

令和元年6月18日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14859

研究課題名(和文) 導電性基板上での高密度カーボンナノチューブフォレストの構造制御と電子デバイス応用

研究課題名(英文) Growth control of high-density carbon nanotube forests and application to electronic devices

研究代表者

杉目 恒志 (Sugime, Hisashi)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：60716398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高密度カーボンナノチューブフォレストを用いた高感度・高耐久性な立体型櫛型電極(IDE)の開発とバイオセンサへの応用を行った。サイクリックボルタムメトリによる $K_4[Fe(CN)_6]$ の電気化学的な測定の結果、Au電極IDEと比較してCNTフォレストIDEでは酸化還元電流が定常状態に早く到達した。アスコルビン酸共存下におけるドーパミンの測定の結果、線形領域が $100\text{ nM} - 100\text{ }\mu\text{M}$ 、検出感度が $14.3\text{ mA mol}^{-1}\text{ L}$ 、検出限界(LOD,  $S/N=3$ )が $42\text{ nM}$ とCNTF-IDEは高い特性を示した。また繰り返し測定において汚染による性能劣化が少なく、高い耐久性を持つことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学センサに用いる電極材料として、カーボン電極は従来の金属電極と比較して高感度が得られることが期待される。中でも高い導電性と表面積を持つカーボンナノチューブを用いることでより高感度になることが期待できる。一方で従来の成長方法では電極応用するための適した構造を作製することが難しかった。本研究ではオリジナルの触媒と成長技術を用いて微細構造を作製し、実際に分析物を高感度に測定可能であることを示した。今後さらに技術開発を行うことで、小型かつ高感度なバイオセンサや医療技術などへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Highly-sensitive interdigitated electrode (IDE) with vertically-aligned dense carbon nanotube forests directly grown on conductive supports was demonstrated by combining UV lithography and low temperature chemical vapor deposition process ( $470\text{ }^\circ\text{C}$ ). The cyclic voltammetry measurements of  $K_4[Fe(CN)_6]$  showed the redox current of IDE with CNT forests (CNTF-IDE) reached the steady state much more quickly compared to that of conventional gold IDE (Au-IDE). The selective detection of dopamine (DA) under coexistence of L-ascorbic acid with high concentration ( $100\text{ }\mu\text{M}$ ) was achieved with the linear range of  $100\text{ nM} - 100\text{ }\mu\text{M}$  and the limit of detection (LOD,  $S/N = 3$ ) of  $42\text{ nM}$ . Compared to the conventional carbon electrodes, the CNTF-IDE showed superior anti-fouling property, which is of significant importance for practical applications, with a negligible shift of half-wave potential ( $E_{1/2} < 1.4\text{ mV}$ ) for repeated CV measurement of DA at high concentration ( $100\text{ }\mu\text{M}$ ).

研究分野：化学工学

キーワード：カーボンナノチューブ バイオセンサ 化学気相成長 スパッタ リソグラフィ

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ナノマテリアルはその優れた物性から産業や医療などにおいて重要な役割を果たしており、カーボンナノチューブ(CNT)も次世代の素材として大きな期待がされている。CNTは炭素原子のみで成る一次元構造体であり、(1)優れた電氣的・機械的・化学的特性や生態適合性を持つこと、(2)ナノメートルスケールの直径と高いアスペクト比を持ち微細化可能であること、などの特長を持つ。このことから、エネルギー・素材分野や医療・エレクトロニクス分野など、応用分野の裾野が広く、次世代技術にCNTが与えるインパクトは非常に大きい。

しかし実現例は未だほとんどなく、これは特性を活かすための構造制御が難しい事に由来している。CNTが基板に垂直配向している「フォレスト」の成長技術はCNTを電子デバイスに直接組み込むことが可能であるため有力な手法である。この際、最大の課題の一つは、導電性基板上でのCNT高密度化が難しいことにある。化学蒸着(CVD)法は比較的低温(400-900°C)でCNTを成長させられる手法であり、膨大な研究がなされている。しかし、多くの研究例が絶縁体基板上への成長であるため、CNT-下地間に電氣的なコンタクトが無く応用が限定される。一方で導電性基板は、表面エネルギーが大きく触媒金属がナノ粒子を形成しにくく高密度化が難しい。このため基板表面の状態を制御しデバイスに直接組み込む成長プロセスが極めて重要である。本研究では高性能な電子デバイスへの応用を目指した、導電性基板上の高密度CNTフォレストの構造制御とデバイスの作製・評価を目的とする。

## 2. 研究の目的

### 導電性基板上でのCNTフォレスト成長の基礎検討

導電性基板上の高密度CNTフォレストの応用範囲を広げるため、CVDのプロセスパラメータ(温度、ガス分圧、ガス種など)を制御することで、CNTの結晶性の向上や、導電性下地との電氣的コンタクト、また各応用に合わせたフォレスト構造(高さ、CNTの数密度)の最適化を行う。さらに新規導電性下地と触媒の組合せ、ガラス基板など廉価な基板上での成長や、工業的に簡易な常圧のプロセスを検討し、より汎用的な成長技術の開発を狙う。

### UVリソグラフィを用いた立体型櫛型電極の作製

高密度CNTの特性を活かした応用例として、バイオセンサなどに用いられる櫛型電極に着目し、UVリソグラフィを用いて10 $\mu\text{m}$ 以下のパターンニング成長を行う。既存の多くの櫛型電極が平面型であるのに対して、CNTフォレストを用いることで、高感度な立体型櫛型電極を作製し特性評価を行う。リソグラフィプロセスが触媒活性やCNT数密度へ与える影響を調べ、センサの特性を溶液中の化学種の酸化還元反応を測定することで測定する。得られた結果をフィードバックし、CVDプロセスパラメータの最適化を行うことで、フォレスト構造(高さ・幅・ピッチ)を最適化し、高感度な小型バイオセンサへの応用を狙う。

## 3. 研究の方法

### 1. 新規導電性下地とCNTフォレスト構造の基礎的な検討と高品質・汎用プロセス化

Cu以外の導電性下地としてより酸化しにくく安定なAuを検討する。次に、CNTの結晶性向上による導電性の改善を狙い、450°Cよりも高温の条件についても検討する。低圧条件のプロセスに加えて、より簡易で工業プロセスに適用可能な常圧のプロセスも検討する。CNTフォレストの成長前後の触媒粒子の構造をSEMやTEMなどにより測定し、成長停止メカニズムの理解と制御を目指す。

### 2. UVリソグラフィによる10 $\mu\text{m}$ 以下のパターンニング成長と立体型櫛型電極の作製・評価

UVリソグラフィを用いて、従来の平面型櫛型電極にCNTフォレストを10 $\mu\text{m}$ 以下程度でパターンニング成長させ、より低い検出限界濃度が期待される立体型櫛型電極の作製を行う。フォレストの形状、レジスト膜厚やリフトオフ条件を最適化し、測定物質の酸化還元反応の回数が増える構造を検討する。リン酸緩衝生理食塩水(PBS)中のドーパミンを測定し、検出限界濃度が100 nM、線形応答領域が100 nM - 100  $\mu\text{M}$ 程度の特長を目指す。微細化プロセスが触媒活性やCNTフォレスト構造に与える影響を調べ、触媒膜厚などの最適化にフィードバックする。

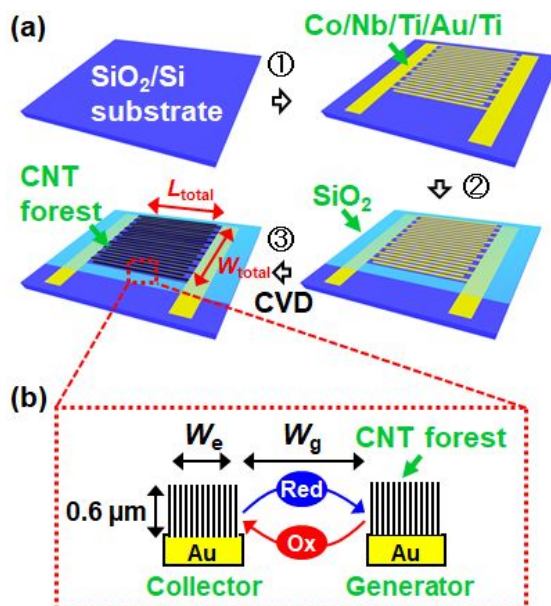
## 4. 研究成果

UV露光装置を用いてレジストをSi基板(18mm $\times$ 15mm)またはガラス基板( $\phi$ 63.5 mm)上にパターンニングし、金属電極(Au/Ti)をe-beam蒸着によって堆積させた。その上に下地層(Ti)と触媒(Co/Nb)とをスパッタ担持し、レジストをアセトンでリフトオフした(Fig. 1a)。SiO<sub>2</sub>保護層をパターンニングするために再びUV露光装置を用いてレジストをパターンニングした(Fig. 1a)。最後に化学気相成長(CVD)法によってC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を用いて金属電極上のみ高密度CNTフォレストを低温成長させることで、CNTフォレスト付きの立体型櫛型電極(CNTF-IDE)の作製を行った(Fig. 1a)。成長温度は470°C、圧力は常圧にて行った。Fig. 1bに立体型櫛型電極とレドックスサイクルによる動作メカニズムの概略図を示す。 $L_{\text{total}}$ は1 mm、 $W_{\text{total}}$ を0.5 mmに固定し、 $W_e$ と $W_c$ を2 - 5  $\mu\text{m}$ で変えて特性の評価と最適化を行った。リファレンスとして、CNTを成長

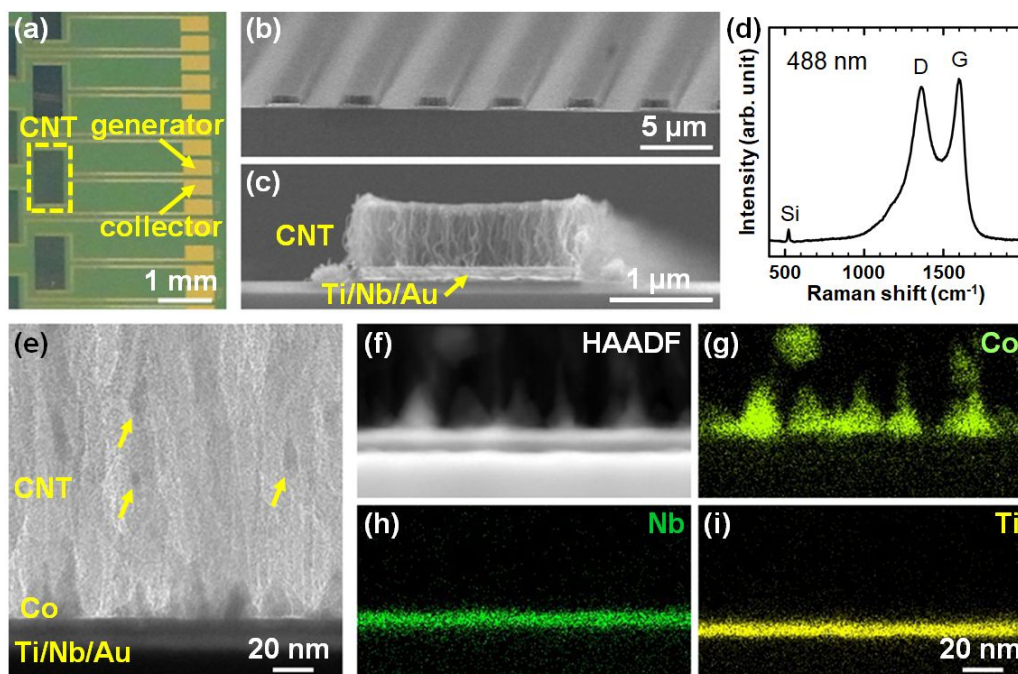
させていない IDE(Au-IDE)も作製し特性を比較した。

まず初めに CNT フォレストの構造の評価を走査型電子顕微鏡(SEM), ラマンスペクトル, 透過型電子顕微鏡(TEM)によって行った。Fig. 2a に櫛型電極の写真を示す。点線で示した黒くなっている部分がセンサー部分であり, CNT フォレストが成長している。この部分を SEM によって観察した結果を Fig. 2b, c に示す。高密度 CNT フォレストが, パターニングした電極上のみ成長していることが分かる。ラマンスペクトルの結果から  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近の G-band と  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近の D-band が観察され, 典型的な Multi-wall CNT (MWCNT) が成長していることが確認された(Fig. 2d)。電極と CNT フォレストの界面を断面 TEM によって観察した結果, ほぼ全ての Co 粒子が電極上に存在し, 一部 CNT の中に取り込まれているものも確認された(Fig. 2e 矢印)。また EDS による元素マッピングを取ると Ti と Nb の層がそのままの構造で保持されていることが確認された(Fig. 2f-i)。

次に電気化学センサとしての特性評価を行った(Fig. 3)。まずは酸化還元反応を起こす  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $100\text{ }\mu\text{M}$ ) を  $\text{KCl}$  ( $100\text{ mM}$ ) の水溶液の中に溶かしたサンプルをサイクリックボルタンメトリによって測定した。参照電極は  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を用いて, スキャンレートは  $10\text{ mV s}^{-1}$  で行った。シングルモード(レドックスサイクル無し)ではジェネレータとコレクタの電位を同じにしてスキャンし, デュアルモード(レドックスサイクリング有り)ではコレクタの電位を  $-0.1\text{ V}$  に



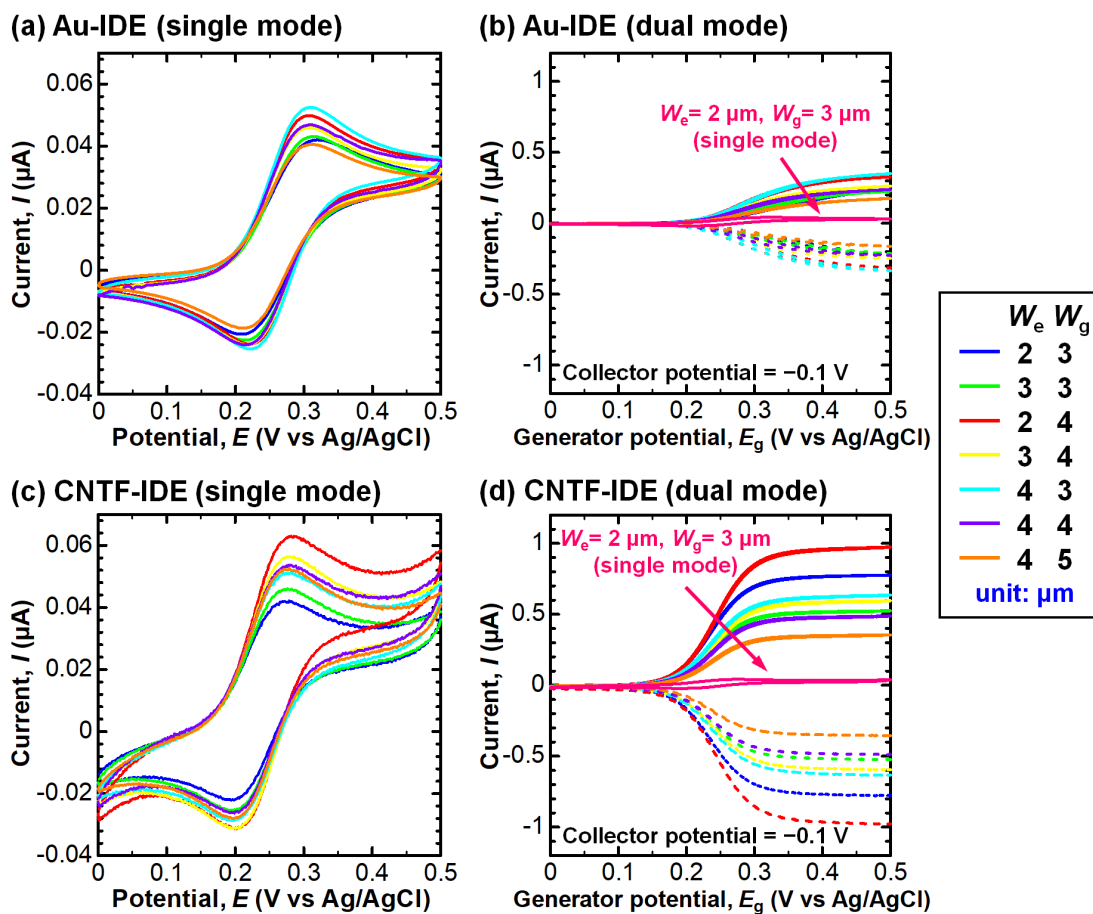
**Fig 1.** Schematics of (a) the fabrication process of IDE with CNT forests and (b) the redox cycling of analytes in the dual-mode cyclic voltammetry.



**Fig 2.** (a) Top-view optical image of part of the CNTF-IDE. (b) Oblique-view and (c) side-view SEM images of the CNT forests ( $W_e = 2\text{ }\mu\text{m}$  and  $W_g = 3\text{ }\mu\text{m}$ ) in the area shown with the dashed rectangle in (a). (d) Raman spectrum of the CNT forests from the top of the CNT forests (wavelength:  $488\text{ nm}$ ). (e) Side-view TEM image of the interface between the CNT forests and the substrates. (f) High-angle annular dark field (HAADF) image and (g – i) EDS elemental maps of each element at the interface between the CNT forest and the substrate. The scale bar in (i) is common for (f) – (h).

固定しジェネレータの電位をスキャンした。シングルモードの Au-IDE においては酸化のピーク電流( $I_{pa}$ )は 0.04 - 0.05  $\mu\text{A}$  であり、ピークのポテンシャル( $E_{pa}$ )は  $\sim 0.31\text{ V}$ 、ピークセパレーション( $\Delta E_p$ )は  $\sim 97\text{ mV}$  (Fig. 3a)であった。デュアルモードにおいては  $I_a$  と還元電流( $I_c$ )がレドックスサイクリングによって増幅されており、ジェネレータの電位が 0.5 V の時に 0.17 - 0.36  $\mu\text{A}$  程度であった。一方で、CNTF-IDE のシングルモードの場合では  $I_{pa}$  は 0.042 - 0.064  $\mu\text{A}$ 、 $E_{pa}$  は  $\sim 0.28\text{ V}$ 、 $\Delta E_p$  は  $\sim 85\text{ mV}$  であった (Fig. 3c)。同じ  $W_e$  と  $W_g$  において Au-IDE と比較して  $I_{pa}$  の微小増加(最大 30%)が観察され、 $E_{pa}$  の微小なシフト( $\sim 0.03\text{ V}$ )が観察された。 $\Delta E_p$  ( $\sim 12\text{ mV}$ )は減少しており、これはカーボン表面の速い電子移動に由来していると考えられる。

デュアルモードにおいてはジェネレータが 0.5 V の時の  $I_a$  は 0.36 - 0.99  $\mu\text{A}$  程度に増幅され (Fig. 3d)。  $I_a$  の増幅に加えて CNTF-IDE では  $I_a$  と  $I_c$  が Au-IDE と比較してより早く定常状態に達しており、これもカーボン表面の速い電子移動に由来していると考えられる (Fig. 3b, 3d)。ここで CV による IDE の特性を評価する 2 つの指標を考えた。一つ目はシングルモードの 0.3 V 付近の  $I_{pa}$  に対する、デュアルモードの 0.5 V における  $I_a$  の比である“amplification factor in CV ( $AF_{CV}$ )”であり、もう一つはデュアルモードにおいてジェネレータ電位が 0.5 V の時の  $I_c$  と  $I_a$  の比である“collection efficiency ( $CE$ )”である。高い  $CE$  は効率的なレドックスサイクリングを意味する。Au-IDE の  $AF_{CV}$  と  $CE$  はそれぞれ 4.3 から 6.7, 90.3% から 94.3% の範囲にあり、一方で CNTF-IDE についてそれぞれ 6.8 から 18.4, 94.3% から 97.3% の範囲にあった。Au-IDE と CNTF-IDE のどちらにおいても小さい  $W_g$  が高い  $AF_{CV}$  と  $CE$  を示しておりこれは既往の報告例と一致した。一歩で、 $W_e$  については CNT-IDE では同じように小さい  $W_e$  ほど高い  $AF_{CV}$  と  $CE$  を示していたのに対し、Au-IDE でははっきりとした傾向はみられなかった。IDE の特性は CNT フォレストを成長させることで有意に向上しており、同じ  $W_e$  と  $W_g$  で  $AF_{CV}$  は 1.6 - 3.2 倍に増加した。今回の Au-IDE の特性は従来の報告例と比較しても  $CE$  が 90% と高い特性を示してお

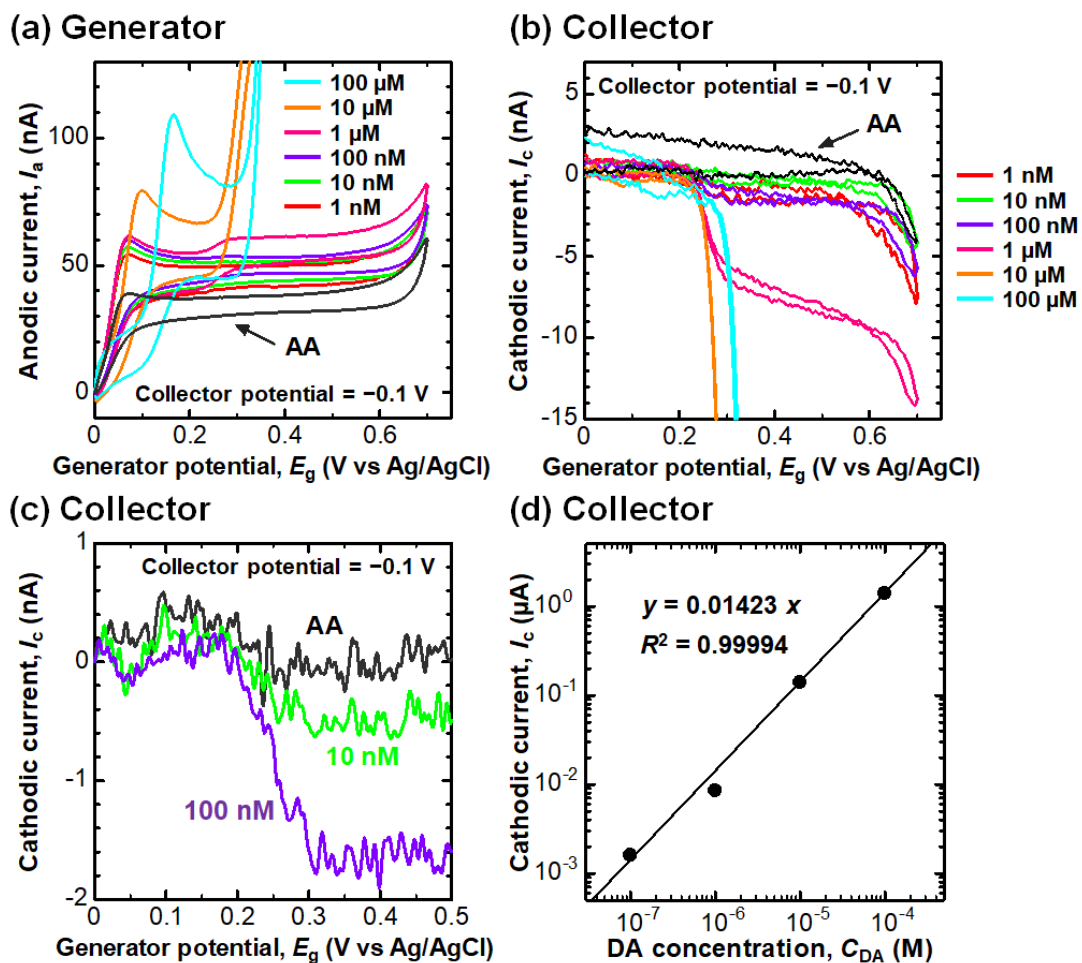


**Fig 3.** CV results of the (a) Au-IDE (single mode), (b) Au-IDE (dual mode), (c) CNTF-IDE (single mode), and (d) CNTF-IDE (dual mode). The solution was  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (100  $\mu\text{M}$ ) in  $\text{KCl}$  (100 mM), and the scan rate ( $\nu$ ) was  $10\text{ mV s}^{-1}$ . In Figure 3b and 3d, the solid lines show the anodic current ( $I_a$ ) at the generator, and the dashed lines show the cathodic current ( $I_c$ ) at the collector. The data of  $W_e = 2\ \mu\text{m}$  and  $W_g = 3\ \mu\text{m}$  (single mode) in (b) and (d) are shown as references which are the same data in (a) and (c), respectively.

り、それを上回る性能を示した CNTF-IDE の有効性が確認できる。CNT フォレストによる特性の向上は、電極表面が Au からカーボンになったこと、また平面電極に対して立体型になったことに由来すると考えられる。CNTF-IDE の特性の最高値は  $W_e$  が  $2 \mu\text{m}$ 、 $W_g$  が  $3 \mu\text{m}$  の時に得られており、 $AF_{CV}$  が 18.4、 $CE$  が 97.3%であった。これは既往の報告例と比較しても高い値であった。

次に、上記の測定で一番高い性能が確認された CNTF-IDE ( $W_e = 2 \mu\text{m}$ 、 $W_g = 3 \mu\text{m}$ )についてバイオセンサとしての特性を評価するために、生物物質として代表的な神経伝達物質であるドーパミン(DA)を高濃度( $100 \mu\text{M}$ )のアスコルビン酸(AA)共存下において測定した。参照電極は Ag/AgCl を用いて緩衝溶液に PBS ( $10 \text{mM}$ , pH 6.0)を用いた。酸化電流( $I_a$ )のピークは  $0.05 - 0.20 \text{V}$  に確認され、これは AA の酸化によるものであると考えられる。その後定常電流が観察されこれは AA と DA の両方の酸化によるものと考えられる(Fig. 4a)。DA の濃度の増加によって  $I_a$  と  $I_c$  の両方の増加が観察されるが、 $I_c$  は o-DQ の還元由来と考えられる。Fig. 4b の AA(バックグラウンド)、 $10 \text{nM}$  DA、 $100 \text{nM}$  DA に着目して拡大した図を Fig. 4c に示す。DA の濃度の増加によって  $I_c$  がはっきりと増加していることが観察される(Fig. 4c)。DA 濃度に対して  $I_c$  の線形領域は  $100 \text{nM} - 100 \mu\text{M}$  であり、相関係数( $R^2$ )は 0.99994 であった(Figure 4d)。AA のデータから RMS ノイズを計算すると  $2.0 \times 10^{-10} \text{A}$  であり(Fig. 4c)、検出限界(LOD)は  $S/N = 3$  で  $4.2 \times 10^{-8} \text{M}$  と計算された。この線形領域と検出限界は既往の高感度 IDE と比較すると、本測定では DA/AA 比が 100 倍低いにも関わらず同程度の値となっており、CNTF-IDE の高い性能を示した。 $10 \text{nM}$  DA において CNTF-IDE は  $I_c$  の電流密度が  $\sim 1 \text{nA mm}^{-2}$  ( $0.5 \text{mm}^2$  の検出面積で  $\sim 0.5 \text{nA}$ )であり、既往の報告例よりも約 16 倍高かった( $1.6 \text{mm}^2$  の検出面積で  $\sim 0.1 \text{nA}$ 、参考文献[1])。

以上のように、本研究では導電性基板上での高密度 CNT フォレストを用いて、高感度かつ高い汚染耐久性を持つ立体型櫛型電極(CNTF-IDE)を作製した。既往の平面型の金電極の



**Fig 4.** (a) Anodic current ( $I_a$ ) and (b) cathodic current ( $I_c$ ) in the dual-mode CV of the DA measurement with different DA concentrations under coexistence of AA ( $100 \mu\text{M}$ ). (c) Detailed  $I_c$  in the forward scan with AA (background),  $10 \text{nM}$  DA, and  $100 \text{nM}$  DA in (b). (d) Relationship between  $I_c$  with DA concentration. The electrode design is  $W_e = 2 \mu\text{m}$  and  $W_g = 3 \mu\text{m}$ , and the scan rate ( $v$ ) is  $10 \text{mV s}^{-1}$ .

IDE(Au-IDE)と比較して CNTF-IDE 電極とは酸化還元電流が定常状態に早く到達した。またレドックスサイクルによる電流増幅は CNTF-IDE では 18 倍であり, Au-IDE と比較しておよそ 3 倍高かった。L-アスコルビン酸(100  $\mu$ M)共存下での PBS 中(pH 6.0)のドーパミンの選択的測定を行った結果,線形領域が 100 nM - 100  $\mu$ M, 検出感度が 14.3 mA mol<sup>-1</sup> L, 検出限界(LOD, S/N=3)が 42 nM と CNTF-IDE は高い特性を示した。

<参考文献> 1) Niwa et al., Anal. Chem. 66, 285 (1994).

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- 1) H. Sugime\*, T. Ushiyama, K. Nishimura, Y. Ohno, and S. Noda, "An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors," Analyst 143, 3635-3642 (2018). (査読あり)

〔学会発表〕(計 8 件)

- 1) Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors," 1 & 2D Materials International Conference and Exhibition (1 & 2DM), Tokyo Big Sight, Koto-ku, Tokyo, Japan, Jan. 29-30, 2019.
- 2) Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors," RSC Tokyo International Conference 2018, 3-23, Makuhari Messe, Chiba, 7th September, 2018.
- 3) Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Interdigitated electrode with high mass density carbon nanotube forests for electrochemical biosensors," 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT18), PA028, Peking University, Beijing, July 19, 2018.
- 4) Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Low temperature growth of high mass density CNT forests on conductive supports and application for electrochemical biosensors," 2018 Nanotechnology Materials and Devices (NMD) Workshop, University of Cincinnati, Cincinnati, OH, USA, May 21, 2018 (invited).
- 5) 杉目 恒志, 牛山 拓也, 西村 圭太, 大野 雄高, 野田 優 「高密度カーボンナノチューブフォレストを用いた櫛型電極の開発と電気化学バイオセンサへの応用」 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-A202-2, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京都新宿区, 2018 年 3 月 17 日 .
- 6) 杉目 恒志, 牛山 拓也, 西村 圭太, 大野 雄高, 野田 優 「高密度カーボンナノチューブフォレストを用いた櫛型電極の開発と電気化学センサへの応用」 "Interdigitated electrode with high density carbon nanotube forests for electrochemical sensors," 化学工学会第 83 年会, O304, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市, 2018 年 3 月 15 日 .
- 7) Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Keita Nishimura, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Interdigitated electrode with high mass density carbon nanotube forests for electrochemical biosensors," 第 54 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 1-8, 東京都文京区, 2018 年 3 月 10-12 日 .
- 8) Hisashi Sugime, Takuya Ushiyama, Yutaka Ohno, and Suguru Noda, "Interdigitated electrode with high mass density carbon nanotube forests for electrochemical biosensors," 2017 MRS Fall Meeting, NM02.11.25, Boston, Massachusetts, USA, Nov. 30, 2017.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 立体型櫛型電極およびその製造方法発明者:

権利者: 杉目恒志, 野田優, 大野雄高, 牛山拓也

種類: G01N 27/30, 番号: 特願 2017-166904, 出願年: 2017, 国内外の別: 国内

※科研費による研究は,研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため,研究の実施や研究成果の公表等については,国の要請等に基づくものではなく,その研究成果に関する見解や責任は,研究者個人に帰属されます。