

高品質酸化グラフェン薄膜を利用したマルチチャンネルマイクロバイオセンサーの開発

根岸 良太*

Development of multi-channel biosensor using reduced graphene oxide films prepared by thermal treatment in ethanol vapor

Ryota Negishi*

In this work, we develop the multi-channel biosensor using the field effect transistor with the reduction and restoration of graphene oxide (rGO) films as a channel material. To improve sensitivity of the biosensor, we examine the adsorption of nanoparticles on the rGO films, and reveal that it is a key process to recover graphitic structure like a sp^2 C=C bonds on rGO films during reduction for high-density adsorption. Moreover we find that the thermal treatment in ethanol vapor used as a reduction process leads to the efficient restoration of graphitic structure in rGO films. This technique enables us to fabricate the large area synthesis of rGO film. We also demonstrate that the sensing properties of the multiple rGO-FETs fabricated on the same substrate show a high-uniformity.

1. 研究背景とねらい

安価に大量合成可能な酸化グラフェン (GO: Graphene Oxide) は、電子デバイス材料への応用が世界的に検討されているが、高いキャリア移動度といったグラフェン本来がもつ魅力的な電気的特性を引き出すには至っていない[1, 2]。これは、グラファイトの酸化プロセスで生成された欠陥が電気的特性を著しく低下させているためである。これまで我々は、独自に開発したナノカーボン成長技術を GO 薄膜に適用することにより、従来法よりもはるかに効率よく還元させ、欠陥構造を高効率に回復させる基盤技術を確認している[3]。本研究課題では、この独自に開発した要素技術を進化させ、高品質 GO 薄膜電界効果トランジスタ (FET: Field Effect Transistor) 構造をトランスデューサーとした複数種のタンパク質を同一マイクロチップ上で検出可能なマルチチャンネルマイクロバイオセンサーの開発を目指す。この目標達成に向けて、(1) バイオセンシングの動作に最も重要な要素の一つである GO 薄膜表面へ受容体吸着評価、および (2) GO-FET を複数配列させることによる多重検出チャンネル形成とその動作評価を行った。

2. 還元・構造修復させた酸化グラフェン薄膜表面への受容体吸着の評価

バイオセンシングの感度を左右する支配要因として、トランスデューサーとなる GO 薄膜の電気的特性とその表面に吸着する分子認識部位 (受容体) の吸着状態が挙げられる。本項目では、還元・構造修復プロセス条件が異なる GO 薄膜表面における受容体の固定状態を金微粒子マーカーにより評価することで、センサー高感度化への指針を調べた。分子認識部位である受容体と GO 薄膜表面を結ぶアンカーとして 1-ピレンブタン酸スクシンイミジルエステルを用いた。このアンカーの末端基は六員環構造を 4 つ持つピレンで構成され、このピレンと GO 薄膜表面の六員環が π - π スタック構造を形成し、受容体が表面に固定化される (図 1 (a))。センサー感度を高めるには、アンカーの吸着状態および密度を最適化し、センシングに理想的な π - π スタック構造を形成することが重要となる。しかしながら、アンカー分子を直接観察することは困難なため、本課題ではアンカー分子と吸着する金微粒子を作製し (図 1 (b))、これをマーカーとしてアンカーの GO 薄膜上への吸着状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。図 2 に、それぞれ還元・構造修復条件の異なる GO 薄膜表面にアンカー

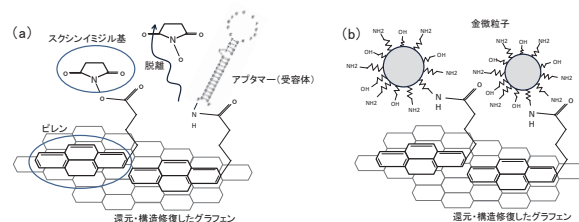


図 1 (a) 受容体固定化と (b) 金微粒子を用いた吸着状態の評価

2014年3月28日 受理

* 豊田理研スカラー (大阪大学大学院工学研究科精密科学・
応用物理学専攻ナノマテリアル領域)

分子を末端させ、その上に金微粒子を分散させた GO 薄膜表面及び SiO_2 基板表面の SEM 像を示す。ここで GO 薄膜は、基板と金微粒子の吸着状態も同時に確認できるようにするため予めパターンニングされている。図 2(b) で示されているように、 SiO_2 基板表面では金微粒子はほとんど観察されていない。このことは、アンカー分子の末端がピレン（或いはスズジンイミジル基）であるため、アンカー分子が SiO_2 基板表面には吸着していないことを意味している。GO 薄膜表面では、還元・構造修復が生じるエタノール気相雰囲気での加熱処理において高密度に金微粒子が吸着している（図 2(a)）のに対し、 Ar/H_2 アニール処理ではその密度が低下傾向にある。その一方で、 Ar/H_2 アニール処理温度に対する微粒子の有意な密度差は観察されなかった（図 2(c), (d)）。それぞれの表面に対する XPS 測定をした結果、 $200^\circ\text{C}/\text{Ar}/\text{H}_2$ アニール条件ではヒドロキシル基やカルボキシル基などの官能基が観察されたが、 1050°C アニールでは酸素含有の官能基は観察されなかった。一方で、構造修復を伴わない高温アニール条件では、点欠陥や面欠陥の存在が透過型電子顕微鏡観察により報告されている [4]。これらの結果を踏まえると、酸素含有の官能基や欠陥構造がピレンとの π - π スタック相互作用を弱め、センシングに十分な密度の受容体を表面に固定化することは困難であると考えられ、本手法による構造修復がアンカー分子の吸着密度向上に極めて重要であることが分かる。

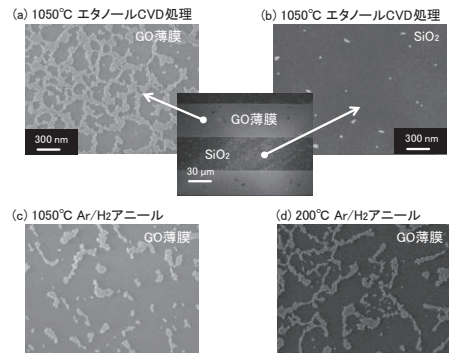


図 2 金微粒子分散後の SEM 像。1050°C エタノール CVD 処理した (a) GO 薄膜と (b) SiO_2 基板、及び Ar/H_2 アニール処理した GO 薄膜 (c) 処理温度：1050°C と (d) 処理温度：200°C

3. GO-FET (トランスデューサー) のアレイ化と pH センシング

単一チップ上に複数のセンサーを動作させる場合、それぞれの素子性能の均一性を保つことが鍵となる。単一の基板上へ構造修復させた大面積 GO 薄膜を合成し、リソグラフィにより検出チャネルをアレイ化することで、複数の素子から pH 変化を検出した結果を図 3 に示す。FET 構造を利用したセンシングでは、チャネル材料表面に吸着するイオン（タンパク質）による表面電位の変調により、トランジスタのソース・ドレイン間の電流値がその吸着量に対応して変化する。従って、本素子の場合 pH の値が高くなるほど、電流値が上昇する。実際に、pH の増加に伴い、階段状のソース・ドレイン電流値変化 (ΔI_{SD}) が観察されており、pH 変化を明瞭に検出していることが分かる。注目する点は、検出感度のばらつきは 10% 以内であり、本手法により作製したセンサーアレイ素子の性能が高い均一性を示すことが分かった。

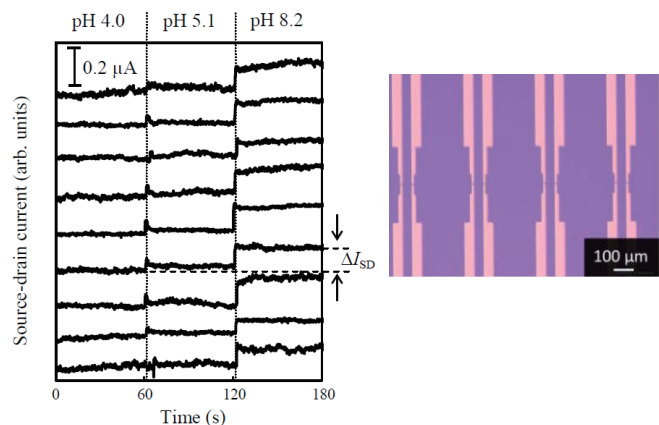


図 3 pH センサーアレイ素子の光学顕微鏡像と pH 変化に対するセンシング結果

4. まとめ

本研究課題成果は下記の通りである。

(1) 受容体固定化技術の探査において、金微粒子をマーカーとした実験により、GO 表面構造修復状態が受容体固定化のためのアンカー分子の吸着に影響していることを見出し、構造最適化への指針を明らかにした。

(2) 単一の基板上にアレイ化した GO-FET を作製し、それぞれの素子において検出感度のばらつきが 10% 以内で pH 変化の検出に成功した。

以上の成果から、本技術とマイクロ流路技術との融合によるマイクロチップ化したセンサーシステムの創出が期待できる。

REFERENCES

- (1) G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, Nat. Nanotechnology 3 (2008) 270.
- (2) T. Kobayashi, N. Kimura, J. Chi, S. Hirata, and D. Hobara, Small 6 (2010) 1210.
- (3) 根岸 良太 他、第 59 回応用物理学会春季学術講演会 28a-G10-6.
- (4) C. G. Navarro et al., Nano Lett. 10 (2010) 1144.