET and extended gate FET pH sensors. (a) The photograph of the sensor chip, (b) Schematic illustrations of the structure of the sensor chip for the top view and the cross-sectional view, (c) the measurement system for the solution top gate structure and the extended gate structure.

4. 研究成果

グラフェン直接成長形状評価

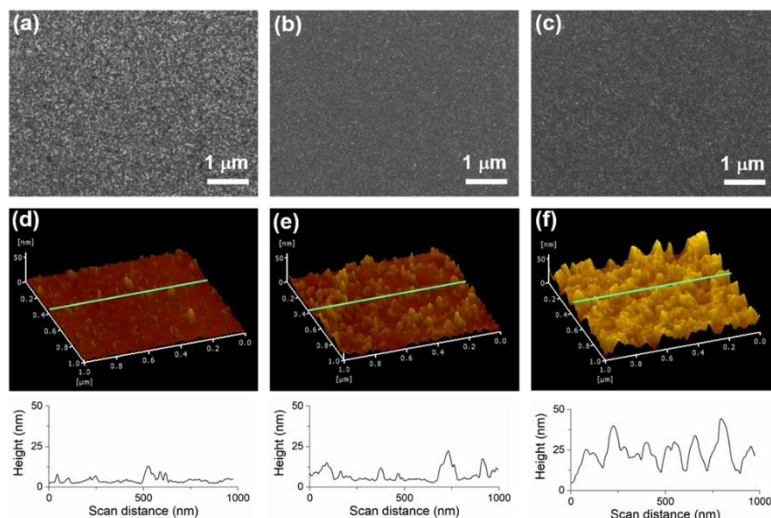


Figure 2. FE-SEM images of glassy carbon films directly grown on SiO_2/Si substrate with different growth time; (a) for 10min, (b) for 30min, and (c) for 60min, respectively. AFM images of the samples; (d) for 10min of sample (a), (e) for 30min of sample (b), and (f) for 60min of sample (c), respectively. The bottom insets show scan profiles indicated in the AFM images respectively.

図 2(a)~(c)は、それぞれ 10 分間、30 分間、60 分間堆積させたグラフェン膜の FE-SEM 画像を示す。図 2(d)~(f)はサンプル(a-c)の AFM 画像を示し、下部はそれぞれ AFM 画像で示されるスキャンプロファイルを示す。フィルムは数十 nm サイズのナノ粒子のような構造で構成されており、成長時間の増加に伴って密に詰まり、表面積の大きい 3 次元構造が形成されることがわかる。フィルム表面の粗さの RMS は、10 分の 1.9 nm、30 分の 4.0 nm から 60 分の 7.8 nm に増加した。10 分間と 30 分間堆積された膜は基本的に均一だが、60 分間の GC のドメインは大きく、表面は AFM 画像でよりバンピーに見えるが、FE-SEM 画像は滑らかな表面に見える。表面粗さが大きいため、膜厚の確認が困難だった。1000°C で SiO_2/Si 基板上に成長させた GC 膜の典型的な断面 TEM 顕微鏡写真を図 3 に示す。ガラス状炭素層の微細構造は乱層状グラファイト層が無秩序なネットワークとして現れ、矢印でマークされている。グラフェン層の不明瞭な断片は、小さなドメインを有する基板に対して弱く配向されている可能性がある。カーボンナ

ノ格子の横方向ドメインは3~5 nm で、0.3~0.5 nm の格子間隔を示す。

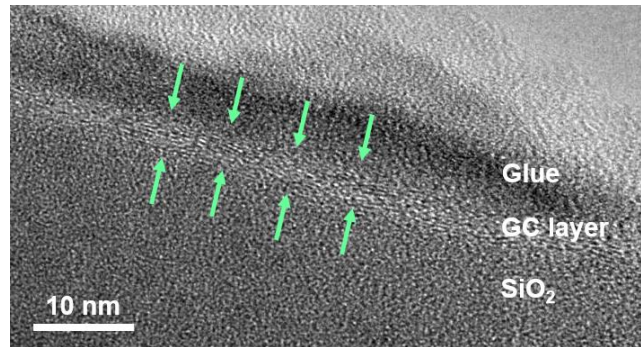


Figure 3. High-resolution TEM image of GC film grown on SiO₂/Si substrate at 1000°C.

結晶構造評価

図4は、さまざまな成長時間で1000°Cで成長させたGC膜のラマンスペクトルと、グラファイト構造の参照としてのHOPGを示す。一次および二次ラマンスペクトルが観測された。GCの1次ラマンスペクトルは、主に2つのピークで示され、約1580cm⁻¹ (Gピーク)と約1350cm⁻¹ (Dピーク)にあった。Gピークは、GC構造のグラファイトのようなナノ粒子の面の格子振動に割り当てられる。Dピークはいわゆる無秩序ピークであり、グラファイト材料の小さな結晶子サイズで頻繁に見られる。HOPGのDピークは無視できるほど小さい。Gピークの波数の多い側にある1615cm⁻¹付近 (D'ピーク)に小さなピークがある。多くの場合、D'ピークは小さいため、GとD'の組み合わせピークから分解することは困難だが、「Gピーク」のピーク位置は、グラファイトのGピーク (HOPG)に比べて広くて高くなっている。GCの2次ラマンスペクトルも2つのピークによって支配される。ここで、約2710cm⁻¹のD1ピーク (2D1ピーク)の倍音と約2930cm⁻¹の結合トーン (D1+Gピーク)である。グラフェンの場合、グラファイトの単一層であり、2D1ピークは単一の鋭いピークに見える。グラフェン層がスタックの層数を増やすと、2D1ピークの高さが大幅に減少する。最後に、バルクグラファイトの2Dピークは、2D1と2D2の2つの成分で構成される。グラッシーカーボンの場合、2D1ピークの強度は成長時間の増加とともに減少する。これはグラファイト様ドメインの層数の増加の影響である可能性がある。さらに、10分ガラス状炭素の2D1バンドの強度が低いのは、グラフェンのようなドメインの横方向のサイズが小さく、欠陥密度が高いため、I_D/I_G比が高いためと考えられる。

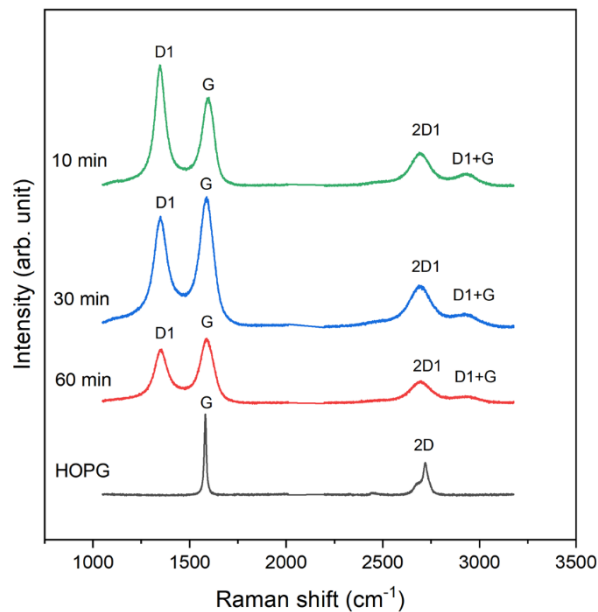


Figure 4. Overview of the Raman spectra for GC films grown at 1000°C for different growth time from the range of 10min to 60min, and HOPG as a reference for graphite structure.

化学結合的評価

図 5(a)は、成長時間と HOPG が異なる GC 膜の XPS スペクトルを示す。HOPG サンプルをプラスチックテープで表面からいくつかの層から剥がして、新しい面を露出させた。GC フィルムと HOPG のスペクトルは、284 eV に特徴的な C1s ピークを示す。10 分の GC フィルムは、Si 2p、Si 2s、O 1s ピークを含む C 1s も示す。それらは、SiO₂/Si 基板によるものである。C1s コアレベルの XPS スペクトル(図 5(b))は、sp² 炭素フレームワークに割り当てられた 284 eV のピークと、メインピーク線の高結合エネルギー側にある 285 eV の sp³ ハイブリダイズ状態によって支配される。GC フィルムのこれらのスペクトルの特徴は、HOPG とほぼ同じであり、GC 構造の炭素が sp² 形成を示すことを示唆している。sp³ 混成状態の分解は、炭素原子が化学環境を経験したときに発生する炭素-水素結合基に割り当てることができる。XPS の結果を含む GC の特性から、GC 膜は非常に無秩序な構造、粗い表面(言い換えれば、表面体積比が高い)であるにもかかわらず、層状構造は sp² 炭素層とバルクグラファイトを示し、グラフェン、還元グラフェン酸化物(rGO)、カーボンナノチューブ(CNT)の代替としてフィルムを利用できる。

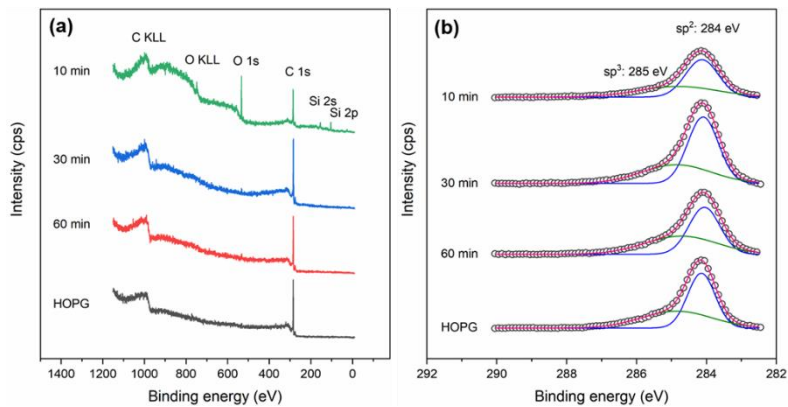


Figure 5. XPS spectra of GC films with different growth time and HOPG as a comparison. (a) XPS survey spectra and (b) XPS C1s core level spectra for the GC films and HOPG.

直接成長グラフェン薄膜はエタノール原料を用いた CVD 法によって合成石英基板上に成膜した。エポキシ樹脂でソース・ドレイン電極をカプセルし、開口面積 1cm² の検知領域を設けた電解溶液ゲート電界効果トランジスタを作製した。Ag/AgCl カロメル電極を参照電極 (ゲート電極) に用いた。図 6(a)は pH7 電解溶液中においてドレイン電圧を 2V に固定した時の伝達特性 (I_{DS}-V_G)を示す。約 0.54V に電荷中性点(CNP)を持つアンバイポーラー特性を示し、正孔移動度並びに電子移動度はそれぞれ 327cm²/Vs, 124cm²/Vs であった。電解溶液の pH を 4~12 に変化させた時の CNP 電圧のシフトから傾きを求め、20.48mV/pH のプロトン検出感度を持つことが明らかとなった(図 6(b))。今後、直接成長グラフェン薄膜によるバイオセンサ応用がさらに期待出来る。

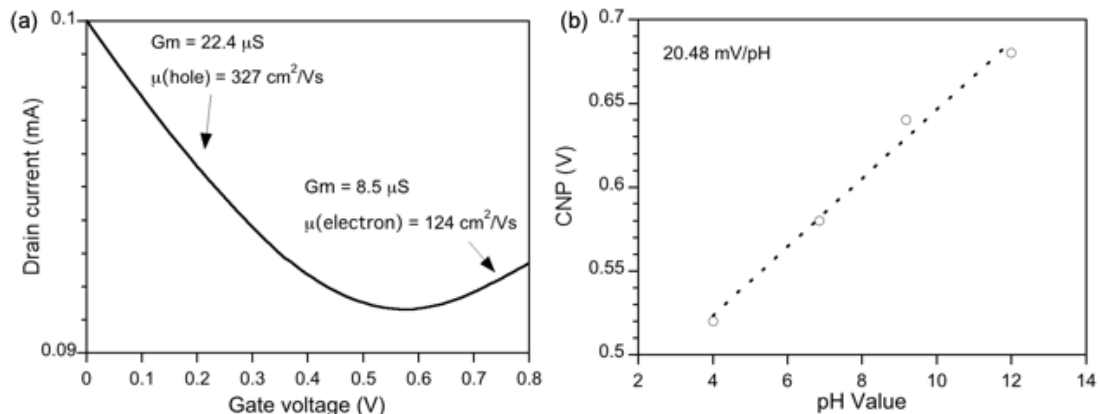


Fig.6 (a) I_{DS}-V_G characteristics, (b) CNP shifts in different buffer solution with pH values where a sensitivity of 20.48 mV/pH was obtained.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shinzawa Ryosuke, Otsuka Ayaka, Nakamura Atsushi	4. 巻 1
2. 論文標題 Growth of glassy carbon thin films and its pH sensor applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s42452-019-0181-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Momose Tomohiro, Nakamura Atsushi, Daniel Moraru, Shimomura Masaru	4. 巻 8
2. 論文標題 Phosphorous doped p-type MoS2 polycrystalline thin films via direct sulfurization of Mo film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025009 ~ 025009
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5019223	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Atsushi, Kawakami Shotaro	4. 巻 9
2. 論文標題 An actuator?sensor hybrid device made of carbon-based polymer composite for self-sensing systems	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 065311 ~ 065311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5100110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 今井喬大、森 拓海、丹羽貴大、中村篤志
2. 発表標題 電界紡糸法による酸化チタン多孔質ナノファイバーの作製
3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 燎、横北拓大、中村篤志
2. 発表標題 Al ₂ O ₃ 薄膜のALD低温成長と評価
3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森 拓海、今井喬大、丹羽貴大、中村篤志
2. 発表標題 形状記憶ポリウレタンナノファイバーの電界紡糸条件の検討
3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚朱夏、新澤亮介、中村篤志
2. 発表標題 ナノカーボン薄膜の成長と溶液ゲートトランジスタの作製
3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村優樹、百瀬友博、中村篤志
2. 発表標題 二硫化錫薄膜のCVD直接成長
3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹羽貴大、今井喬大、森 拓海、中村篤志
2. 発表標題 電界紡糸法による酸化亜鉛ナノファイバー径の制御
3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新澤亮介、大塚朱夏、百瀬友博、中村篤志
2. 発表標題 二次元層状材料のバイオセンサ応用
3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 百瀬 友博、中村 篤志
2. 発表標題 直接成長により作製したリンドープMoS ₂ 薄膜によるFET動作特性
3. 学会等名 第65回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 曇 艶、玉木 克明、徳永 悠輝、久保野 敦史、松原 亮介、中村 篤志
2. 発表標題 直接成長グラフェンFETを用いたK ⁺ イオンの特異検出
3. 学会等名 第65回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 玉木 克明、中村 篤志
2. 発表標題 グラフェンの結晶性がpHセンサのダイナミックレンジに及ぼす影響
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 百瀬 友博、中村 篤志
2. 発表標題 MoS ₂ :P薄膜の直接成長と物性評価
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川上 翔太郎、中村 篤志
2. 発表標題 MWCNTs/PDMSによる電熱アクチュエータの形状比較
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横北 拓大、竹下 啓太、中村 篤志、武田 正典
2. 発表標題 アルコールCVDによるAl ₂ O ₃ 薄膜上のグラフェン直接成長
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	下村 勝 (Shimomura Masaru) (20292279)	静岡大学・創造科学技術大学院・教授 (13801)	
研究分担者	松原 亮介 (Matsubara Ryouzuke) (60611530)	静岡大学・工学部・助教 (13801)	
研究分担者	久保野 敦史 (Kubono Atsushi) (70234507)	静岡大学・工学部・教授 (13801)	
研究分担者	武田 正典 (Takeda Masanori) (80470061)	静岡大学・工学部・准教授 (13801)	