

電気測定による **SiC** 上グラフェン
の蛋白質吸着特性評価

2021 年 3 月

谷口 嘉昭

電気測定による SiC 上グラフェンの蛋白質吸着特性評価

徳島大学永瀬・大野研究室 谷口 嘉昭

【目次】

第 1 章 序論

1.1 バイオセンサ	3
1.2 グラフェン	5
1.3 SiC 上グラフェン	7
1.4 GFET	9
1.5 研究目的	11

第 2 章 実験方法

2.1 SiC 上グラフェンの作製	13
2.2 プラズマエッチング	15
2.3 ホール効果測定	17
2.4 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	23
2.5 ラマン分光法	25
2.6 溶液の作製	29
2.7 修飾分子の合成	32
2.8 GFET の作製	34
2.9 吸着等温式	36

第 3 章 SiC 上 GFET の基礎特性評価

3.1 帯電状態の異なる蛋白質に対する GFET の吸着応答	39
3.2 p 型 SiC 上グラフェンの蛋白質吸着特性	45
3.3 ホール効果測定による SiC 上グラフェンの蛋白質吸着特性評価	55
3.4 SiC 上 GFET における蛋白質吸着によるキャリア伝導の変化	60

第 4 章 分子修飾機能化 SiC 上 GFET の特性評価

4.1 IB 修飾 GFET によるアビジン-IB 相互作用の観測	65
-----------------------------------	----

第 5 章 結論

5.1 結論	80
5.2 参考文献	81
5.3 研究業績	85
5.4 謝辞	88

第 1 章 序論

1.1 バイオセンサ	3
1.2 グラフェン	5
1.3 SiC 上グラフェン	7
1.4 GFET	9
1.5 研究目的	11

1.1. バイオセンサ

近年、科学技術の発展や医療水準の向上によってクオリティ・オブ・ライフ (QOL) に対するアプローチが世界中で盛んに行われている。その中で、医者不足という社会問題も合わせて、個人が各々の健康状態をモニタリングすることで管理することの重要性が広く認知されてきた。そして、この分野において活躍が期待されているデバイスがバイオセンサである。一般にバイオセンサとは生体由来の分子認識機能を利用することでターゲット分子の検出を可能にするデバイスであり、現状その多くは医療機関において診断に使用されている[1-3]。死亡理由として高い割合を占める癌や生活習慣病、2019年末から世界的に大流行したコロナウイルスといった身近な基礎疾患から最新のウイルス性の流行病まで非常に多くの機会にバイオセンサは利用されている[4-8]。加えて食品業界やセキュリティ対策等の応用も期待されている。個人で扱えるものとしては血液中のグルコース量を検出する血糖センサや、尿に含まれるホルモンを着色した分子と結合させ視覚的な検出を可能にしている妊娠検査薬などがある[9, 10]。しかし、これらの個人用センサでは、1つのセンサに対して1つのターゲットが設定されており、同時に複数の項目を診断できるものは未だ実用化されていない。また近年、スマートデバイスやインターネット・オブ・シングス (IoT) の隆盛により多機能性の1つとしてメディカルチェックができるバイオセンサを実装しようという動きもある[11, 12]。現状ではスマートウォッチ等に赤外線を用いて動脈の容積変化を検出する脈波センサが実装されているが、これは生体機能を利用していないため、バイオセンサの実装は未だ実現されていないと言える[13]。

健康管理のためのモニタとしてバイオセンサに求められる機能には検出感度、診断の迅速性、簡便性、安定性等が考えられるが、これらの要因に寄与するのは検出方法とセンサの基盤となる材料である。バイオセンサの検出感度を決める要素は2つあり、1つはターゲット分子の受容体となる識別素子の生体分子間の相互作用の強さである (図 1. 1)。これは分子同士の構造や電子親和力によって決まっており、ほとんど変化することもなく、またセンサ感度がこれを超えることは絶対がないといえる。もう1つは、トランスデューサとも呼ばれ生体反応を検出し電気信号へと変換するセンサ機構の性能である。先述の通り生体分子同士の反応はほとんど決まっているため、トランスデューサはいかに分子本来の応答を正確に電気信号へと変換するのが重要となる。これは光学的手法や電気的手法といった検出方法が異なる場合においても同様であり、素子そのものが持つ応答感度の向上や、応答に対するノイズ低減がバイオセンサの高感度化に繋がる。診断の迅速性は、検体を採取してからターゲットを検出するまでにかかる時間を指しており、素子の応答速度が重要となる。特

バイオセンサの構成要素

◆ 識別素子(生体分子に対する受容体)

例) ・酵素/基質 ・抗体/抗原 ・特異結合(相互作用)

◆ トランスデューサー(変換素子)

例) ・光検出器 ・半導体素子 ・圧電素子

図 1.1 バイオセンサの構造と例

に個人のモニタリングや緊急時のリアルタイム診断等の使用においてはいかに素早く結果を得られるかが問われる。簡便性は個人が扱う上で非常に重要な要素であり、診断の迅速性もこれに通じているとも考えられる。医療機関で用いられているバイオセンサには大型かつ検体の採取からデータ処理まで多くの工程を持つものも多く、誰もが扱えるようになるのは難しい。また身体を傷付ける必要のない、所謂非侵襲性を持ったセンサは簡便性の観点においても有効であり、個人が扱う際の負担を大きく軽減することができる。安定性は、人と密接なデバイスであるバイオセンサにおいて最も重要な要素であると考えられる。医療機関のような限られた場所で細心の注意を払いながら清潔な状態で使用する場合は別として、様々な場所や気候、使用方法からデバイスがどのような影響を受けるのかは必ず考慮しなければならない。使用する材料によっては温度や湿度によって特性が変化する場合もあり、また検体が血液や尿などの体液である場合は非常に多くの種類の成分が含まれているためセンサ材料そのものが変性する可能性もある。つまり、多くの使用環境に適性のある化学的安定性の優れた材料を用いてデバイスを作製することが重要である。

以上のことから、バイオセンサを構成する要素の中でトランスデューサーと呼ばれる生体分子反応の検出機構に関して検討することで、バイオセンサの実用化を目標とした研究を行った。トランスデューサーに求められる性能は高感度、化学的安定性、そして検出方法の簡便性である。これまで、高感度及び簡便性を満たすバイオセンサは、電気的検出による半導体センサが適していると考えられてきた。より高い感度の達成、即ち高移動度材料を求め、

半導体材料として代表的なシリコン (Si) や炭素 (C) 材料であるカーボンナノチューブを用いたデバイスをトランスデューサとして利用する研究が盛んに行われてきた[14-17]。その後、カーボンナノチューブの同素体であるグラフェンが発見され、既存の材料よりも高い移動度を示したことから、バイオセンサ研究のプラットフォームはグラフェンベースへとシフトしているものもある。これらの要因を踏まえ、比較的新しく、かつ非常に多くの分野で応用が期待されている 2 次元炭素材料グラフェンを利用した電氣的バイオセンサに着目した。

1.2 グラフェン

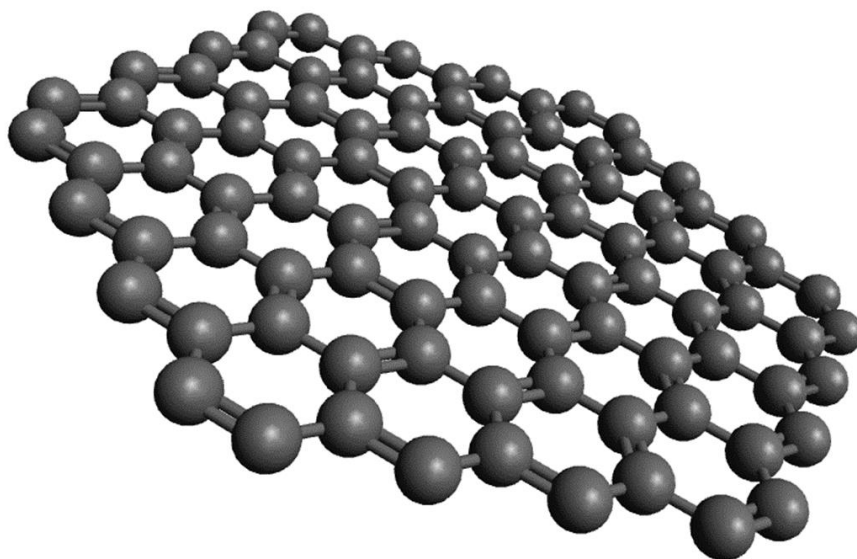


図 1.2 グラフェンの構造模式図

グラフェンは、C原子のみが蜂の巣格子状に連なった2次元薄膜であり、その構造に起因するユニークな特性を持つことで広く知られている(図1.2)。2004年にイギリスマンチェスター大学のAndre Geim等の研究グループによって、スコッチテープを用いてバルクグラファイトから炭素原子層が得られるまで繰り返し引き離し続ける機械的剥離法が報告された[18]。グラフェンの存在そのものは過去に発見されていたものの作製方法に難があったため研究は進んでいなかったが、この画期的な発見により大きく注目を集めるようになった。そして、これ以降電気特性や熱特性、機械特性等に関して既知の材料の特性を超える基礎特性を持つことが多く報告された[19-22]。これらの様々な特性を利用し、非常に多くの分野で応用が試みられている[23-26]。また、特に電気特性に関して、既存の電子材料として中核を担っているSiを遥かに凌駕する移動度を持つことからポストシリコン材料として期待された。グラフェン表面には構造に起因する π 電子が存在しており、グラフェン上での自由運動が可能であるため高い移動度が実現している。しかしながら、この π 電子の存在により半導体材料のようなバンドギャップが存在しないため半金属とも呼ばれており、トランジスタ応用においてオン/オフによるスイッチングできないという問題がある。

このことからグラフェンのセンサ応用が注目され始めた[27-29]。グラフェンにはセンサ材料として優れている点があくつかある。まず1つ目は高い移動度により高感度のセンサデバイスが作製可能である点である。2つ目は2次元材料であるため高い比表面積を有し

ている点である。センサとしてターゲットを検出する際に機能するのは材料の表面であり、それ以外の部分は大きければ大きいほど伝達特性にノイズを生じさせる可能性がある。その点でグラフェンは2次元材料であるため最もノイズを低減できる構造であるといえる。3つ目は優れた化学的安定性である。温度による構造変化はほとんどなく、他のセンサ材料に比べても酸やアルカリ溶液に対して酸化しにくいため非常に多くの状況に適した材料であるといえる。

1.3 SiC 上グラフェン

センサデバイスを作製する上でグラフェンの成長方法についても考慮する必要がある。機械的剥離法で得られるグラフェンは、単結晶であるためセンサ特性にある程度の信頼性があると考えられる。しかしながら得られる結晶のサイズは μm オーダーと小さく大量生産も難しいためセンサとして実用化は困難である。化学気相成長 (CVD) 法によって得られるグラフェンは大面積の成長が可能であるため多くの応用研究が行われている。しかしながら、結晶性は用いる金属膜に依存するためほとんどは多結晶のグラフェンが用いられている。また、機械的剥離法と CVD 法ではデバイスとして用いる際に絶縁基板への転写が必要となる。この転写プロセスでは、いずれの方法にせよグラフェンへの欠陥の導入やコンタミネーションの形成が考えられておりセンサ特性への影響が懸念されている[30]。実際にグラフェンを用いた pH センサでは、水素イオン (H^+) もしくは水酸化物イオン (OH^-) に反応する官能基はグラフェン上に存在していないにも関わらず pH に依存するという結果が得られている[31, 32]。

以上のことを踏まえて SiC 熱分解法によって得られるグラフェンの使用を考えた。この製法では、炭化ケイ素 (SiC) 結晶を熱分解することで Si と C の昇華温度の差を利用することでグラフェンをエピタキシャル成長させることができる[33, 34]。Si の昇華温度はおよそ $1100\text{ }^\circ\text{C}$ であり、C は $2000\text{ }^\circ\text{C}$ を遥かに凌駕しているため、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に加熱することで Si のみが昇華し残った C 原子層が形成される (図 1.3)。最初に形成される層はバッファ層と呼ばれ、SiC 結晶の Si 原子と化学結合しており導電性はほとんどない。さらに加熱

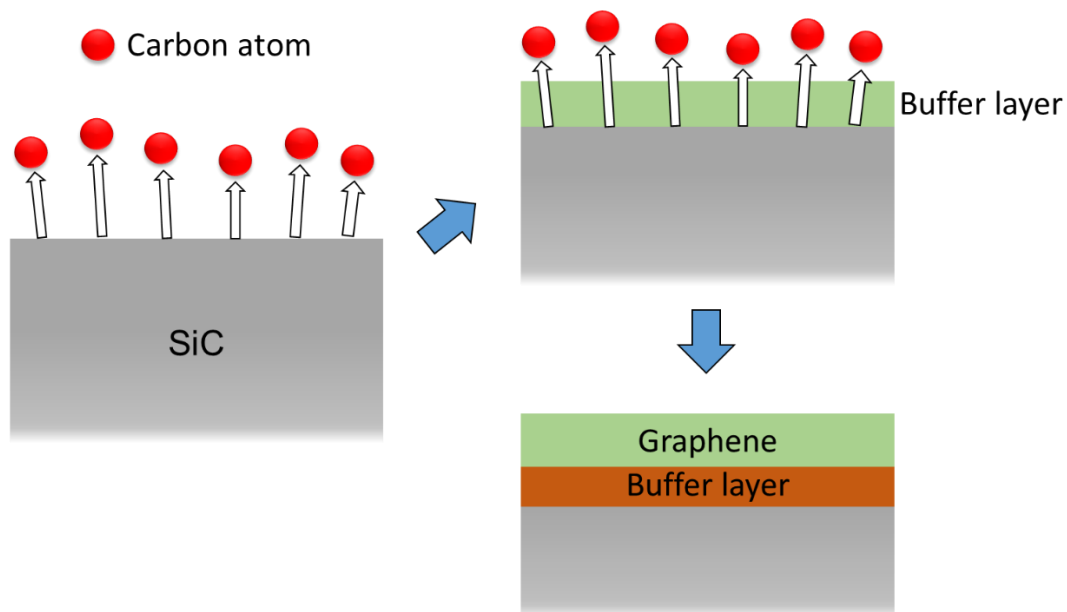


図 1.3 SiC 熱分解法

が進むとバッファ層と SiC の結合は分離し、その間に新たなバッファ層が形成される。この時、最初に形成された炭素層を 1 層目のグラフェン膜と考え、これ以降 2 層、3 層と形成されていった場合も最表面に存在することになる。SiC 上グラフェンのバイオセンサ材料として優れている点はいくつかあり、1 つは基板となる SiC 結晶と同様のサイズのグラフェンを成長することができ、かつ単結晶という点である。いくつかある製法の中で安定して単結晶かつ大面積のグラフェンが得られるのは SiC 熱分解法のみである。また、半絶縁性の SiC 結晶を用いることでデバイス化の際に転写の必要が無くセンサ応用に適している[35]。SiC そのものもグラフェン同様に化学的安定性が非常に高いため、洗浄プロセスやエッチング技術といった既存の半導体加工技術を用いることが可能である。このことから SiC 上グラフェンから得られるセンサ特性はグラフェン本来の応答を示すと考えており、これまでに SiC 上グラフェン電界効果トランジスタ (GFET) の pH に対する応答はほとんど変化しないという結果が示されている[36]。また、剥離グラフェンと比較して同種の蛋白質に対して 100 倍以上高感度であることも明らかにしている[37, 38]。

1.4 GFET

バイオセンサ応用における GFET の構造を図 1.4 (a) に示す。SiC 上グラフェンの表面にシリコン製のラバープールを載せることで溶液をチャンネル部分へ留めておく。ソース及びドレイン電極は蒸着の必要がなく、接触するだけで安定したコンタクトを得ることができる。ゲート電圧は溶液に電極を挿入することで印加可能であり、一般的な Metal-Oxide-Semiconductor FET や Si 系 FET とは異なり溶液とチャンネルの界面に絶縁層は不要である。これは、グラフェンは酸化還元反応が生じ難いという特性に起因し、受容体を直接チャンネル表面へ修飾することができる。多くの FET 系バイオセンサは、チャンネル近傍の荷電状態の変化によって生じる伝達特性のシフトをもとに検出している。そのため、識別素子とチャンネル表面の距離が近いほどクーロン力の影響を強く受け、検出時に高感度応答を得

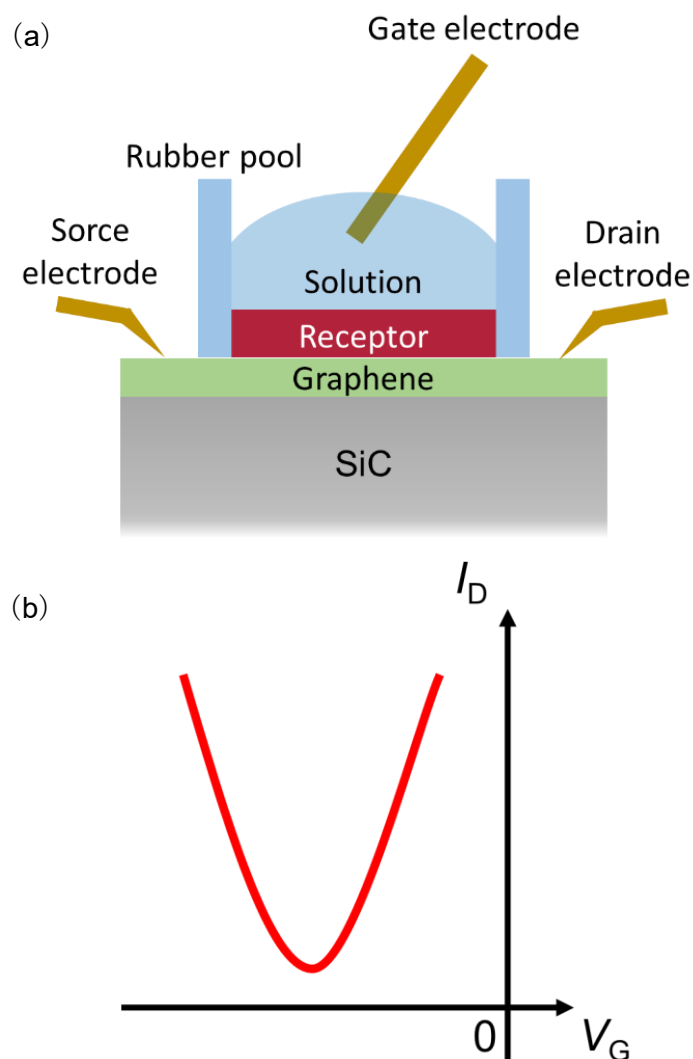


図 1.4 SiC 上 GFET の (a) 構造模式図、及び (b) I_D - V_G 伝達特性

ることが可能である。図 1.4 (b) は典型的な SiC 上 GFET のドレイン電流 (I_D) - ゲート電圧 (V_G) 特性を示している。グラフェンはバンドギャップがなくディラック点において伝導帯と価電子帯が重なっているため、常に一定の方向に電流が流れる両極性伝導を示す。SiC 上グラフェンにおいて、詳細なメカニズムが明らかになっていないものの、SiC 結晶中の Si のダングリングボンドの影響を受けて n 型にドーピングされていると考えられている。そのため、電荷中性点である伝達特性の最小点、即ちディラック点は負のゲート電圧領域に存在する。また、グラフェンそのものには選択的にターゲットを吸着する機能はないため識別素子となる受容体は非常に重要な存在である。ナノカーボン系バイオセンサに受容体を修飾する際、しばしば用いられるのが π 電子相互作用を利用した分子修飾機能化技術である[39-42]。ピレンに代表される芳香族炭化水素は、グラフェンと同様にベンゼン環が連なった構造をしているため表面に π 電子が存在する。 π 電子は互いに引き付けあう性質を持っているため、グラフェンの分子構造を破壊することなく表面修飾することが可能である。

1.5 研究目的

バイオセンサ応用に関して SiC 上 GFET はトランスデューサとして非常に適していると考えられる。しかしながら、GFET バイオセンサそのものの研究が始まってから約 10 年、SiC 上グラフェンを用いたものは 5 年ほどであり、未だ明らかになっていない基礎特性が多く存在する。特にターゲット分子が吸着する際のセンサ特性の変化に不明な点が多く、実用化を目指す上で検出メカニズムの解明は急務である。図 1.5 はターゲット分子が吸着した際の GFET の伝達特性のシフトを示している。剥離や CVD グラフェンを用いた GFET の多くは、負電荷が近付くと正孔 (p 型) ドープされ、正電荷には電子 (n 型) ドープされる [43-46]。これは近傍の電荷によってグラフェン内で対となる電荷が誘起される電界効果によるものだと考えられている。一方、SiC 上 GFET では電荷の正負に関わらず負電圧方向へシフトする、即ち電子ドーピングされることがこれまでの研究で明らかになっている [38]。本研究では複数の条件や測定方法を用いてグラフェン本来のセンサ特性を明らかにするべく、グラフェン表面に蛋白質が吸着した際の電気応答を測定する。また、分子修飾技術を用いた応用に関しても焦点を当て、実用化に向けた研究を行う。

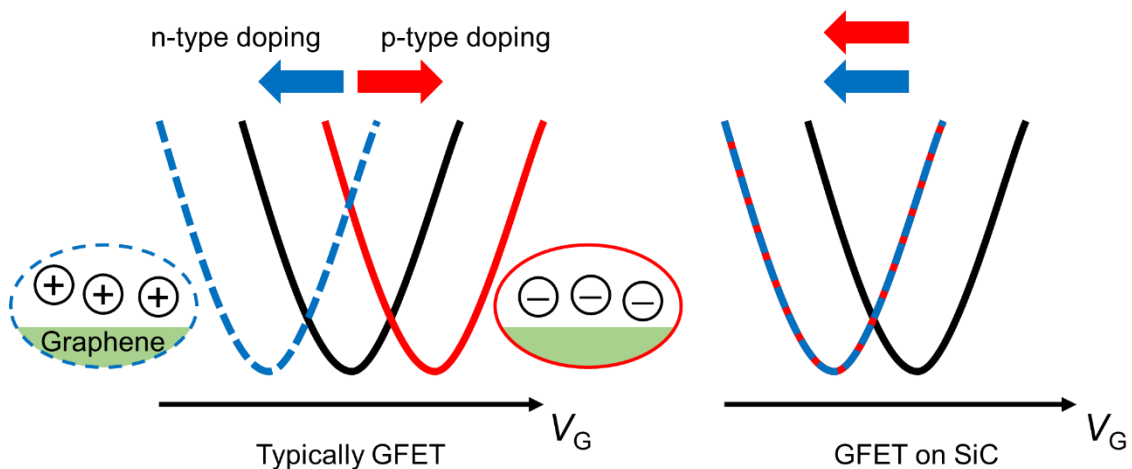


図 1.5 GFET のターゲット分子に対する吸着応答

第 2 章 実験方法

2.1 SiC 上グラフェンの作製	13
2.2 プラズマエッチング	15
2.3 ホール効果測定	17
2.4 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	23
2.5 ラマン分光法	25
2.6 溶液の作製	29
2.7 修飾分子の合成	32
2.8 GFET の作製	34
2.9 吸着等温式	36

2.1 SiC 上グラフェンの作製

本研究では SiC 熱分解法により単結晶かつ大面積のグラフェン薄膜を得た。超高温アニール炉（サーモ理工社製、SR-1800）を用いて 10 mm 角にダイシングされた半絶縁性 SiC（0001）基板（CREE 社製）を加熱した。成長中の雰囲気は Si の脱離及び炭素原子層の再配列に大きく影響すると考えられ、本研究では不活性ガスであるアルゴン（Ar）を低圧（100 Torr）にし、炉内を満たすことで成長をコントロールしている。また、図 2.1 に示されるような 2 段階型の昇温プロセスを用いることで安定した SiC 上グラフェンの成長を達成している。Si の昇華温度はおよそ 1100 °C であり SiC 結晶表面からの十分な脱離を促進するために、一気に目標温度まで到達させず、1200 °C で 1 分間維持する 1 つ目のステップを設けている。そして、1200 °C から目標温度までの差とこの区間にかかる時間の比を昇温レートと呼んでおり、2 つ目のステップである目標温度での維持時間を決定する。SiC 熱分解法において、高品質なグラフェン膜の成長に重要な検討すべきパラメータは、目標温度、昇温レート、加熱時間、Ar 圧である。装置の状態によって適切な目標温度は変化するため、それぞれの温度条件は 1620 °C ~ 1680 °C の範囲で異なっている。

図 2.2 はグラフェン成長後の 10 mm 角 SiC 基板である。半絶縁性の SiC 基板は不純物がドーピングされていないため透明であり、グラフェンは光の透過率が非常に高いことから成長後の試料も成長前と同様に透明のままである。そのため、成長の成否に関する評価はホー

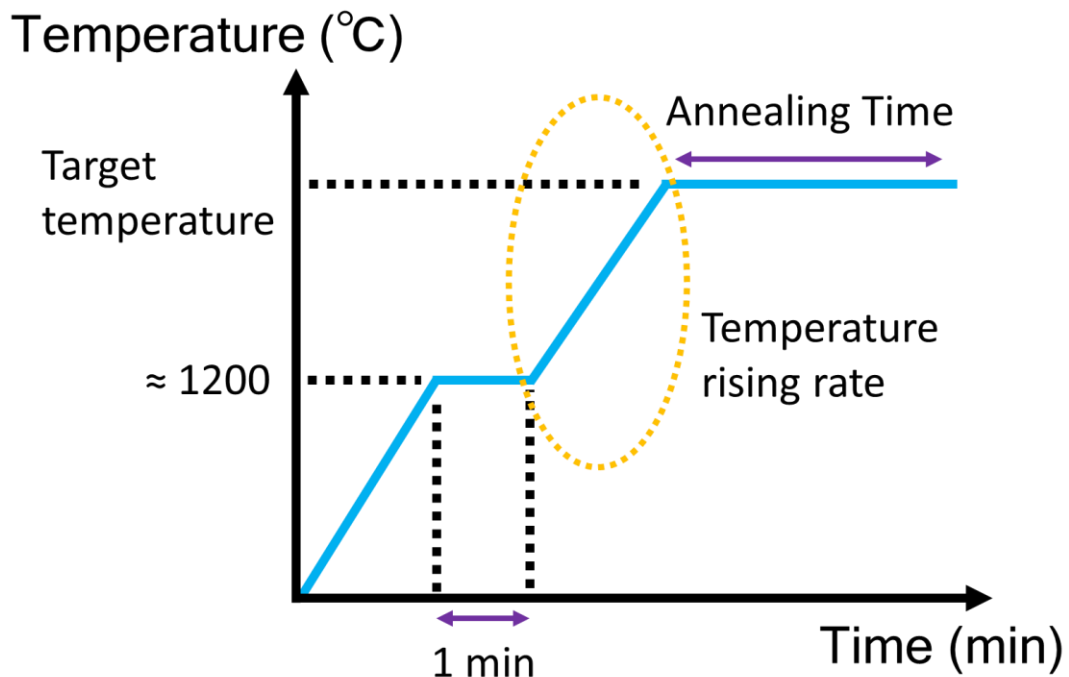


図 2.1 SiC 上グラフェンの昇温プロセス

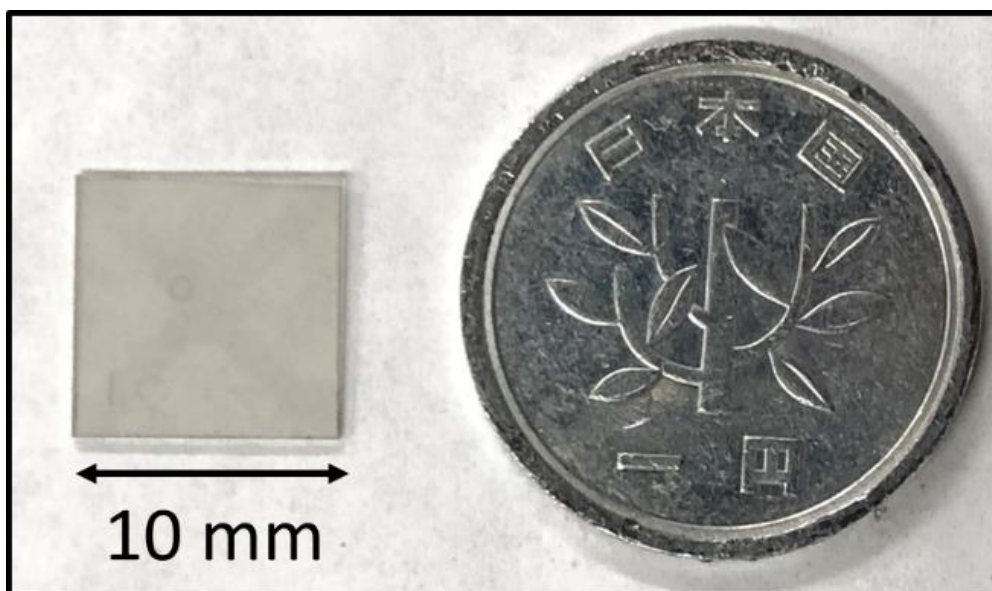


図 2.2 SiC 上グラフェン

ル効果測定による電気特性や、ラマン分光法におけるスペクトル、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope; SPM) を用いた表面形状により行う。ただし、図 2.2 においてはプラズマによるパターニング後の SiC 上グラフェンを用いており、このように同一面内で明確にグラフェンの有無が異なっている場合に限り、目視で確認できることがある。

2.2 プラズマエッチング

本研究では電気測定及び分子修飾の範囲を限定するために、イオンスパッタ（日立サイエンスシステムズ製、E-1030）を用いて大気プラズマエッチングによる加工を行った。この装置では 0.3~0.4 kV の電圧を印加する事が可能であり、大気に大きな電圧をかけることで大気中に含まれる酸素や窒素を電離させプラズマに変換する。電離によって別々となった陽イオンと電子のうち、エネルギーの大きな陽イオンをエッチング対象の試料へとぶつけることで試料表面を削る事ができる。グラフェンは単分子層構造であるため、プラズマの照射時間次第では完全に吹き飛んでしまう場合があることを考慮し、出力 4.5 W と照射時間 240 秒の条件を設定した。

また本研究では、スマートフォン等の液晶保護フィルムとして使われているような PET フィルムを用いたステンシルマスクを作製し 2 種類のデバイス形状に加工した（図 2.3）。クロス形状のパターンは、4 隅に電極を接触させ van der Pauw 法を用いて蛋白質吸着時の移動度やキャリア密度を測定するためのものである。もう一方は、GFET 作製時の I_D-V_G 特性を得るための 6 端子ホールバー形状である。このとき、SiC 上グラフェンの結晶性には異方性があり、ステップと平行な方向に導通しやすいという特徴があるため、中央の経路とステップの方向が平行に近くなるようにマスクを貼り付ける。プラズマ発生時は、チャンバー内が真空で保たれており、なおかつマスクそのものの形状が非常に平坦であるためマスク下部の領域にプラズマが侵入することはほとんどない。このことは、エッチングの成否を検討するために測定したラマンスペクトルのマッピングデータから確認できる。またこの方法では、グラフェンセンサの信頼性に影響を与える可能性のあるレジスト等の残渣を含まない加工が可能である。

エッチング後は、ステンシルマスクを表面に載せたため、過酸化水素 (H_2O_2) と硫酸 (H_2SO_4) を 2 : 1 で混ぜ合わせた溶液を用いて 5 分間洗浄を行った。その後、混合溶液が試料表面に残留することを防ぐために超純水を用いた流水に 15 分間浸した。これらの強酸がグラフェン膜に与える影響の有無に関してこれまでの研究で既に明らかになっており、電気測定やラマンスペクトルからハニカム格子は破壊されないことが確認されている[48]。また、成長前の SiC 基板に対しては上記の混合溶液を用いた洗浄の後に、希フッ酸 (HF) による 1 分間の洗浄を行っている。この工程では、試料表面に存在する可能性のある混合溶液の酸化物を洗浄することができる。しかしながら、薄膜成長後の試料に対して与える影響は未だ明らかではないため、成長前のみ実施している。このような洗浄工程を、成長前後ともに行うことができるのは基板と強く結合し化学的に安定したエピタキシャル薄膜であ

る SiC 上グラフェンの大きな利点と言える。

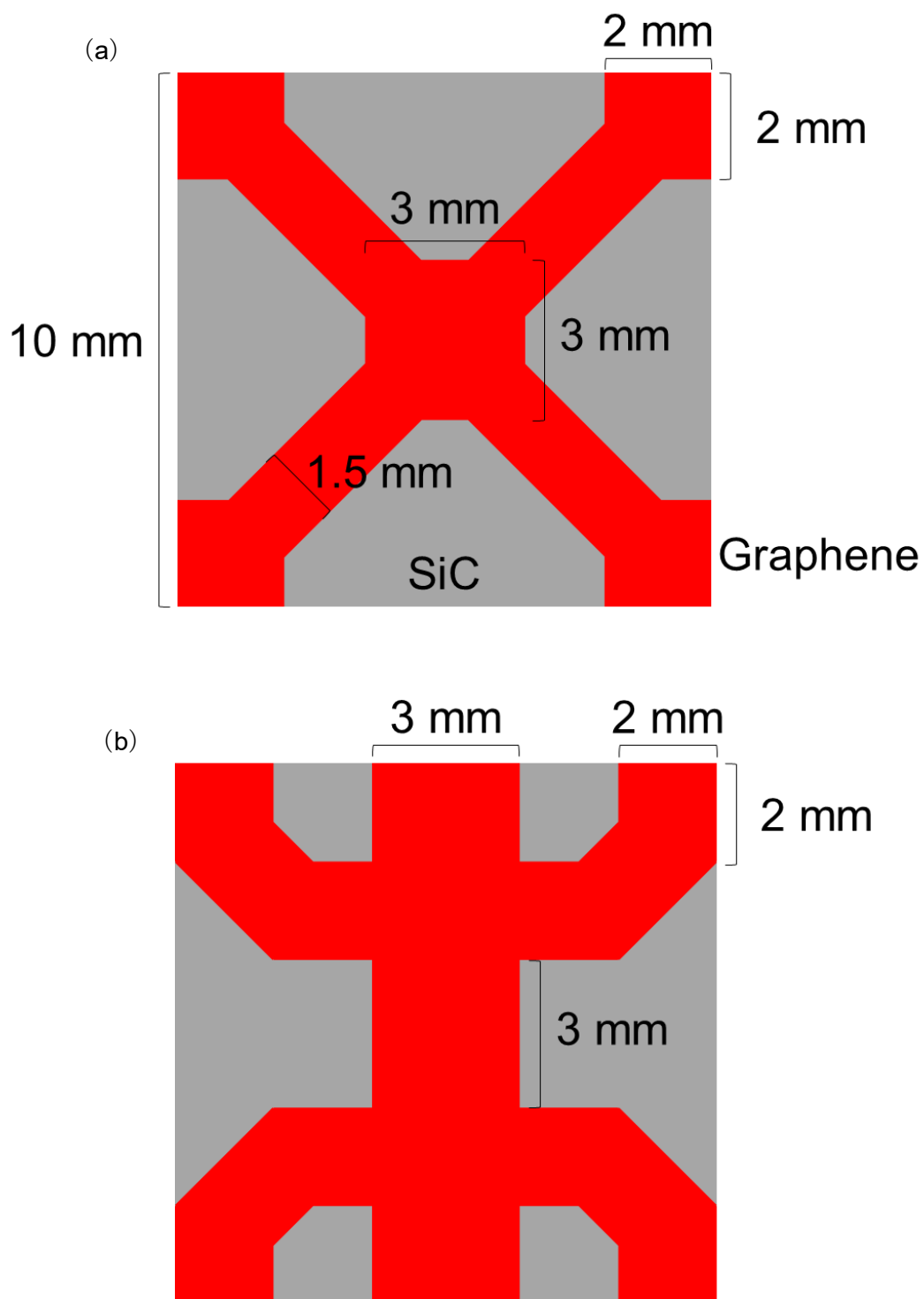


図 2.3 PET フィルムを用いたステンシルマスク
(a) クロス形状、(b) 6 端子ホールバー形状

2.3 ホール効果測定

グラフェンの電氣的な基礎特性を測定するために、van der Pauw 法もしくは4端子法によるホール効果測定を行っている。磁場が存在しない場合、電流 I_x はキャリアの運動（ドリフト速度： v_x ）によって発生する電場 E_x の方向に平行である（図 2.4 (a)）。しかし、z 方向の磁場 B_z が存在する場合、磁場によってキャリアにローレンツ力 $F_L = -ev_x \times B_z$ が生じ、キャリアの軌道運動が曲げられるので電流と y 軸に沿って生じたホール電場 E_y の方向は一致しない（図 2.4 (b)）。ここで、次の式が得られる。

$$eE_y = -ev_x B_z = -B_z J_x / n \quad (2.1)$$

J_x は電流密度で $J_x = env_x$ である。式(2.1)から

$$E_y = -J_x B_z / ne = R_H J_x B_z \quad (2.2)$$

$$R_H = -1/ne \quad (2.3)$$

となる。ここで、 R_H はホール係数と呼ばれる。

また一般的に、電流と同じ方向の電圧を V_{xx} とし、これらの値から求まる抵抗値を縦抵抗と呼ぶ。一方で、電流と垂直に交わる y 軸方向の電圧をホール電圧 V_{xy} とし、抵抗値をホール抵抗と呼ぶ。このとき、磁界方向の厚さを d 、試料の幅を h とするとホール電圧 V_{xy} は

$$V_{xy} = E_y h = R_H I_x B_z / d \quad (2.4)$$

となる。

成長後の評価では、試料が正方形であるため van der Pauw 法を用いている。この手法には、以下に記す 4 つの条件がある。コンタクトをサンプルの周囲に取らなければならない点、コンタクトが非常に小さい点、サンプルが均一な厚さである点、サンプル表面に欠陥がない点を満たさなければならない。ここで、上の条件を満たした A~D のコンタクトを持つサンプルを図 2.5 に示す。

抵抗値 $R_{AB,CD}$ を A と B に単位電流を流した時のコンタクト D と C の電位差 $V_D - V_C$ と定義する。この時、電流はコンタクト A から入ってコンタクト B へ抜けていく。同様に、抵抗値 $R_{BC,DA}$ を定義すると、 $R_{AB,CD}$ との関係は以下の式で表される。

$$\exp(-\pi R_{AB,CD} d / \rho) + \exp(-\pi R_{BC,DA} d / \rho) = 1 \quad (2.5)$$

ここで、 ρ は試料の抵抗率であり、 d は厚さである。この式から、抵抗率を求めるためには 2 つの抵抗と試料の厚さを測定すれば良いということになる。式(2.5)を変形すると

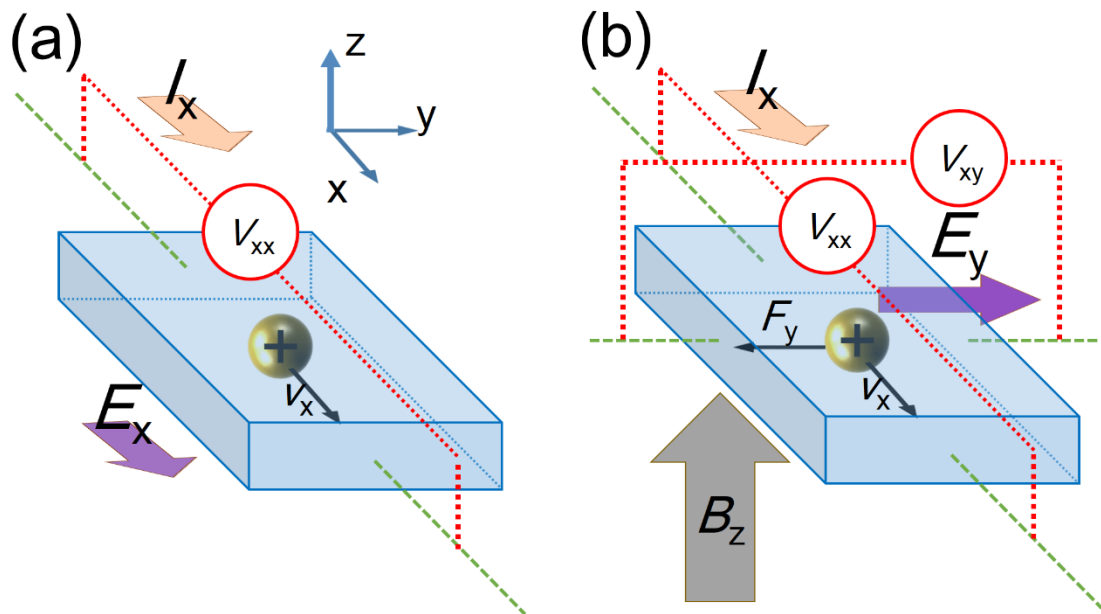


図 2.4 ホール効果及びホール測定の概略図

(a) 磁場なし (b) 磁場あり

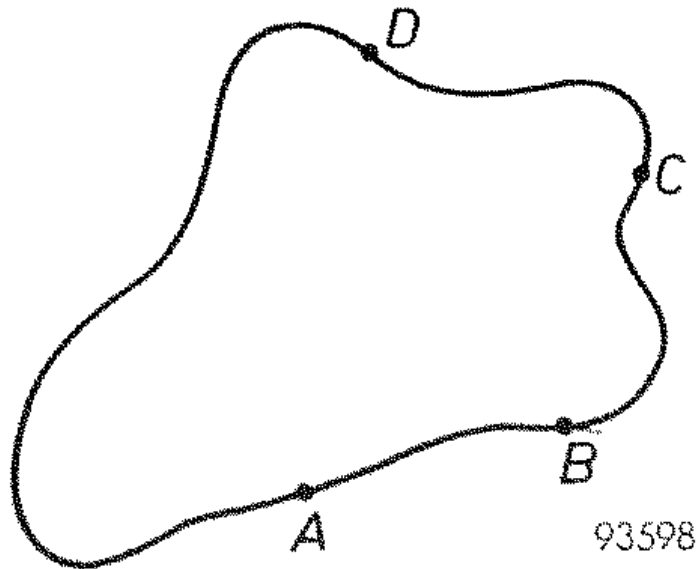


図 2.5 van der Pauw 法の条件を満たしたサンプル (参考文献[47]より引用)

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (2.6)$$

となる。ここで f は抵抗比 $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ のみの関数であり以下の関係を満たす。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \times \operatorname{arc} \cosh \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (2.7)$$

また図 2.6 において、プロットは $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ の関数 f として与えられる。仮に、 $R_{AB,CD}$ と $R_{BC,DA}$ の大きさが同じである場合、 f は

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \left\{ \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right\} \quad (2.8)$$

と近似できる。

ホール移動度は、サンプルに垂直な磁場を印加した時の抵抗値 $R_{BC,DA}$ の変化量で求めることが出来る。この系におけるホール移動度の式は

$$\mu_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{BD,AC}}{\rho} \quad (2.9)$$

で得られる。ここで、 B は磁気誘導であり、 $\Delta R_{BD,AC}$ は磁界による抵抗の変化である。ただし式(2.5)は以下の式に基づいている。

$$\text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (2.10)$$

$$\text{curl } \mathbf{j} = \mathbf{0} \quad (2.11)$$

ここで、 \mathbf{j} は電流密度であり有効なまま残っている。さらに、コンタクトが十分に小さく、電流の流れの外側にサンプル周辺に存在する場合、これはサンプル周辺に従わなければならない、境界条件を完全に決定する。したがって、流れのラインは電圧を印加しても変わらない。しかしながら、電位への次の影響は任意の 2 点間の付加的な電位差 ΔV であり、 ΔV は

$$\Delta V = \frac{\mu_H B j \rho}{d} \quad (2.12)$$

に等しく、 j は 2 点間を流れる電流である。式(2.9)は直接、式(2.12)に従う。

本研究で用いる 10 mm 角の SiC 上グラフェンでは、基板となる SiC 結晶のステップ構造

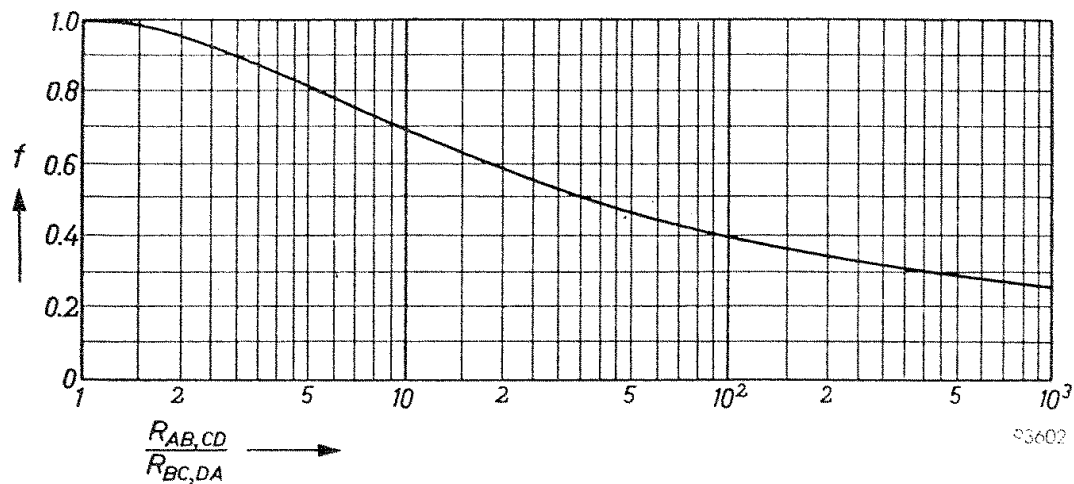


図 2.6 $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ の関数 f (参考文献[47]より引用)

に起因する異方性があるため、図 2. 7 のような 4 つのパターンでの測定結果を平均することで近似された各パラメータを求める。メインキャリアの判別は、243 mT のネオジウム磁石を用いた際の磁場の有無による A-C、B-D 間の抵抗変化量（磁気抵抗 Ω ）の正負により行った。 f 値と抵抗率の導出は式(2. 8)と(2. 6)を用いた。またグラフェンは 2 次元材料であるため、シート抵抗 $R_{\text{square}}(\Omega/\square)$ を

$$R_{\text{square}} = \frac{1}{100} \frac{\rho}{d} \quad (2. 13)$$

により求めた。

本研究ではキャリア移動度 μ_{H} (cm^2/Vs) を、式(2.4.9)を用いて求め、その中で以下の式をホール係数 $R_{\text{H}}(\text{cm}^3/\text{C})$ とした。

$$R_{\text{H}} = \frac{d}{B} \Delta R_{\text{BD,AC}} \quad (2. 14)$$

このホール係数を用いて得られるキャリア密度 n (cm^{-3}) は以下の式で表される。

$$n = \frac{1}{R_{\text{He}}} \quad (2. 15)$$

ここで q は電気素量である。これは 3 次元材料向けの式であるため、グラフェンにおけるシ

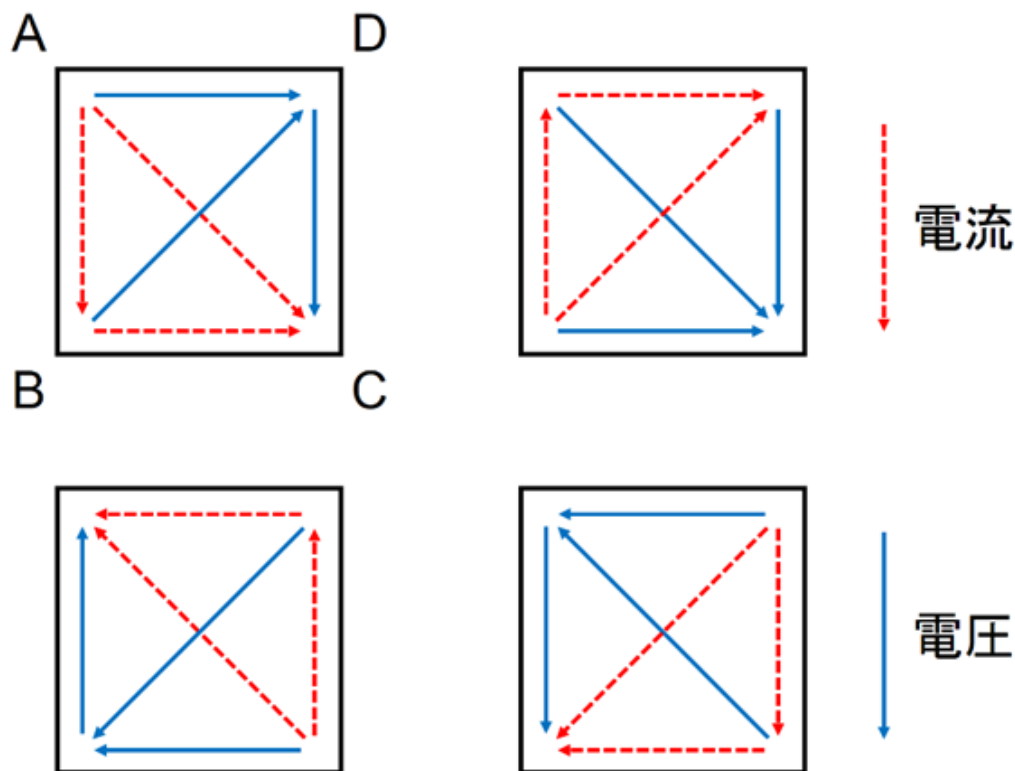


図 2. 7 SiC 上グラフェンにおいて van der Pauw 法を用いた際の測定パターン

シートキャリア密度 n_s (cm^{-2})は

$$n_s = nd \quad (2.16)$$

となる。

図 2. 8 のようなボードに試料を載せ 4 隅にプローブをコンタクトさせ、ソースメジャーユニット（ケースレーインスツルメンツ社製、2450 型）を用いて定電流値を $100 \mu\text{A}$ に設定した。SiC 上グラフェンは、一般的に SiC 基板から伸びた未結合手の存在により n 型のメインキャリアを示す。成長直後に測定した試料の多くはキャリア移動度が $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、シートキャリア密度は $0.5 \sim 1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、電子がメインキャリアである典型的な n 型 SiC 上グラフェンであることを確認した。

6 端子ホールバーに加工した際は、4 端子法によるホール効果測定を行った。電流は常に A-D 間に $100 \mu\text{A}$ 流し続け、縦抵抗 R_{xx} は B-C 間の電圧測定から導出し、ホール抵抗 R_{xy} は B-E 間の電圧から導出した（図 2. 9。）試料には SiC の結晶構造による異方性があるため、磁場の向きを変えて平均値を導出した。

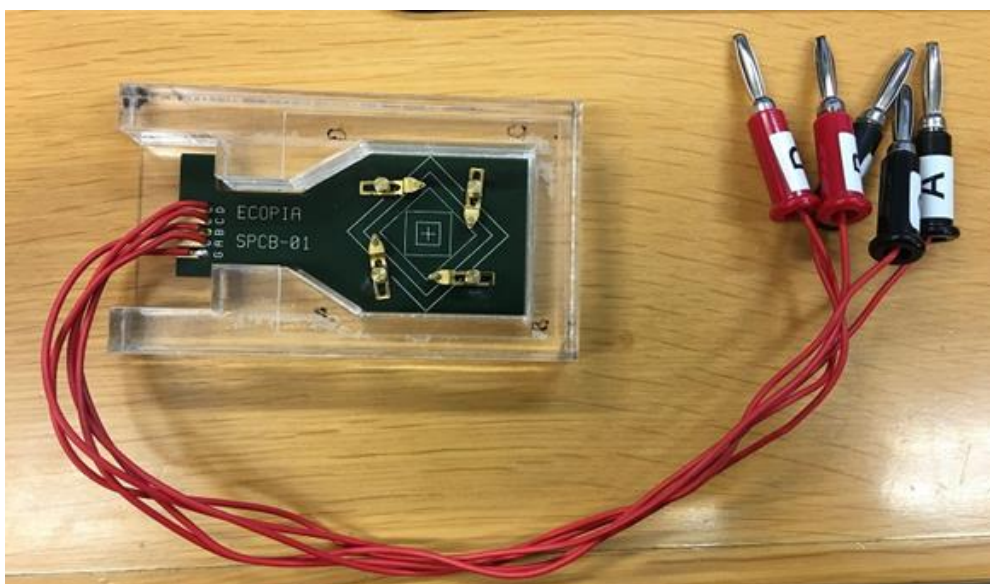


図 2.8 ホール効果測定用の4端子治具

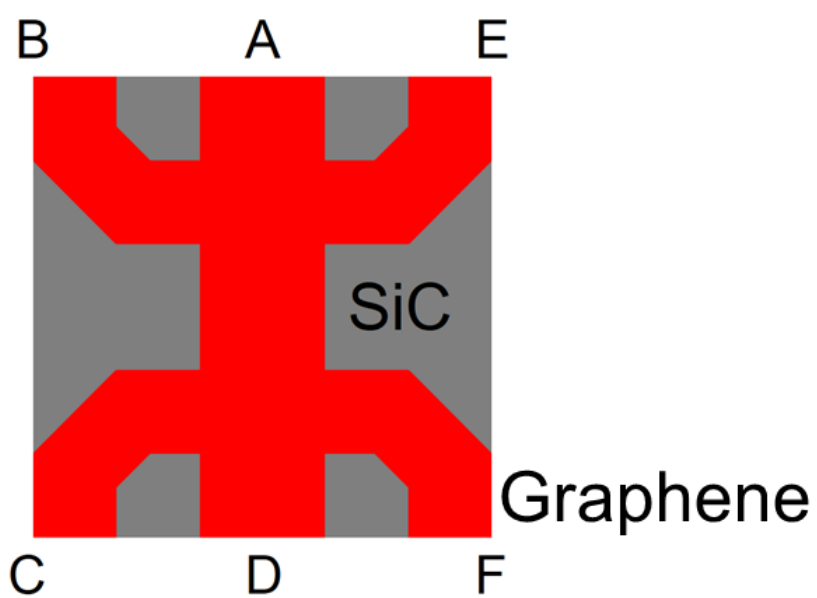


図 2.9 6 端子ホールバー形状での SiC 上グラフェンの測定パターン

2.4 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

グラフェンの表面状態の評価方法の1つに SPM を用いた手法がある。この SPM の中に、プローブを試料表面に接近させることでこれらの間に生じる近接場相互作用を測定し高分解能画像を得る原子間力顕微鏡が存在する。本研究は主に用いる Dynamic Force Mode (DFM) は、AFM のコンタクトモードの1つであり、探針の先端と試料との間に生じる原子間力を測定する。使用する SPM は 2 種類 (Cypher、Asylum Research 社製及び SPA400、日立ハイテク社製) あるが、前者は液中での DFM 測定が可能となっている。そのため、実験前後での液中測定を想定していた時期に取得されたデータは Cypher を用いている場合がある。

図 2.10 に Cypher の DFM を用いてグラフェン成長直後に取得した $1\ \mu\text{m}$ 角の (a) 表面形状像及び (b) 位相像を示す。表面形状像からわかるように、SiC 基板特有のステップテラス構造が表れており、グラフェンはこの構造に沿うようにエピタキシャル成長している。位相像は、表面の硬さや吸着性によるカンチレバーの位相変化を表しており、SiC 上グラフェンでは層数の違いを表す。これまでの実験結果から、明るい領域が単層領域、暗い領域が 2 層領域であると判断しており、まれにテラス内に点在するフィンガー構造と呼ばれる領域はバッファ層であると考えられている。

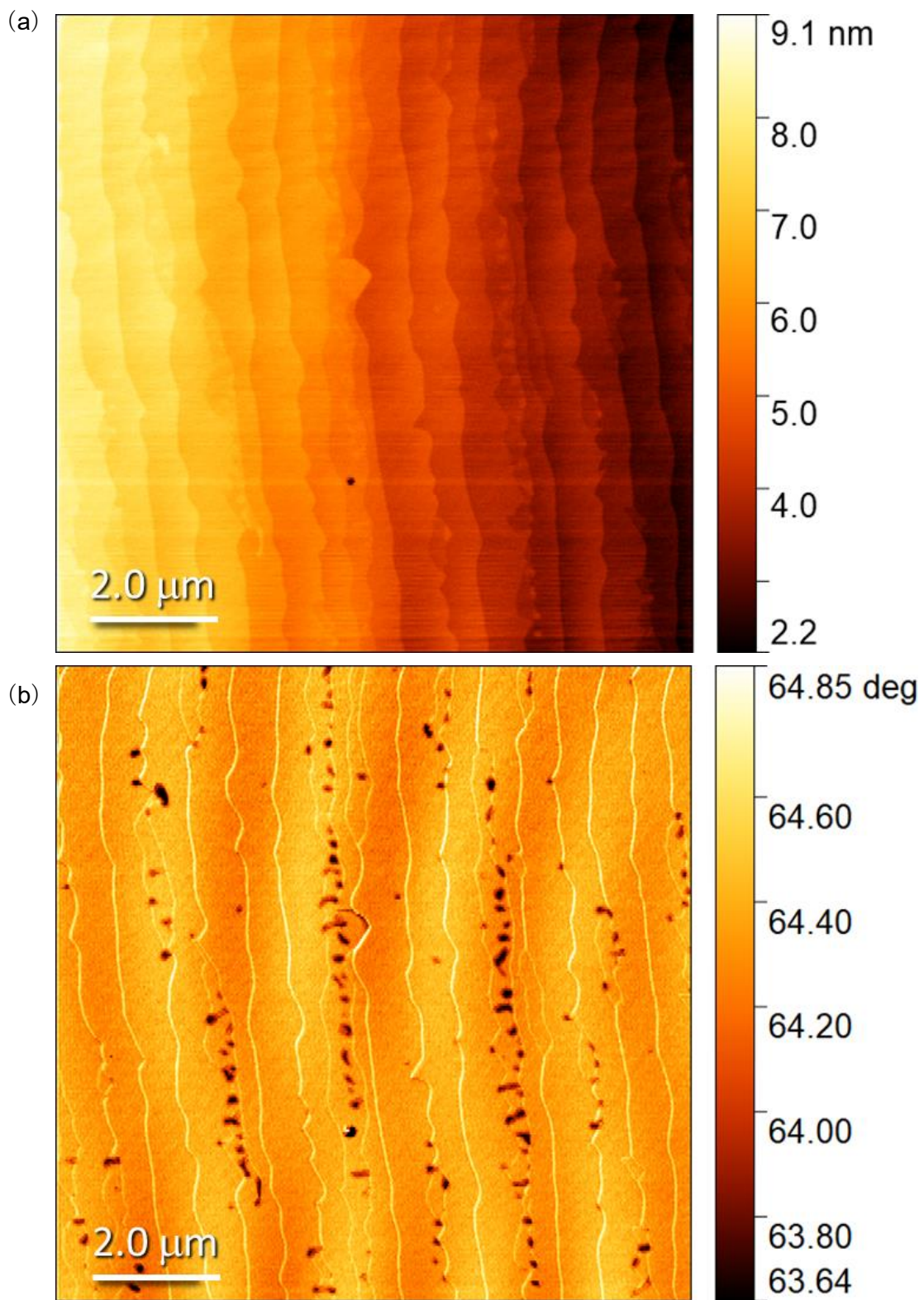


図 2. 10 1 μm 角の (a) 表面形状像及び (b) 位相像

2.5 ラマン分光法

ラマン分光法では、対象に光を照射することで生じるラマン散乱光の性質を調べることによって分子構造や結晶構造を知る手法である。図 2.11 は成長直後のラマン分光顕微鏡像である。本研究では、波長 532 nm の緑色レーザーを備えたレーザーラマン顕微鏡（ニューメタルスエンドケミカルスコーポレーション社製、uRaman-M）を用いた。

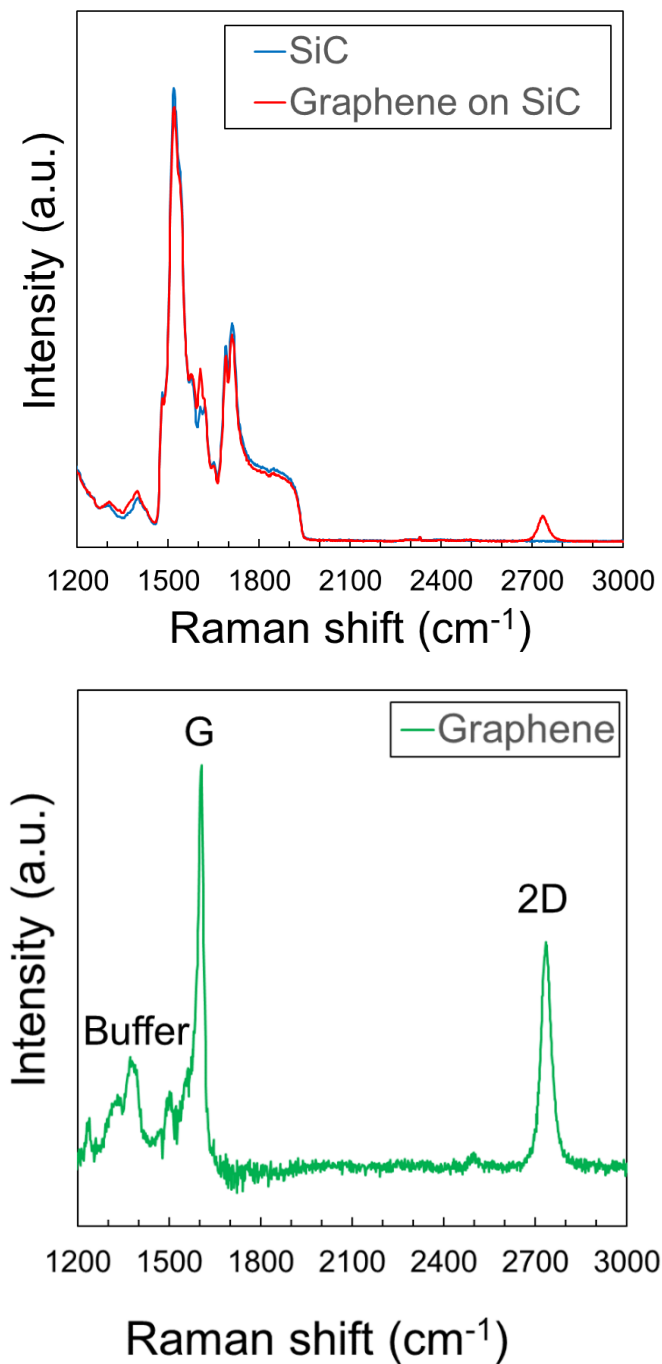


図 2.11 SiC 上グラフェンのラマン分光顕微鏡像

グラフェンは非常に薄く、かつ SiC 基板と密接に繋がっているため両方のスペクトルが得られる。SiC のラマンスペクトルは $1500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ で大きな強度を示すという特徴があり、SiC 上グラフェンにも同様のピークが見られる。この混ざり合ったスペクトルから SiC 基板のみのラマンスペクトルを減算することでグラフェン単体のデータが導出される。この時表れるピークは主に 3 種類あり、 1350 cm^{-1} 付近に存在する D ピークは構造の欠陥、すなわち破壊された六員環の数に起因する。したがって、薄膜が高品質であればあるほど D ピークは存在しないということになる。また、 1600 cm^{-1} 付近に存在する G ピークは炭素由来のスペクトルである。最後の 1 つは 2700 cm^{-1} 付近に現れる 2D ピークであり、グラフェンの sp^2 構造に起因している。他には、SiC 上グラフェン特有のピークとして 1400 cm^{-1} 付近に存在するバッファ層由来の微小なピークである。このピークはバッファ層を除去した際の評価基準となる場合がある。これらのピークの有無からグラフェンの成長や構造を判断することができる[49-51]。

本研究ではレーザーの出力を 80 mW に設定しており、この値は他の製法で作製されたグラフェン膜を対象として測定する場合よりも遥かに大きい。レーザーの出力が強くなるほど、グラフェンのハニカム構造は耐えられなくなり破壊されてしまうが、理由は明らかになっていないものの SiC 上グラフェンは安定的に存在している。この特性から、得られるスペクトル強度も大きくなるため、ラマン分光法を利用した基礎特性の研究に非常に適した材料であるとも言える。

試料内の広範囲でのラマンスペクトルを取得するために成長直後の試料中央 9 mm 角における (a) G ピークの強度及び (b) 2D ピークの半値全幅マッピングデータを測定した。(図 2.12) この測定範囲は装置限界によるものであり、ポイント間隔は $200 \mu\text{m}$ 、データ点数は縦 45、横 45 となっている。なお、SiC 基板のスペクトルは減算した上で評価する。先述の通りこれらの G ピーク及び 2D ピークはグラフェンの存在を表しており、既存の評価方法の中で最も広範囲での薄膜の状態を確認することのできる手法であると言える。これらのマッピングデータから分かるように SiC 上グラフェンは基本的に試料面内の全域に成長する。

また、2D ピークの半値全幅はグラフェンの層数に相関を持っており、約 40 cm^{-1} が単層グラフェンであると考えられている。この値よりも大きくなるほど 2 層グラフェンに近づくと考えられる。図 2.12 のサンプルにおいては、半値全幅が平均的に 40 cm^{-1} であることから単層領域が支配的な試料であると言える。

ラマンスペクトルのマッピングデータはグラフェンの存在の有無を示すため、プラズマ

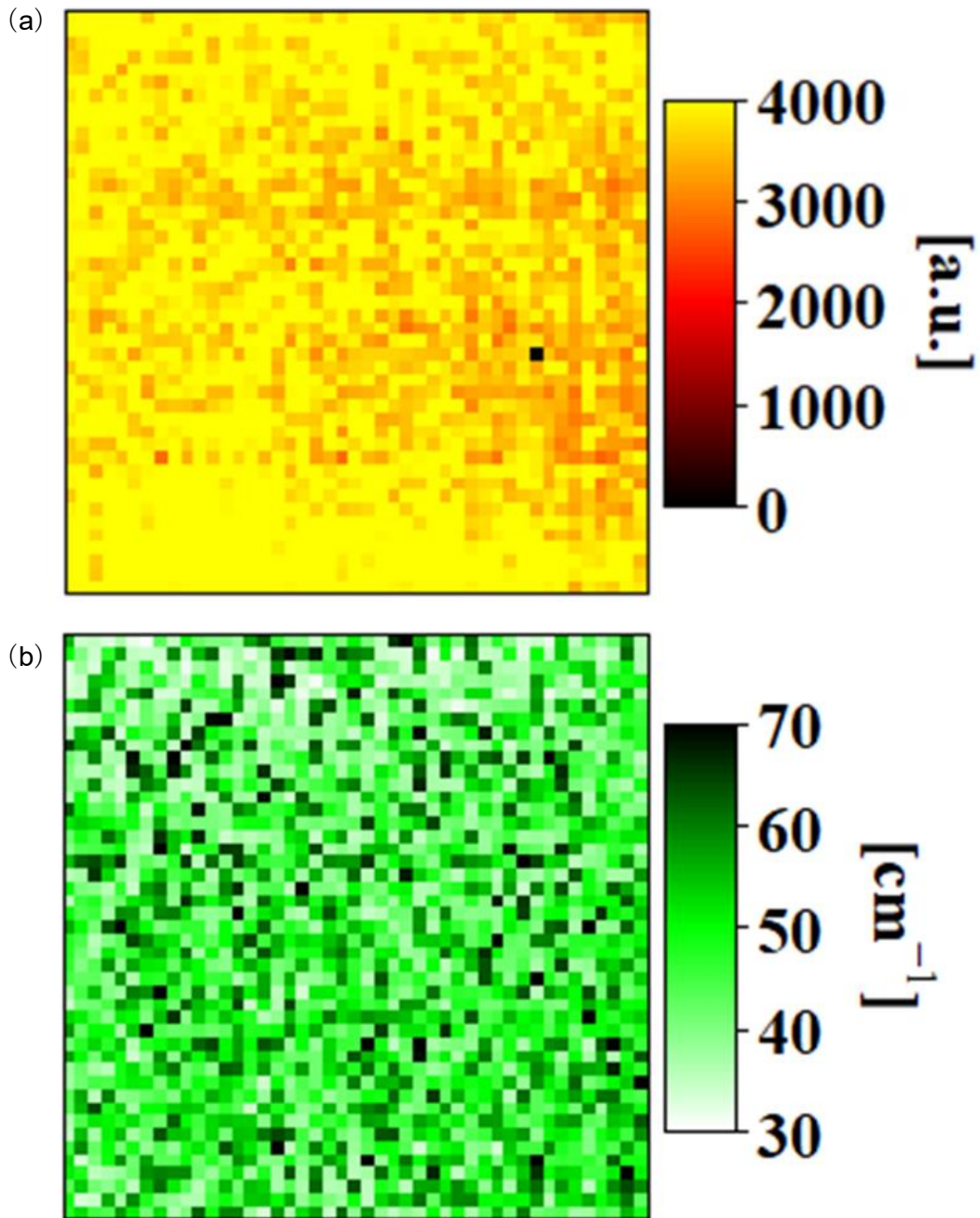


図 2.12. 試料中央 9 mm 角における (a) G ピークの強度及び
(b) 2D ピークの半値全幅マッピング

エッチングの達成度を評価することができる。図 2.13 は (a) クロス形状及び (b) 6 端子ホールバー形状に加工した際の G ピークの強度マッピングを示している。いずれのパターンにおいても、ステンシルマスクで覆われた領域には G ピークが存在している。一方、マスクの存在しない領域では、プラズマによりグラフェンが焼却されたため、一定範囲の G ピークは観測できない。また、マスク領域外に点在する G ピーク範囲の強度は、プラズマ

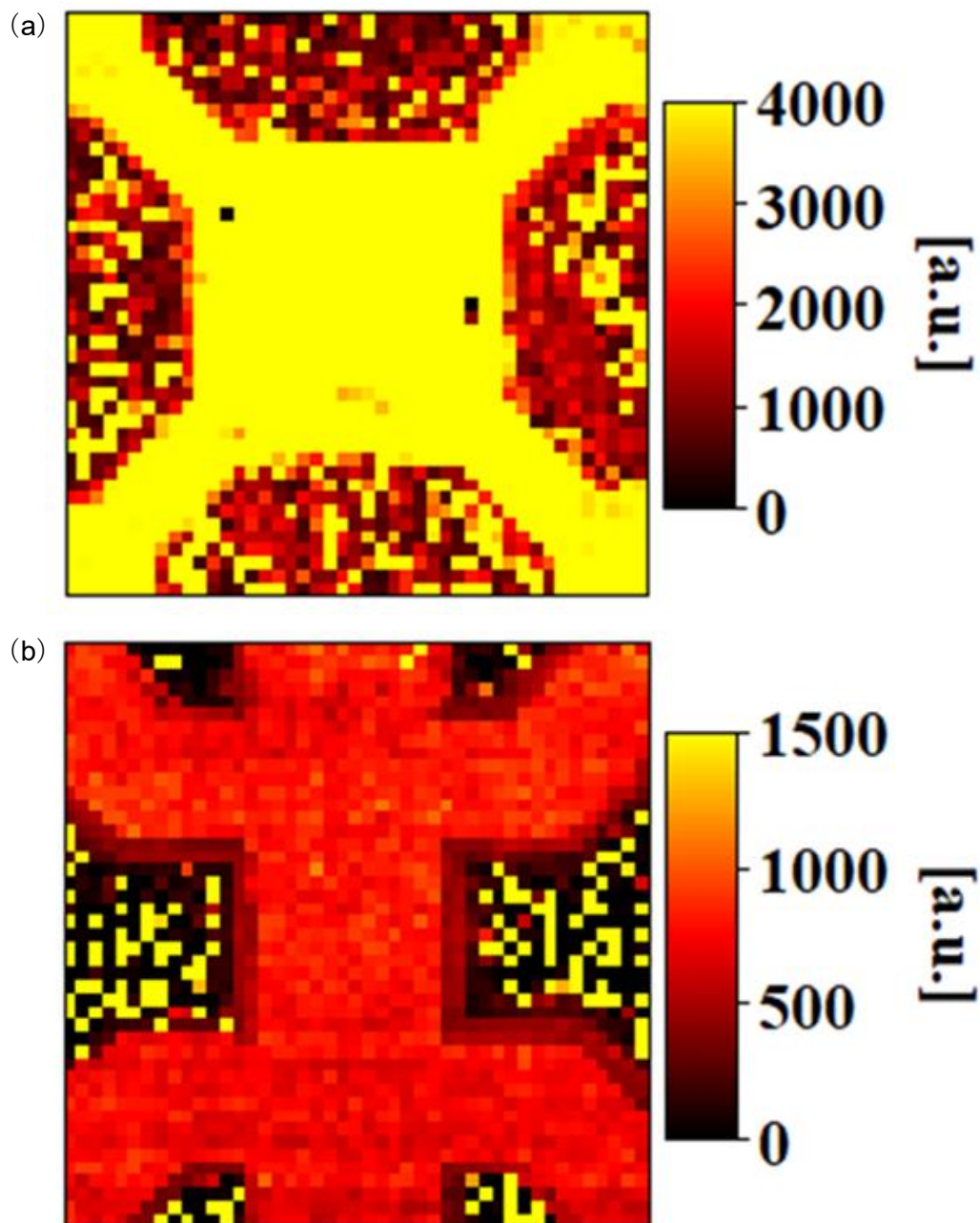


図 2.13 (a) クロス形状及び (b) 6 端子ホールバー形状に加工された SiC 上グラフェンの G ピークの強度マッピング

エッチングによる残渣が持つ非常に広い波長範囲でのスペクトルが反映されたものであり、G ピーク及び 2D ピークは観測できず、電気測定を行った際も導通を観測することはない。なお、ステンシルマスクは目視で座標を決め、手作業でグラフェン表面へ貼り付けるため微小なズレが存在している。このズレは、当然ラマンスペクトルのマッピングや電気測定に反映される点を留意しなければならない。

2.6 溶液の作製

水に酸を溶かすと水素イオン H^+ を生成し、溶液は酸性に近づく。水溶液の酸性、塩基性は溶液中の水素イオン濃度 $[H^+]$ によって決まり、 $[H^+]$ が高いほど溶液の酸性は強くなる。通常の水溶液では、 $[H^+]$ は何桁も変化するため、溶液の酸性の程度を表すために水素イオンの濃度の逆数の対数である pH(水素イオン指数)が用いられる。蛋白質の帯電状態を変化させるために pH の異なる 3 種類の緩衝液を作製した。蛋白質は、両極性分子であるアミノ酸の集合体であり、アミノ酸にはアミノ基 ($-NH_2$) とカルボキシル基 ($-COOH$) が含まれている。これらの基は H^+ に反応しイオン化することで荷電状態が変化する。そのため、溶液中において、ある 1 つの pH で電荷的に中性となる等電点 (pI) が存在し、この等電点よりも高い pH 中では負に帯電し、低い pH 中では正に帯電する (図 2.14)。

作製した緩衝液の内、1 つは pH 9 のホウ酸緩衝液 (BBS) である。ホウ酸と 4 ホウ酸ナトリウムを混ぜ合わせることで pH 調整した 10 mM の BBS を作製した (図 2.15)。2 つ目はリン酸緩衝液 (PBS) である。リン酸 2 水素ナトリウムとリン酸水素 2 ナトリウムを混ぜ合わせることで pH 調整した 10 mM の PBS を作製した (図 2.16)。3 つ目は酢酸緩衝液 (ABS) である。酢酸と酢酸ナトリウムを混ぜ合わせることで pH 調整した 10 mM の ABS を作製した (図 2.17)。一般的に、バイオセンサに関する研究では JIS 規格で標準液として定められた BBS、PBS、フタル酸緩衝液が用いられている。しかしながら、これまでの実験で SiC 上グラフェンにはフタル酸イオンが電気特性に影響を与えることがわかっている [36]。これは、フタル酸の持つベンゼン環がグラフェンと π 電子の相互作用によって結合し

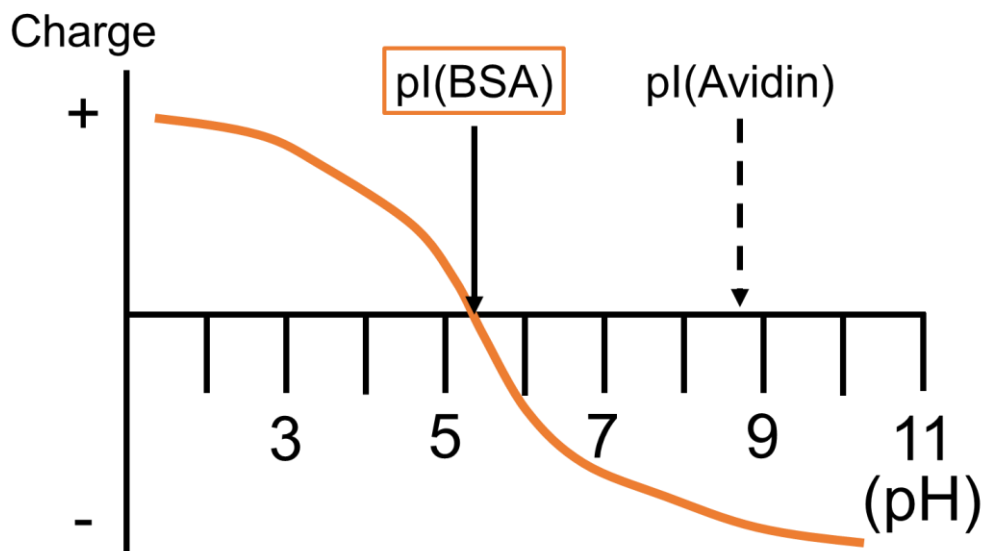


図 2.14 等電点の概略図

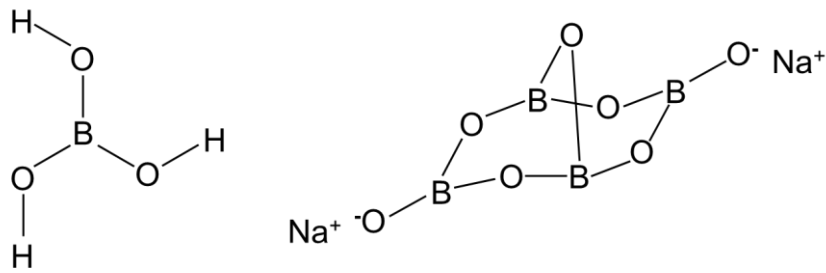


図 2. 15 BBS に含まれるホウ酸と 4 ホウ酸ナトリウム

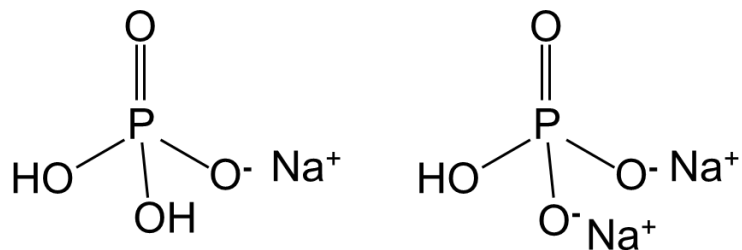


図 2. 16 PBS に含まれるリン酸 2 水素ナトリウムとリン酸水素 2 ナトリウム

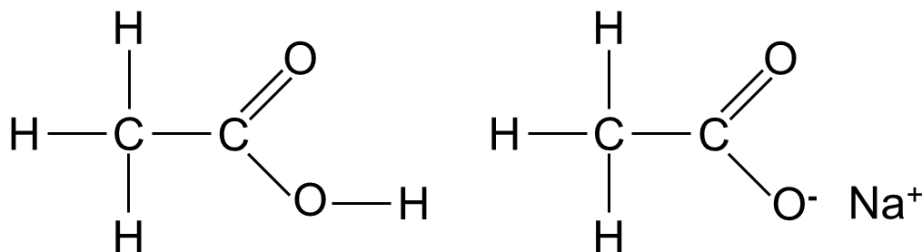


図 2. 17 ABS に含まれる酢酸と酢酸ナトリウム

ているためであると考えている。そのためベンゼン環の存在しない ABS を調合し溶媒として用いた。

蛋白質にはウシ血清アルブミン (BSA; cat. no. A-7030; Sigma 社製) とアビジン (cat. no. A-9275; Sigma 社製) を用いた (図 2. 18)。BSA は、バイオセンサ研究においてターゲット分子としてしばしば用いられており、*pI* が 5.3 であることから毒性もなく、比較的中性に近い *pH* の緩衝液で調整することのできる安定した蛋白質である。本研究において GFET の表面吸着における電気応答を調べるために使用した。アビジンは元来、卵白に含まれる蛋白質であり、アビジンと特異的に結合するビオチンの非常に強力な相互作用は標識化された蛋白質の精製や検出 (酵素結合免疫吸着アッセイ (ELISA)、ウェスタンブロット分析、免疫組織化学 (IHC) 等) に広く用いられている。*pI* は 8.75 である。イミノビオチン (IB) とは後述の *pH* に依存した吸着特性を持つため、本研究においては GFET の検出性能を調べ

るために使用した。

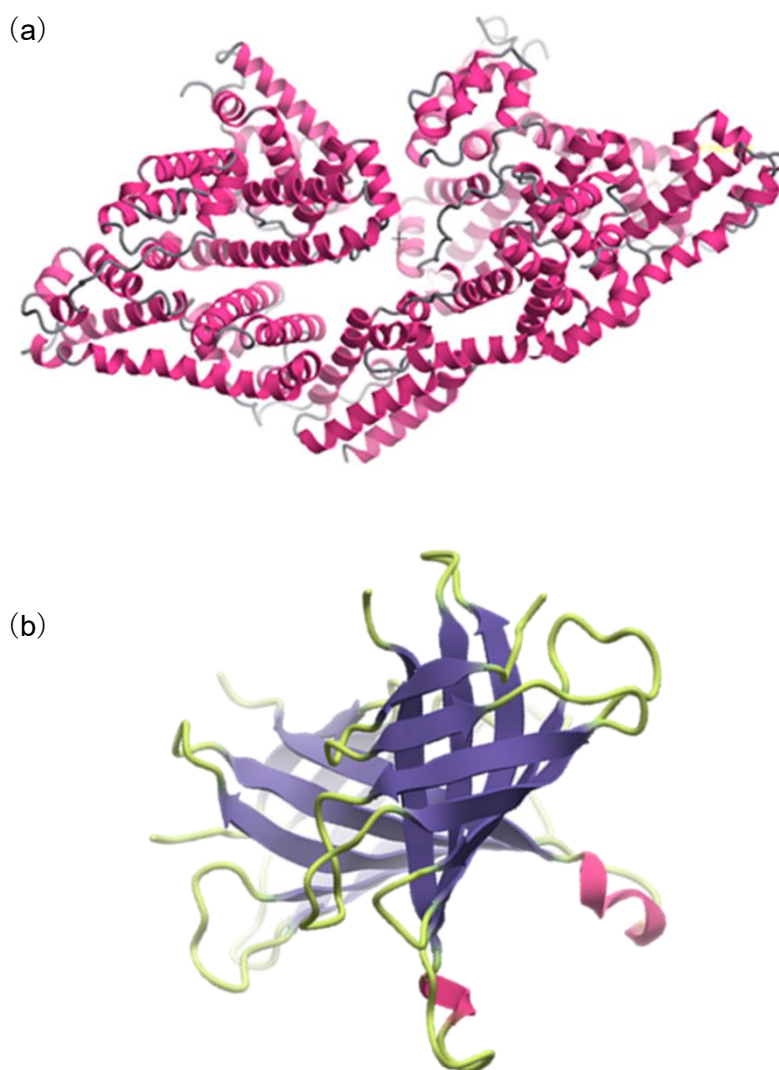


図 2.18 (a) BSA 及び (b) アビジンの分子モデル

2.7 修飾分子の合成

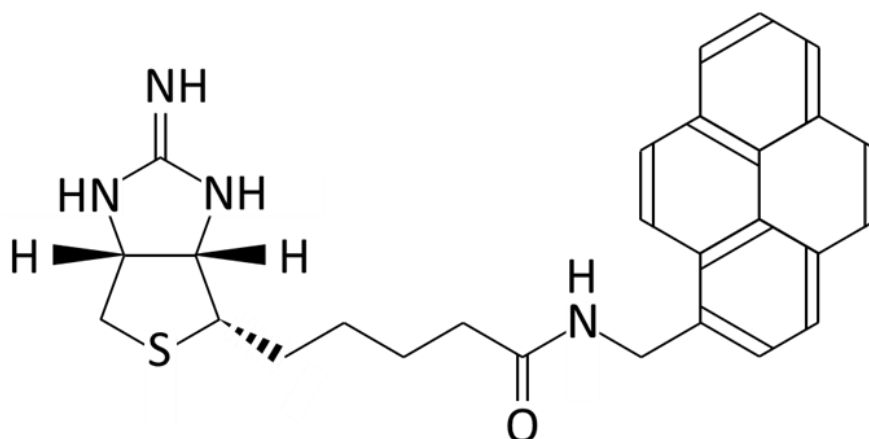


図 2. 19 IB-ピレン誘導体[44]

分子名 : N-(+)-iminobiotinyl-1-aminomethylpyrene hydrochloride

アビジンとビオチンの応用では、相互作用が非常に強く、乖離するために蛋白質が耐えられないような強酸が必要となる。そこで、pH によって変性し検体に安全な溶液で乖離することができる IB が開発された。IB はビオチンと異なりグアニジン (CH_5N_3) と呼ばれる構造を持つ。グアニジンは pH が高い場合は構造の変化はないが、pH が低いと溶液中の水素イオン (H^+) と結合する。そのため IB は pH 9 でアビジンと強い相互作用 (解離定数 10^{-11} M) を持つ一方、pH 4 では乖離する (10^{-3} M) [53]。ゆえに、アビジンと IB のアプリケーションでは比較的安全的な範囲の pH 変化で乖離することができる。これまで、この特性はほとんど光学的手法によって評価されてきた。しかしながら、迅速診断や簡易な生成ツールとして用いるためには電気的評価を行わなければならない、それを可能にする高感度バイオセンサが必要となる。そこで SiC 上 GFET を用いた評価を考えた。

グラフェン表面に IB を修飾するためにピレン基との合成分子を作製した (図 2. 19)。この分子は、本学理工学部応用科学システムコース安澤研究室との共同研究において新しく合成したものである。先述の通り、ピレン基は π 電子相互作用によりグラフェン表面と強く結合する特性を持つ。これまでに SiC 上グラフェンへの修飾は、同研究室との共同研究により提供いただいた、親水性で蛋白質の吸着を阻害する性質を持ったホスホリルコリンとピレン基の合成分子を用いて既に行っている[54]。また、購入した pH 依存性のあるアミノ基とピレン基の合成分子も修飾可能であった。これらの合成分子を修飾したことにより GFET が機能化されたため、ピレン基を用いた表面修飾には信頼性があると考え本研究においても使用した。修飾方法は非常に簡単であり、合成分子濃度 1 mM のメタノール溶液を作製し、グラフェン表面を溶液に一晩浸漬させることで達成した。

2.8 GFET の作製

グラフェンの FET 特性を測定するために、図 2.20 のような構造の溶液ゲート構造を持つ SiC 上 GFET を作製した。6 端子ホールバー形状に加工した試料の中央の経路に一定のドレイン電圧 0.2 V を印加し、上辺にコンタクトした際の電流値を測定することで 4 端子法によるコンタクトの影響を含まない電気測定を行った。ゲート電極には Ag/AgCl 参照電極を用いており、構造的に非常に安定しているため溶液中の電位を一定にすることができる。このとき、グラフェンと溶液及び電極の間にはゲート絶縁膜は存在していないが、同様の働きをする電気 2 重層が形成される。電解質溶液中に一对の電極を挿入し電圧を印加すると、陽極の表面では正に帯電し、陰極の表面では負に帯電する。電解質溶液中の電極近傍にあるイオンは電極表面に引き寄せられ、あるいは遠ざけられるという現象が起こる。陽極表面には陰イオンが吸着し、一方で陰極表面では陽イオンが吸着するため、イオンが電極表面に吸着したことで電極近傍のイオン分布に影響を与える。溶液中の陽イオンと陰イオンの量を同じとすると、陽極近傍では陰イオンが増加し、陽イオンが減少する。一方、陰極近傍では、陽イオンが増加し、陰イオンが減少する。つまり電極と溶液の界面には電位差が発

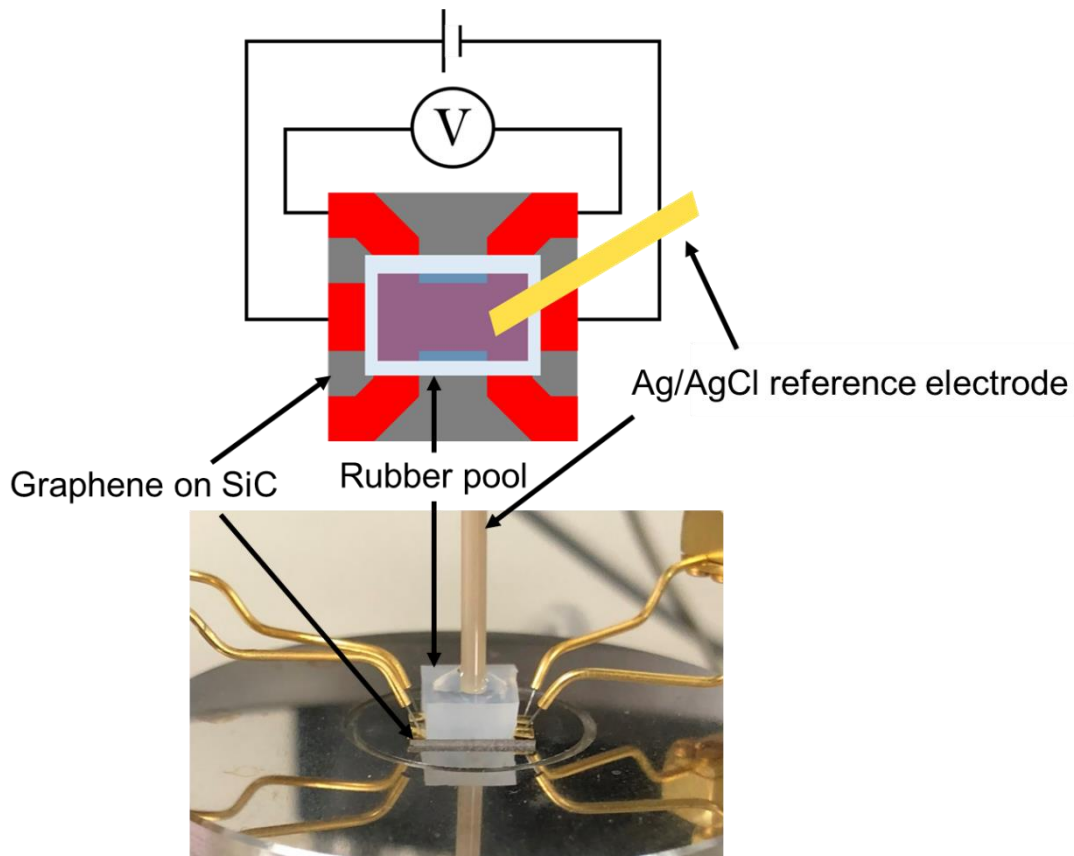


図 2.20 SiC 上 GFET の構造模式図及び測定写真

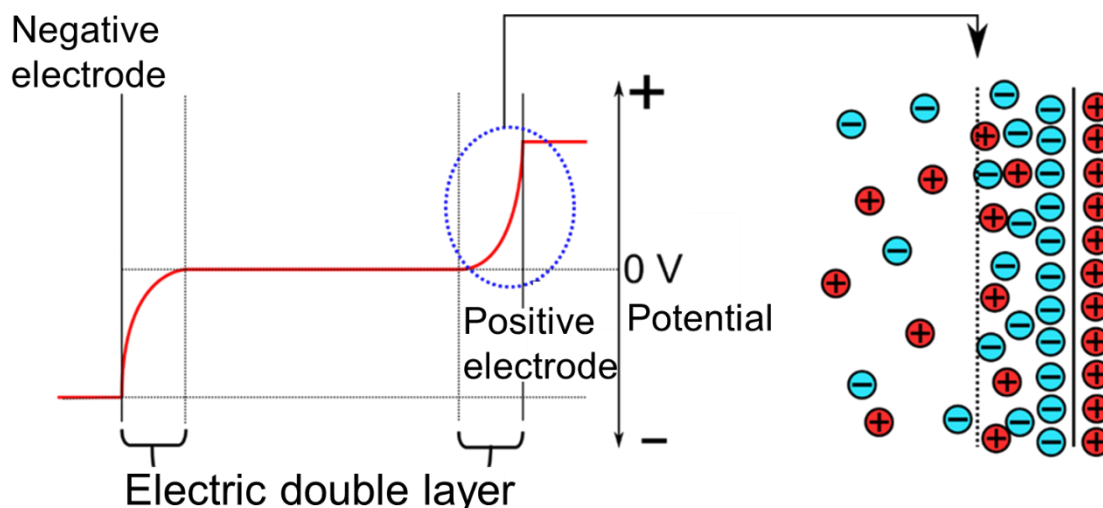


図 2.21 電気 2 重層モデル

生ずる。この界面においては、電極表面の電荷と逆符号のイオンが同量ずつ対向しており、このように異符号の電荷層が向かい合った状態を電気二重層という（図 2.21）。電気二重層は非常に薄く、電解質にもよるがイオン数個分の厚さの数 nm ほどである。電解質溶液に含まれるイオンの濃度によって、電気二重層の厚みは変化する。クーロンエネルギーが熱エネルギーより十分に小さい希薄な溶液について扱ったのがデバイ-ヒュッケルの理論である。陰イオンが実質的に次式で表される陽イオンからの半径 r_D の球内に存在することを示した。

$$r_D = [\epsilon_0 \epsilon_r RT / (2F^2 I)]^{1/2} \quad (2.17)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は媒質の比誘電率、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 I はイオン強度を示す。つまり、電気二重層はイオン濃度が下がるとその平方根に反比例して厚くなる。本研究で用いた緩衝液はいずれも濃度を 10 mM に調整しており、このときの電気 2 重層の厚さは約 5 nm となる。そのため、グラフェン表面から 5 nm の間に電位の勾配が生じ、ゲート電圧を GFET に印加することができる。

また、同軸プローバ（ハイソル社製、）と半導体パラメータアナライザ（ケースレーイン スツルメンツ社製、4156B、B1500）を用いることで $I_D - V_G$ 特性を取得した。グラフェンは機械的強度が非常に高い点も知られているが、プローブの接触により傷つく可能性があるため約 1 mm 角に刻んだ金箔を間に挟むことで試料表面を保護した。

2.9 吸着等温式

本研究では、測定したデータを解析する際に Langmuir の理論を用いた。これは単分子層吸着に対して適用することが出来る。固体表面には、分子または原子が吸着できる席のようなものが存在し、これを吸着サイトと呼ぶ。このサイトは、必ずしも表面全体に一樣に分布するとは限らず、表面に不均一に分布していることが多い。この場合には、吸着質分子は表面全体に吸着するのではなく、表面の特定なサイトにしか吸着できない。これを特異吸着という。

吸着平衡では、吸着サイトに入る毎秒当たりの分子数、つまり吸着速度 v_a は、吸着サイトから毎秒脱着する分子数、つまり脱着速度 v_d と等しい。

まず、吸着速度を求める。期待の示す圧力は多数の気体分子の壁への衝突運動によって生じる。気体分子運動論によれば、 T を絶対温度、 p を気体の圧力、 M を気体の分子量、 R を分子量とすれば、表面 1 cm^2 に毎秒衝突する気体分子のモル数 μ は次のようになる。

$$\mu = \frac{p}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (2.18)$$

ここで、表面に衝突する分子が全て吸着するのではなく、衝突した分子の内ある分率の分子だけが表面に吸着すると考え、その分率を α とする。一般には α はい 1 に近い。したがって、気体の吸着速度 v_a は $\alpha \mu$ に比例する。また、 v_a は分子が吸着していない空のサイトの割合 θ_0 にも比例する。したがって、 k_a を定数とすれば、吸着速度 v_a は次式で表される。

$$v_a = k_a \alpha \theta_0 \mu \quad (2.19)$$

一方、脱着速度 v_d は吸着している分子の数に比例するので、分子が入っているサイトの分率を θ とすると、脱着速度は以下の式で表される。

$$v_d = k_d \theta \quad (2.20)$$

吸着平衡では、吸着速度 v_a と脱着速度 v_d が等しいので式 (2.19) と (2.20) より次式が得られる。

$$k_a \alpha \theta_0 \mu = k_d \theta \quad (2.21)$$

ここで、 $\theta_0 + \theta = 1$ なので式 (2.21) は

$$\theta = \frac{k_a \alpha \mu}{k_d + k_a \alpha \mu} \quad (2.22)$$

となる。今、 1 cm^2 の表面にある全サイト数を N_0 とする。吸着が単分子層で起こり 2 分子以上吸着しないので、吸着分子数はサイト数 N_0 を越えることはない。また、 1 cm^2 の表面に吸着している分子数を N とすると、 $\theta = N/N_0$ となる。これと式 (2.18) を (2.22) に代入すると、次式が得られる。

$$\theta = N/N_0 = \frac{k_a \alpha p}{[k_d(2\pi MRT)^{1/2} + k_a \alpha p]} \quad (2.23)$$

ここで、 $N = A$ 、 $k_a \alpha / k_d (2\pi MRT)^{1/2} = a$ 、 $N_0 = b$ とおくと式 (2.23) は

$$A = \frac{abp}{1 + ap} \quad (2.24)$$

となる。この式は、Langmuir の単分子層吸着等温式と呼ばれる。定数 b は全吸着サイト数であり、飽和吸着量に相当する。

等温線が Langmuir 式に当てはまるかどうかを確かめる場合は、式 (2.24) を次のように変形し、

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b} \quad (2.25)$$

p/A を p に対してプロットする。直線になれば Langmuir 式が成り立つ。この直線の勾配により b 、つまり飽和吸着量が求まる。

本研究では、電荷中性点におけるゲート電圧方向の電圧変化量のタンパク質濃度依存性に対してフィッティングを行った。その式を以下に記す。

$$\Delta V_{\text{CNP}} = \Delta V_{\text{CNP,Max}} \frac{C_{\text{protein}}}{K_{\text{D}} + C_{\text{protein}}} \quad (2.26)$$

ここで、電圧変化量は ΔV_{CNP} 、電圧変化量の最大値は $\Delta V_{\text{CNP,Max}}$ 、使用したタンパク質の濃度は C_{protein} 、タンパク質と吸着サイトの解離定数は K_{D} である。

また、Langmuir の吸着等温式ではフィッティング出来ない場合、以下に記す Langmuir-Freundlich の吸着モデルを用いて解離定数を求めた。

$$\Delta V_{\text{CNP}} = \Delta V_{\text{CNP,Max}} \frac{(C_{\text{protein}}/K_{\text{D}})^a}{1 + (C_{\text{protein}}/K_{\text{D}})^a} \quad (2.27)$$

ここで、 a は吸着の均一性を表しており、 a が 1 となる場合 1:1 の吸着式である Langmuir の吸着等温式と一致する。 a の値は最大で 1 であり、1 よりも小さくなればなるほど吸着が不均一であると考えられる。

第 3 章 SiC 上 GFET の 基礎特性評価

3.1 帯電状態の異なる蛋白質に対する GFET の吸着応答	39
3.2 p 型 SiC 上グラフェンの蛋白質吸着特性	45
3.3 ホール効果測定による SiC 上グラフェンの蛋白質吸着特性評価	55
3.4 SiC 上 GFET における蛋白質吸着によるキャリア伝導の変化	60

3.1 帯電状態の異なる蛋白質に対する GFET の吸着応答

緩衝液の pH を調整することで蛋白質の帯電状態を変化させ、滴下した際の SiC 上 GFET の電気応答を評価した。荷電状態には正と負の 2 パターンがあるため、1650 °C でアニールしたサンプル A 及び 1690 °C でアニールしたサンプル B の 2 つの試料を使用した。成長直後にホール効果測定により取得したサンプル A の電気特性は、シート抵抗 721 Ω /□、キャリア移動度 929 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $9.34 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。サンプル B は、シート抵抗 631 Ω /□、キャリア移動度 1168 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $8.54 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。どちらのサンプルも典型的な n 型 SiC 上グラフェンであると言える。2 つの試料のラマンスペクトルの G ピーク強度マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 3.1 及び図 3.2 に記す。蛋白質滴下時の I_D - V_G 特性を取得するためにプラズマエッチングにより 6 端子ホールバー形状に加工し、ラマンスペクトルから加工が達成されていることを確認した。また、表面形状像及び位相像からは、いずれの試料もバッファ層領域や 2 層領域が混在するものの単層領域が支配的であると考えられる。滴下した溶液には、BSA を溶かした pH 4 の ABS と pH 7 の PBS を用いた。

図 3.3 (a)、(b) はそれぞれ正負に帯電した BSA に対する GFET の吸着応答を示している。緩衝液のみの I_D - V_G 特性からは、ゲート電圧の変化に伴ってドレイン電流が一旦減少し、その後上昇する両極性伝導が示されている。そして、BSA の荷電状態の正と負いずれに対しても、曲線の最小点である電荷中性点は BSA 濃度が上昇すればするほど負電圧方向へシフトしている。サンプル A、B 間で電荷中性点の位置が異なっているのは、それぞれのシートキャリア密度に差があるためであると考えられる。

シフト量に対して詳細な検討を行うために、緩衝液のみの電荷中性点から各濃度でのシフト量を導出し BSA 濃度依存性を求めた (図 3.4 (a))。BSA の正負に関わらず、シフト量ははじめ低濃度領域では急激に増加し、その後濃度の増加に伴い飽和傾向にあるように見える。

これらのシフト量に対して詳細な検討を行うために、電荷中性点のシフト量の BSA 濃度依存性に Langmuir の吸着等温式 (式 2.26) を用いてフィッティングを行った (図 3.4 (b))。正負に帯電した BSA それぞれにフィッティング可能であったことから、これらの電荷中性点のシフトは BSA の吸着によって生じたシフトであると考えられる。即ち、帯電状態に関わらず BSA の吸着によって n 型 SiC 上グラフェンのメインキャリアである電子濃度が増加しており、n ドーピングされたと考えられる。この時、正に帯電した BSA の K_d は 95 μM 、負

に帯電した BSA の K_d は 89 pM であったことから、過去に報告された剥離グラフェンを用いた GFET よりも 100 倍以上高感度であることが明らかとなった[37, 38]。

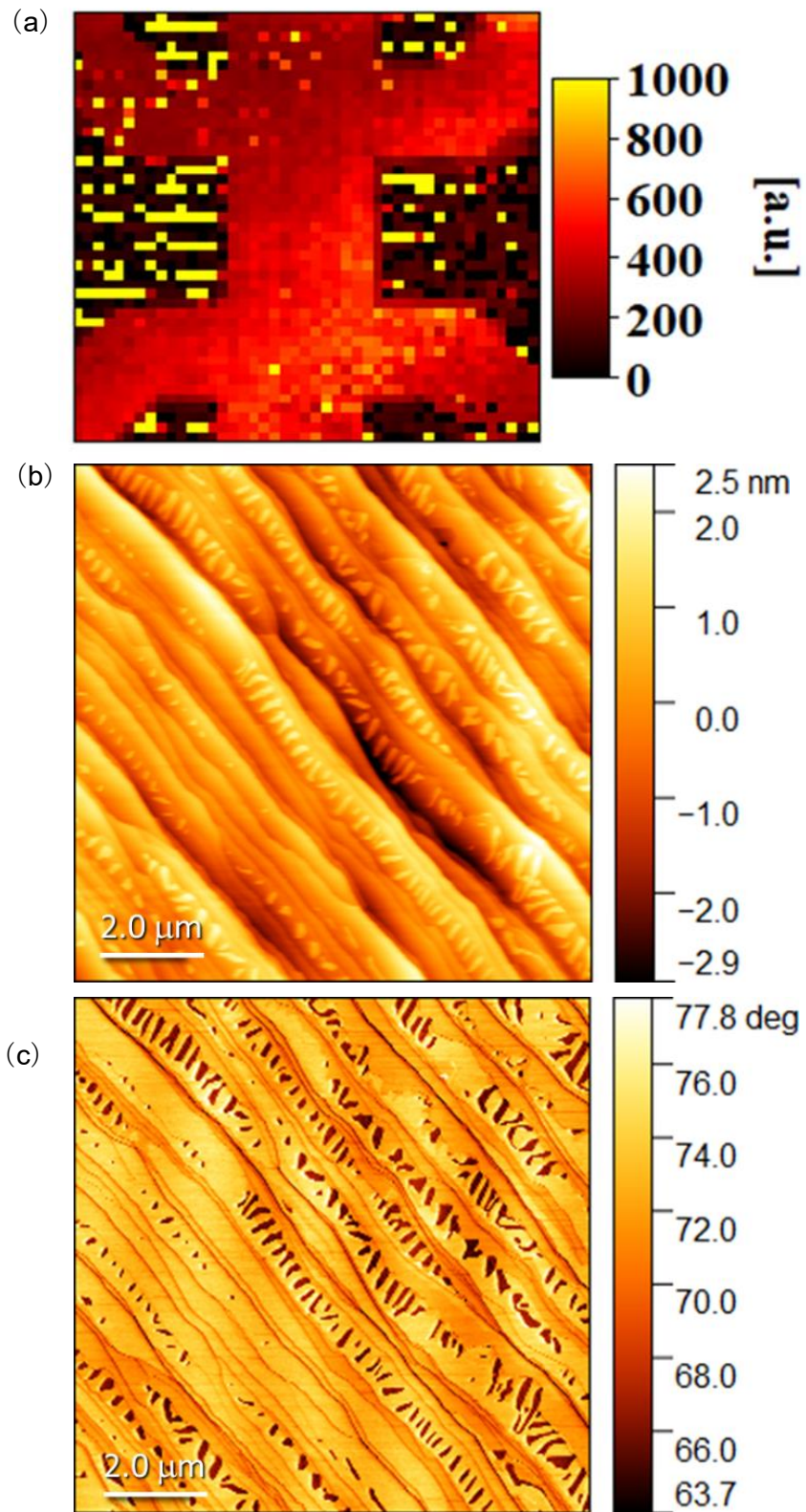


図 3.1 サンプル A の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

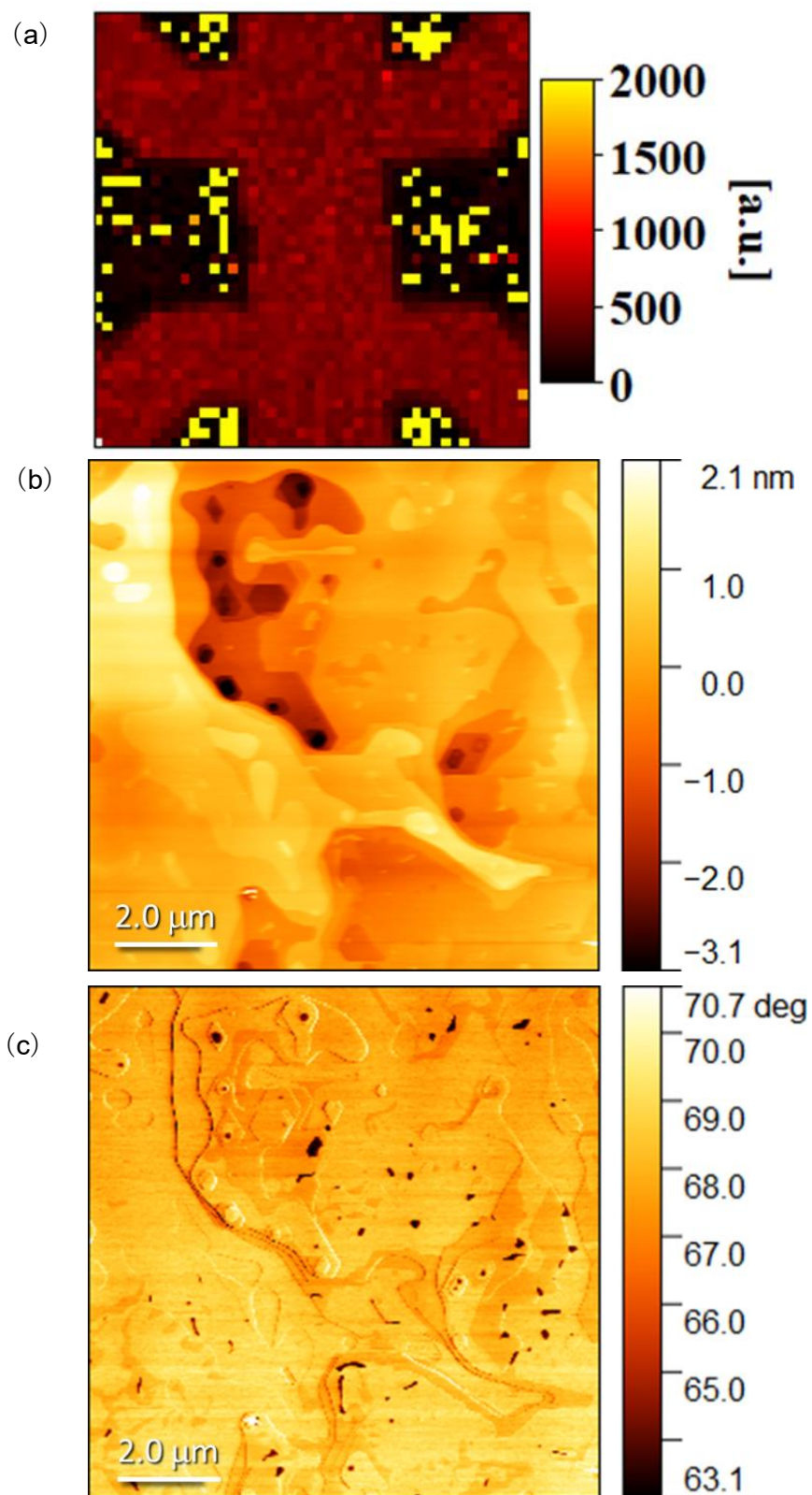


図 3.2 サンプル B の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

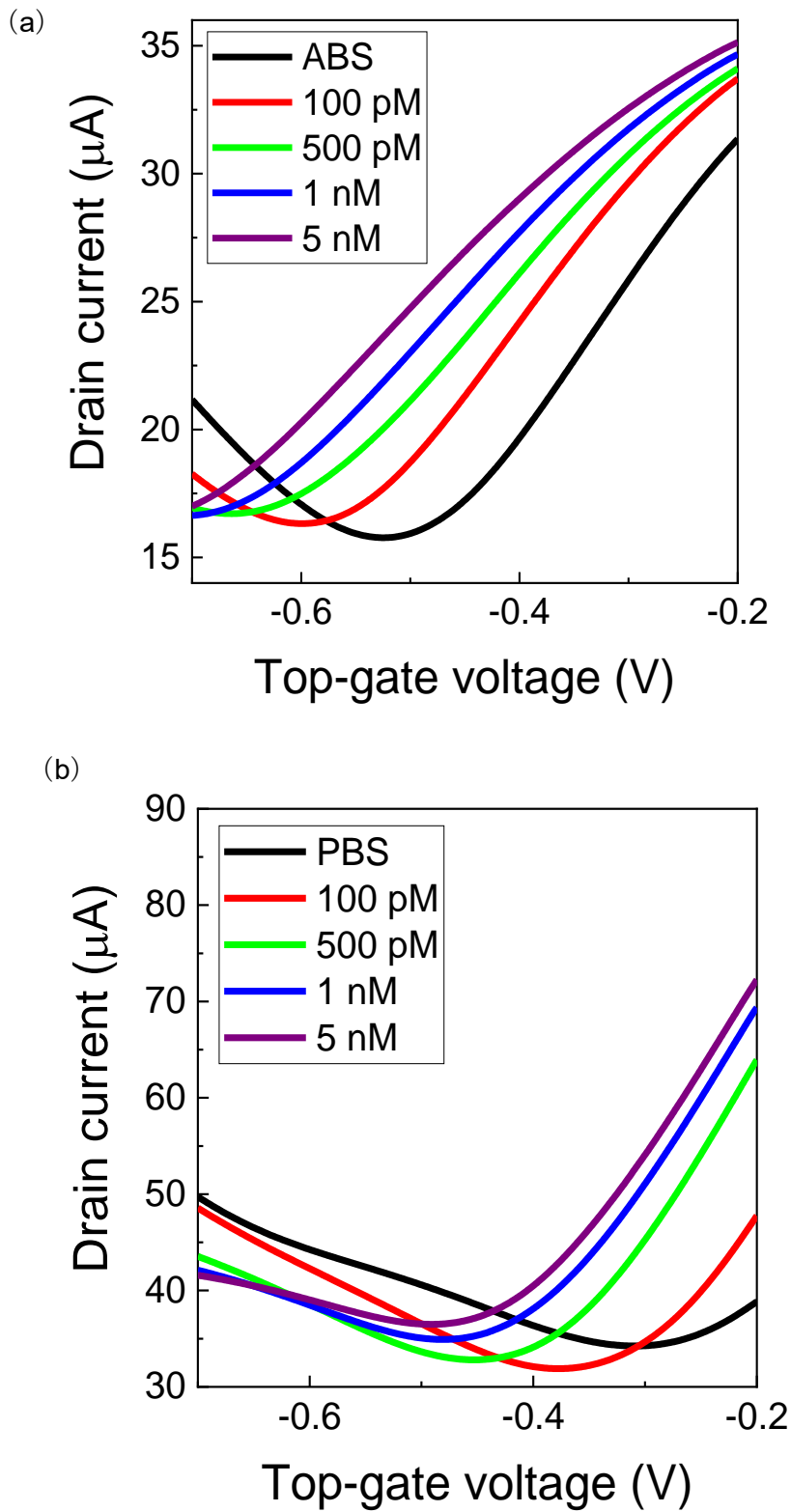


図 3.3 (a) pH 4 の PBS 中で正に帯電した BSA 及び (b) pH 7 の PBS 中で負に帯電した BSA の吸着に対する SiC 上 GFET の I_D-V_G 特性

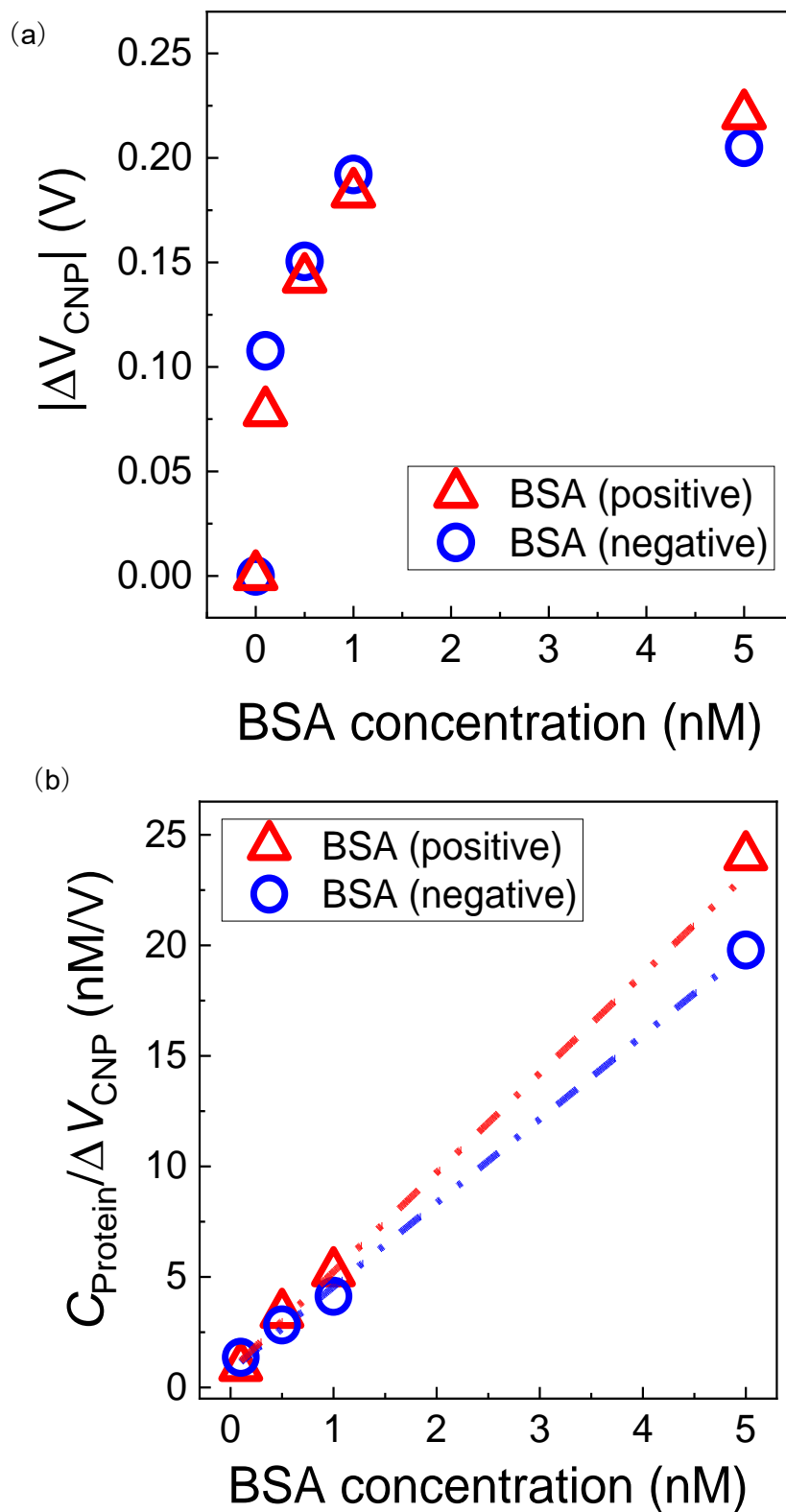


図 3.4 (a) SiC 上 GFET の電荷中性点のシフト量の BSA 濃度依存性
 (b) Langmuir の吸着等温式によるフィッティング

3.2 p型 SiC 上グラフェンの蛋白質吸着特性

SiC 上グラフェンは、SiC 基板中の Si 原子から伸びたダングリングボンドによって強く n ドーピングされているためにメインキャリアが電子となっている。そのため、蛋白質の正電荷部分がクーロン力によって引き寄せられ、吸着した際に n ドーピングが生じた可能性が考えられる。一方で、剥離グラフェンや CVD グラフェンといった他の製法によって得られたグラフェン膜を用いた GFET は、一般的に Si/SiO₂ 基板上に形成され p ドーピングされた p 型サンプルである。これらの違いが蛋白質に対する吸着応答に与える影響を調べるために、水素インターカレーション技術を用いて p 型 SiC 上グラフェンを作製した。SiC 上グラフェンは、水素雰囲気中で 1000 °C前後にアニール処理することでダングリングボンドが水素終端され、バッファ層は SiC 基板から切り離される[55]。この時、ダングリングボンドから受けるキャリア散乱の影響がほとんどなくなるため、移動度が上昇しメインキャリアは電子から正孔へと変化する。この水素インターカレーションの達成を確認するために目標温度 1680 °Cでサンプル C を作製した。成長直後にホール効果測定により取得したサンプル C の電気特性は、シート抵抗 1040 Ω/□、キャリア移動度 1308 cm²/Vs、シートキャリア密度 4.56×10¹² cm⁻²、キャリアタイプは n 型であった。また、ラマンスペクトルの G ピーク強度マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 3.5 に記す。蛋白質滴下時の I_D-V_G 特性を取得するために、水素インターカレーション後にプラズマエッチングを用いて 6 端子ホールバー形状に加工した。また、表面形状像及び位相像からは、フィンガー構造を持つバッファ層領域と 2 層領域が混在する単層領域が支配的なサンプルであると考えられる。

水素インターカレーションは°Cで分間行った。その後、van der Pauw 法を用いたホール効果測定により取得したサンプル C の電気特性は、シート抵抗 196 Ω/□、キャリア移動度 2570 cm²/Vs、シートキャリア密度 1.24×10¹³ cm⁻²、キャリアタイプは p 型であった。移動度の大幅な上昇からダングリングボンドによる散乱が抑制されていることがわかり、キャリアタイプが n 型から p 型に反転していることから水素インターカレーションが達成されていると考えられる。図 3.6 は成長直後及び水素インターカレーション後でのラマンスペクトルである。いずれのスペクトルも SiC 結晶成分を減算しており、規格化した上で比較した。成長直後に見られた 1350 cm⁻¹ 付近のバッファ層特有のピークは観測されなくなっている。また、2D ピークの半値全幅や強度は水素インターカレーション後に増加しており、これは成長後単層領域だった箇所のバッファ層が切り離されたことで 2 層領域になったことに起因している。

図 3.7 は pH7 の 10 mM PBS を用いて測定した p 型 SiC 上 GFET の I_D-V_G 特性である。図 3.3 のような n 型試料では電荷中性点がゲート電圧の負電圧領域に存在していたのに対し、水素インターカレーションを行った試料では正電圧領域に存在している。このことからサンプルが p 型化されていることが確認でき、溶液系の GFET として用いる際もキャリア状態は安定していることがわかる。一方で、 I_D-V_G 特性取得後は電気測定を行えなくなり、ラマンスペクトルが消失している箇所が存在していた。これは、ゲート電圧の絶対値は n 型試料の実験と変わらないものの、正電圧側に走査範囲が広いことにより溶液中で酸化還元反応が生じ、グラフェンが破壊されることが原因だと考える。詳細な理由は明らかになっていないが、水素インターカレーションを行ったことでグラフェンと SiC 基板の相互作用が非常に弱くなったことに起因している可能性が考えられる。

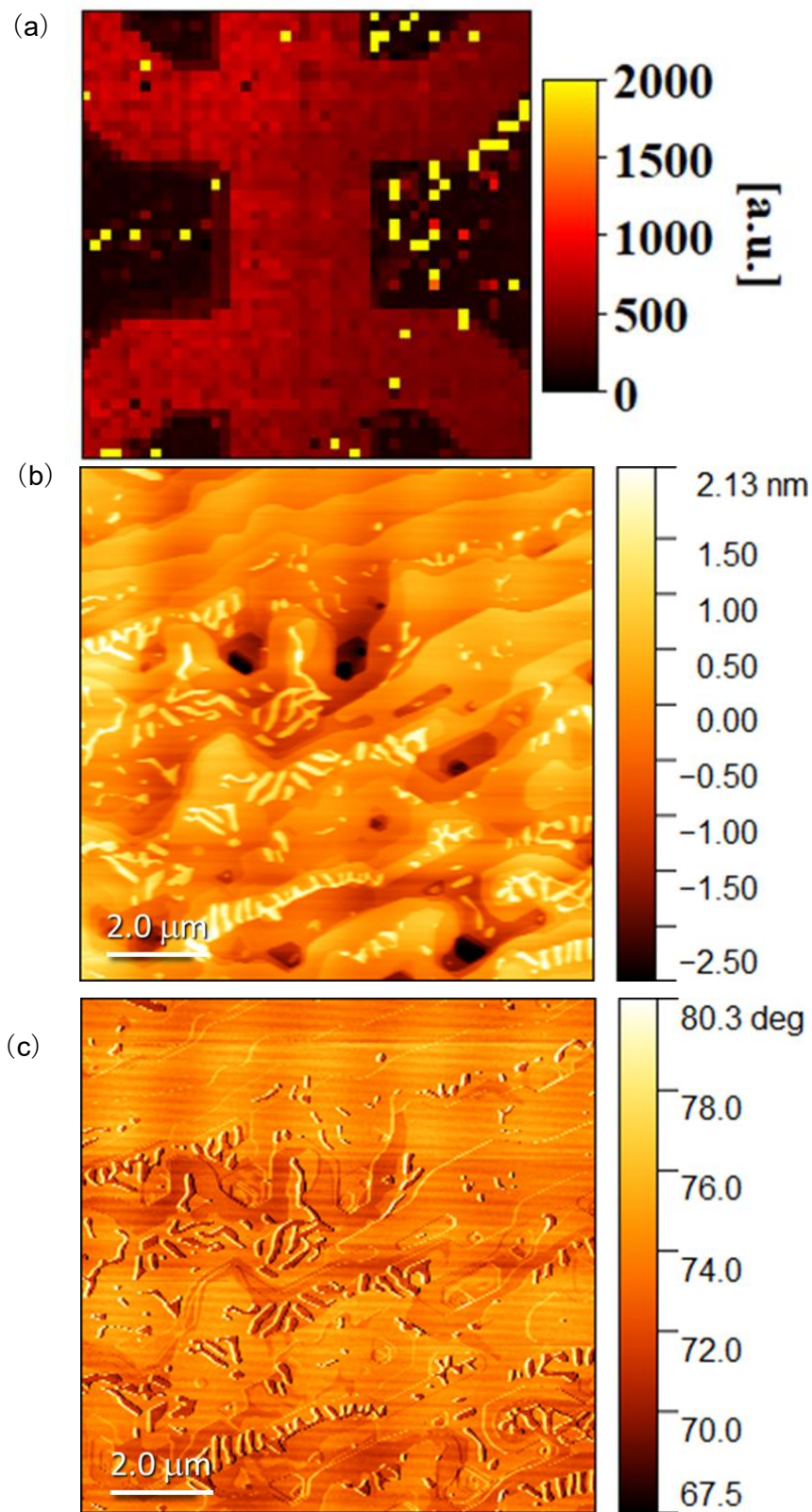


図 3.5 サンプル C の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

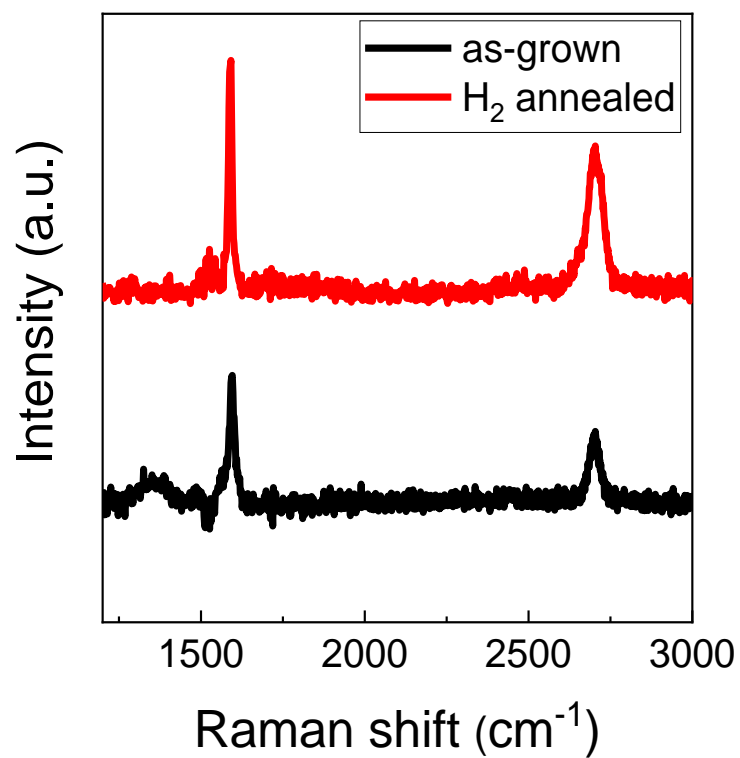


図 3.6 成長直後及び水素インターカレーション後でのラマンスペクトル

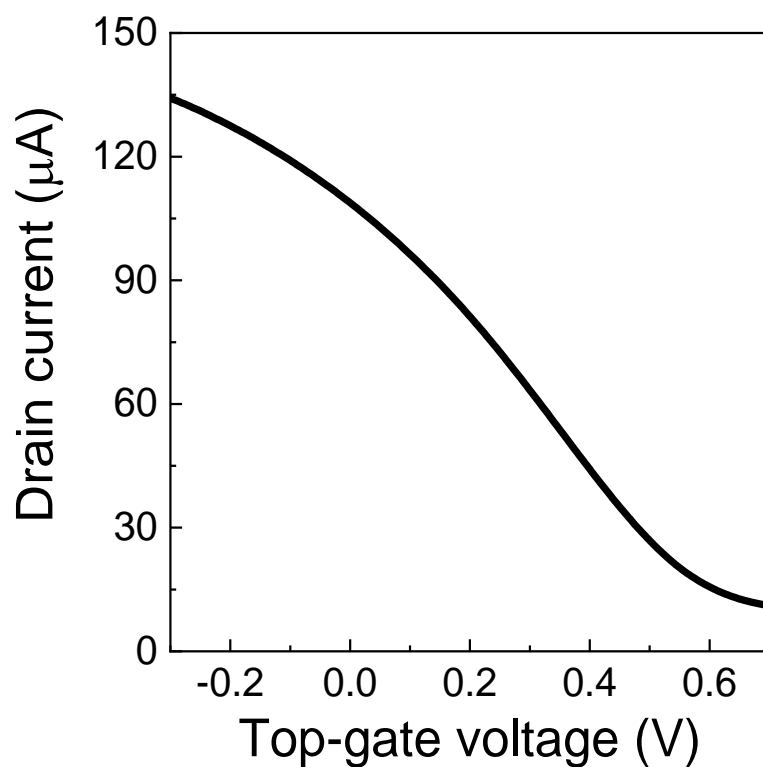


図 3.7 pH 7 の 10 mM PBS 中における p 型 SiC 上 GFET の $I_D - V_G$ 特性

荷電状態の異なる蛋白質に対する p 型 SiC 上 GFET の I_D-V_G 特性を取得するために 1650 °C でアニールしたサンプル D 及び 1680 °C でアニールしたサンプル E の 2 つの試料を使用した。成長直後にホール効果測定により取得したサンプル D の電気特性は、シート抵抗 1270 Ω /□、キャリア移動度 808 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $1.04 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。サンプル E は、シート抵抗 755 Ω /□、キャリア移動度 1435 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $6.15 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。いずれのサンプルも典型的な n 型 SiC 上グラフェンである。2 つの試料のラマンスペクトルの G ピーク強度マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 3.8 及び図 3.9 に記す。蛋白質滴下時の I_D-V_G 特性を取得するためにプラズマエッチングにより 6 端子ホールバー形状に加工し、ラマンスペクトルから加工が達成されていることを確認した。また、表面形状像及び位相像からは、いずれの試料もバッファ層領域や 2 層領域が混在するものの単層領域が支配的であると考えられる。滴下した溶液は、3.1 章と同様に BSA を溶かした pH 4 の ABS と pH 7 の PBS を用いた。

サンプル D、E に対して水素インターカレーションを行った。van der Pauw 法を用いたホール効果測定により取得したサンプル D の電気特性は、シート抵抗 242 Ω /□、キャリア移動度 2233 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $1.15 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは p 型であった。また、サンプル E の電気特性は、シート抵抗 180 Ω /□、キャリア移動度 2804 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $1.24 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは p 型であった。これらの結果から水素インターカレーションが達成されていることが確認できる。

図 3.10 (a)、(b) はそれぞれ正負に帯電した BSA に対する p 型 GFET の吸着応答を示している。ゲート電圧の走査範囲は -0.3 V ~ -0.1 V であり、電荷中性点は範囲外に存在している。この曲線は、3.1 章の実験における両極性伝導の左側の伝導を表しており、伝導キャリアは正孔である。同一のゲート電圧においては、蛋白質の正負に限らず BSA 濃度の上昇に伴いドレイン電流値は減少している。正孔伝導の減少は n ドーピングを示していると考えられ、走査範囲外の電荷中性点は負電圧方向へシフトしていると推測される。このシフト方向は n 型 SiC 上 GFET における実験結果 (3.1 章) と一致している。

電荷中性点におけるおよその電圧変化量を導出するために、次の式を用いた。

$$\frac{\Delta I_D}{g_m} = \frac{\Delta I_D}{\Delta I_{D\text{buffer}}} \Delta V_G \quad (3.1)$$

この式においてパラメータはそれぞれ、 ΔI_D はドレイン電流の変化量、 g_m は伝達特性の傾き、 $\Delta I_{D\text{buffer}}$ は緩衝液のみの環境から導出した ΔI_D 、 ΔV_G は電荷中性点における電圧変化量である。図 3.11 は、この式を用いて導出した電荷中性点のシフト量の BSA 濃度依存性であ

る。蛋白質の正負に限らず全ての濃度でシフトが正の値を示しており、電荷中性点が負電圧方向へシフトしていることがわかる。以上の結果から、メインキャリアに関わらず負電圧方向へシフトしており、SiC 上グラフェンでは蛋白質の吸着によって n ドーピングされることが明らかとなった。

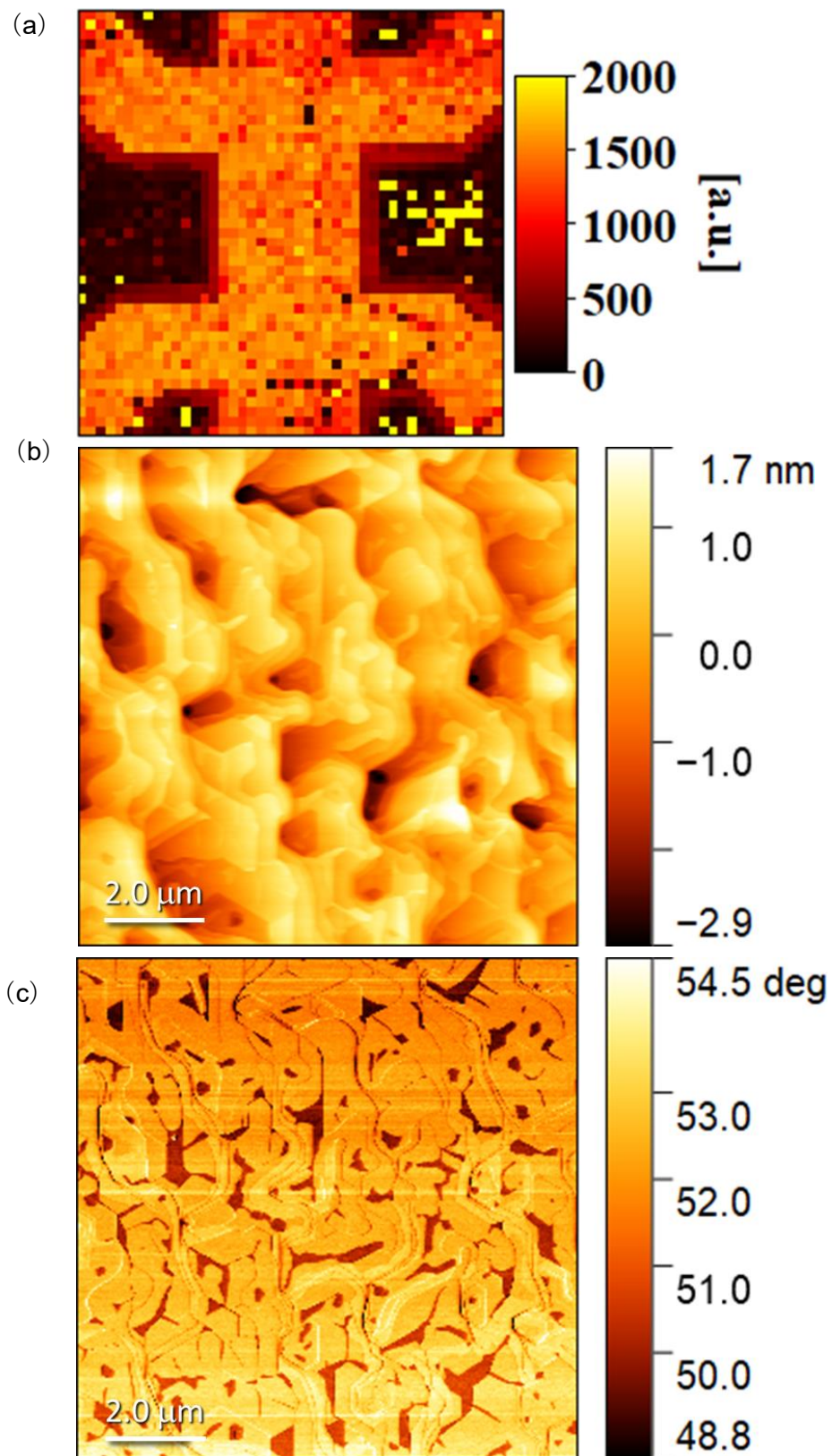


図 3.8 サンプル D の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

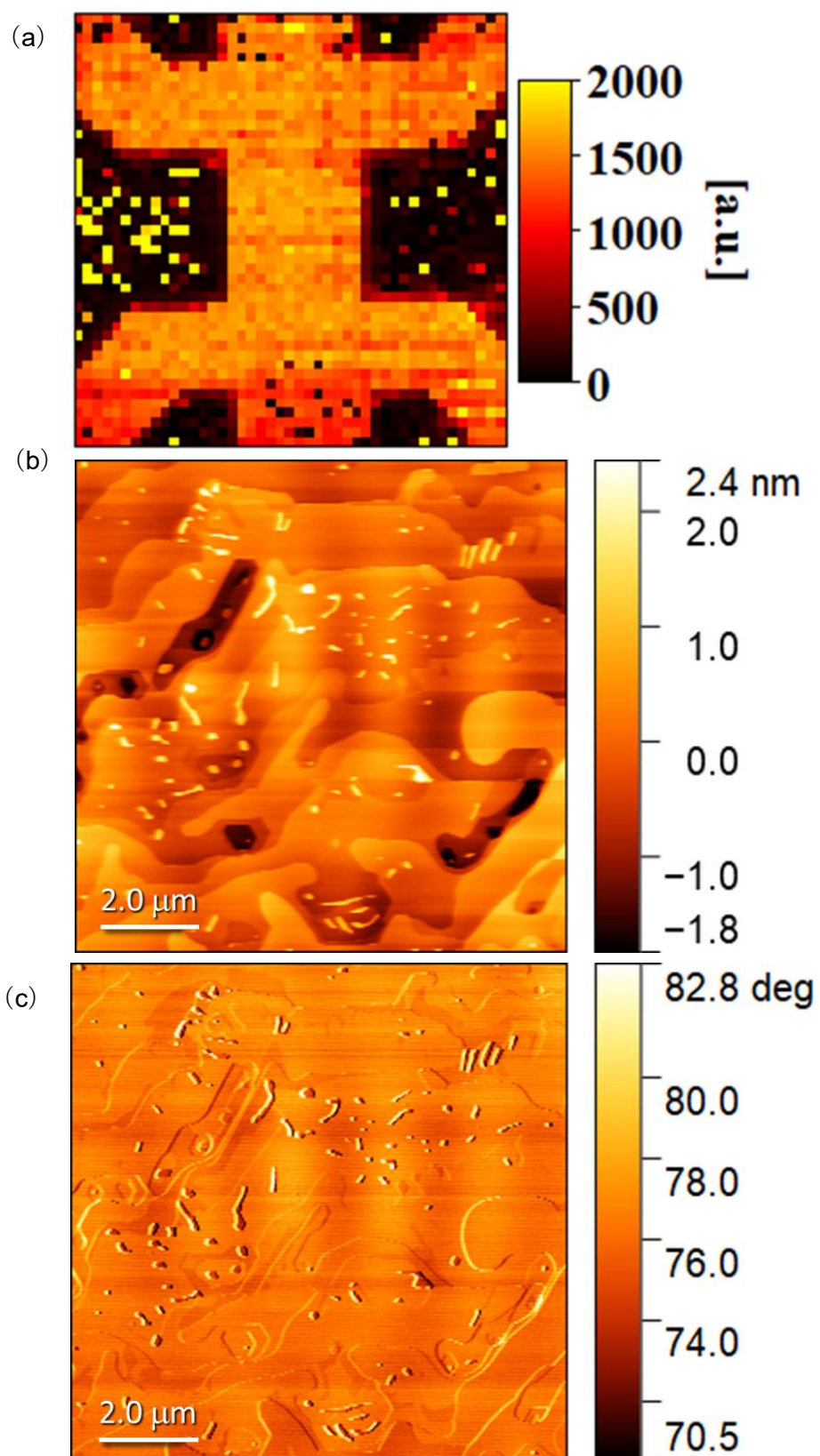


図 3.9 サンプル E の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

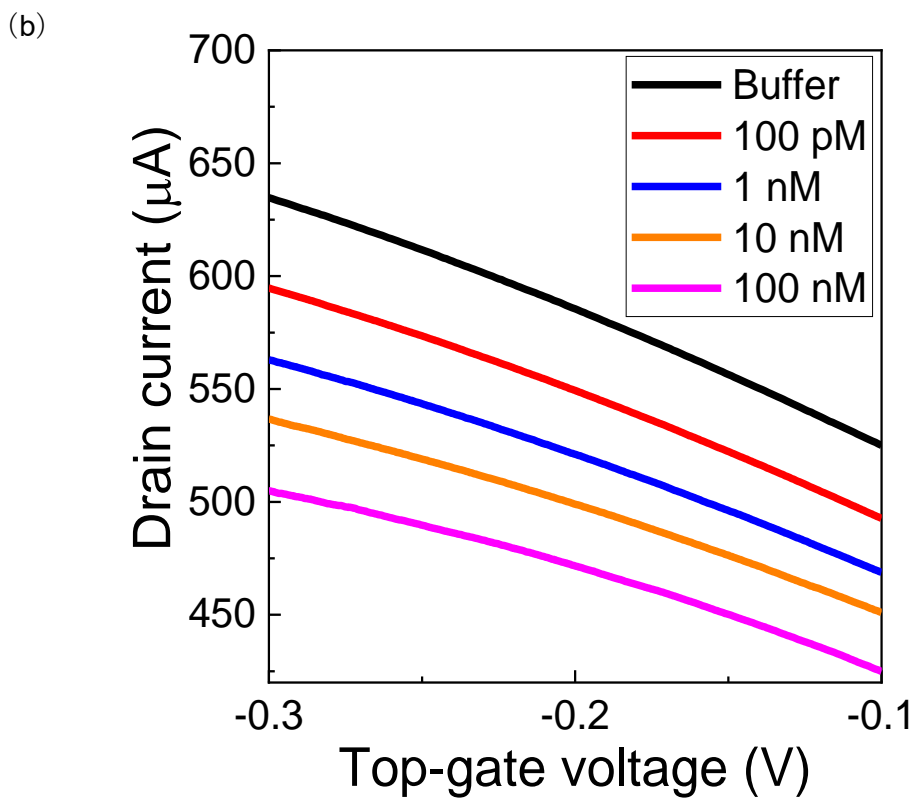
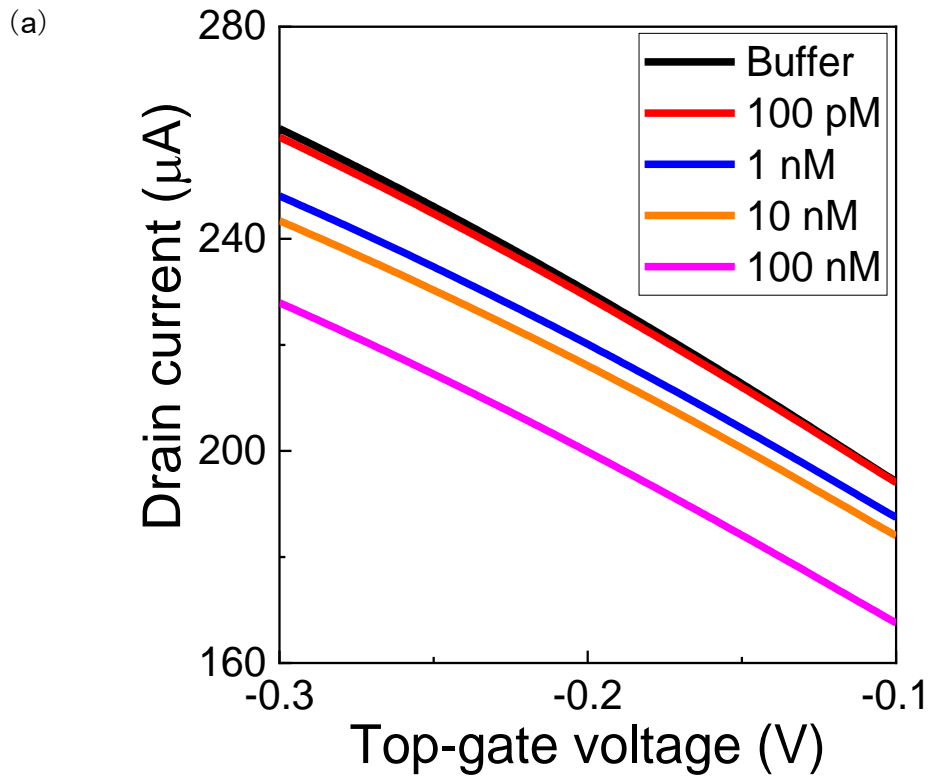


図 3.10 (a) pH 4 の ABS 中で正に帯電した BSA 及び (b) pH 7 の PBS 中で負に帯電した BSA の吸着に対する p 型 SiC 上 GFET の I_D - V_G 特性

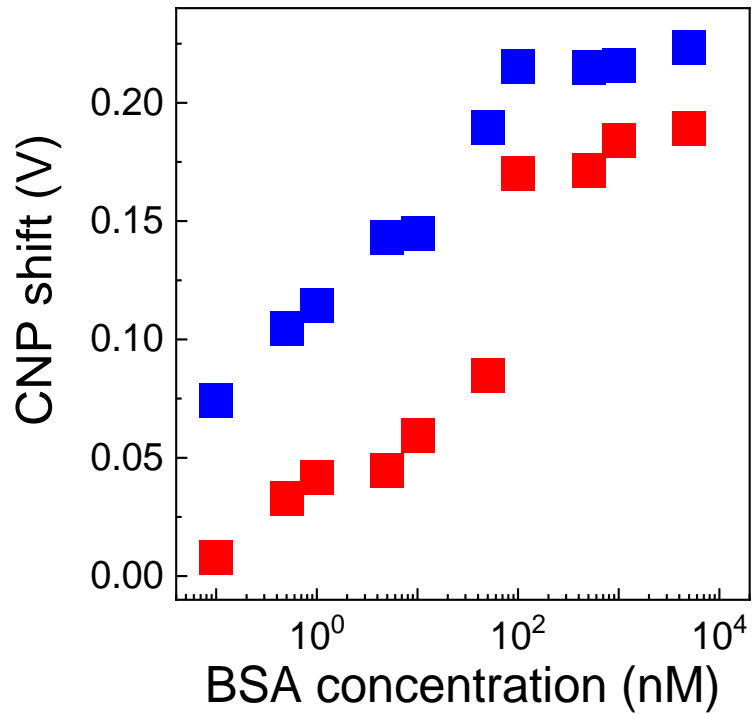


図 3.11 式 (3.1) を用いて導出した電荷中性点のシフト量の BSA 濃度依存性

3.3 ホール効果測定による SiC 上グラフェンの蛋白質吸着特性評価

これまでの実験において、蛋白質の帯電状態やグラフェンのメインキャリアに関わらず、SiC 上グラフェンは高い再現性を持って n ドーピングされることが I_D-V_G 特性のシフトから示された。しかしながら、実際のキャリア密度変化については不明瞭のままである。そこで、クロス状にエッチングをした SiC 上グラフェンを用いて、蛋白質を滴下した際に van der Pauw 法によるホール効果測定を行った。エッチングを行った理由は、溶液に浸漬したチャンネル部分のみに電流が流れる構造にすることで、浸漬されていない部分に流れる電流がノイズとして生じるためこれを減らすためである。

1680 °C でアニールしたサンプル F を使用した。成長直後にホール効果測定により取得した電気特性は、シート抵抗 $620 \Omega/\square$ 、キャリア移動度 $963 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、シートキャリア密度 $1.05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。ラマンスペクトルの 2 ピーク半値全幅マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 3. 12 に記す。ラマンスペクトルの分布から加工が達成されていることを確認した。表面形状像及び位相像からは、いずれの試料もバッファ層領域や 2 層領域が混在している。また、ラマンマッピングの 2D ピークの半値全幅から 40 cm^{-1} 付近がほとんどであることから単層領域が支配的であると考えられる。滴下した溶液は、BSA を溶かした pH 7 の PBS を用いた。

図 3. 13 (a) は n 型 SiC 上グラフェンにおけるシートキャリア密度及び移動度の pH 7 の PBS 中で負に帯電した BSA 濃度依存性である。シートキャリア密度は BSA 濃度の上昇に伴って増加しており、電子濃度の増加を表していることから n ドーピングされていることがわかる。負に帯電した BSA の吸着によって n ドーピングされる点は、GFET において電荷中性点が負電圧方向へシフトした現象と一致している。これは蛋白質からグラフェンが電子供与されている可能性があると考えられる。蛋白質はアミノ基 ($-\text{NH}_2$) とカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) を持つアミノ酸の集合体であり、等電点に関わらずいずれの pH においても溶液中では正電荷も負電荷も存在している。そのため、全体として正に帯電している蛋白質の吸着によっても n ドーピングが生じていると考えられる。一方で、移動度は BSA 濃度に依らず一定の値を示している。図 3. 13 (b) に示されるシート抵抗の BSA 濃度依存性からは、シート抵抗が濃度の上昇に対して減少傾向にあることがわかる。これに対して Langmuir の吸着等温式 (式 2. 26) を用いてフィッティングを行った (図 3. 13 (b) 挿入図)。結果として解離定数 K_d は 105 pM となり、GFET を用いて得られた結果が 89 pM であったことからこれらはほとんど一致していると考えられる。即ち、ホール効果測定においても GFET と同様の結果を得ることができると言える。

また、移動度は一般的に大気中では次の 2 式で考えられる。

$$en\mu \propto 1/R_S \quad (3.2)$$

$$\mu \propto 1/\sqrt{n} \quad (3.3)$$

これらの式のパラメータはそれぞれ、 e は電気素量、 n はキャリア密度、 R_S はシート抵抗、 μ は移動度である。この 2 式から移動度はキャリア密度の変化に依存していることがわかる。しかしながら、溶液中では電荷不純物が存在するために移動度の値が制限され、ほぼ一定になるという結果がイオン液体をゲートとする GFET を用いた実験により報告されている[56]。本実験の結果においても移動度は一定になっており、これを先ほどの 2 式に当てはめると以下の比例式が導出される。

$$n \propto 1/R_S \quad (3.4)$$

図 3.14 (a) は図 3.13 のシート抵抗とキャリア密度から作成したグラフであり、シート抵抗が大きくなるほどキャリア密度は減少している。また、シート抵抗の逆数を求めキャリア密度に対してプロットしたものが図 3.14 (b) である。ここで、先ほど移動度一定という条件下で導出した比例式 (3.4) を用いるとフィッティング可能であることが明らかとなった。この結果は、キャリア密度がシート抵抗の変化に支配的であることを示しており、シート抵抗からターゲット分子のドーピングを評価することが可能であると考えられる。したがって、ターゲット分子を破壊する可能性のあるゲート電極を用いずに吸着を評価するグラフェンバイオセンサが実現可能であることを示している。

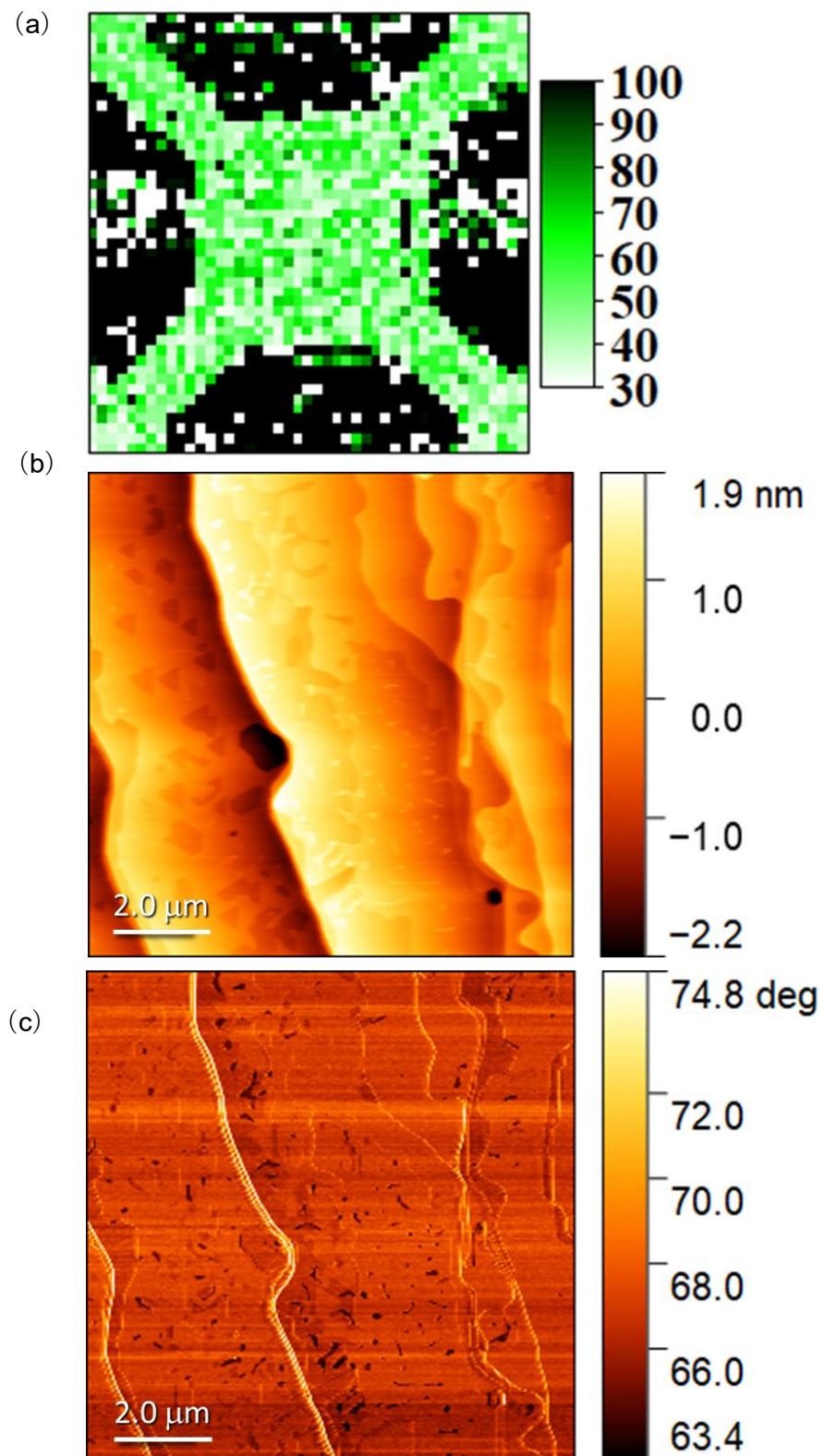


図 3.12 サンプル F の (a) ラマンスペクトル (2D ピーク半値全幅) の 9 mm 角マップ及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

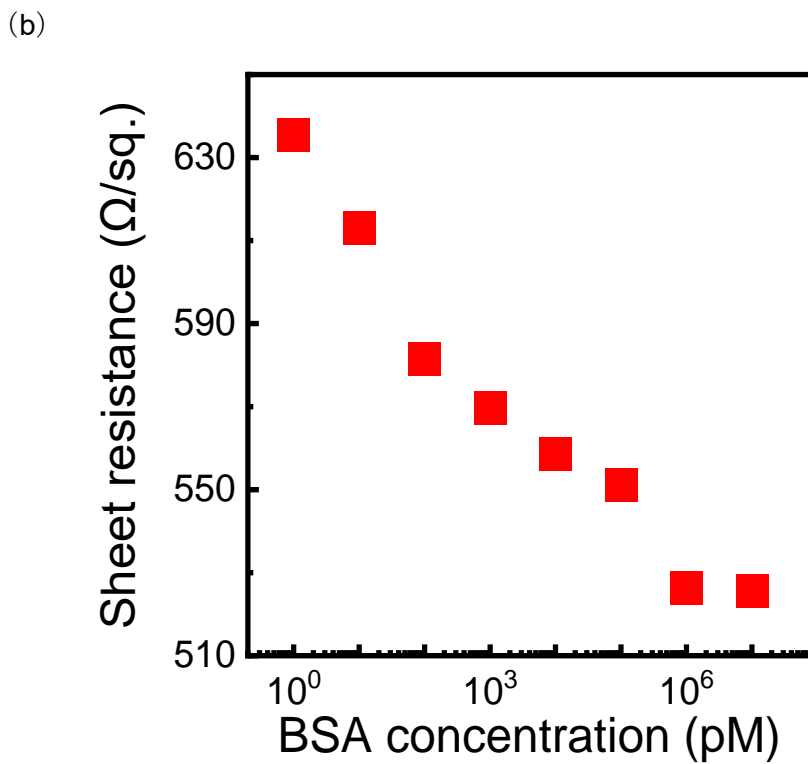
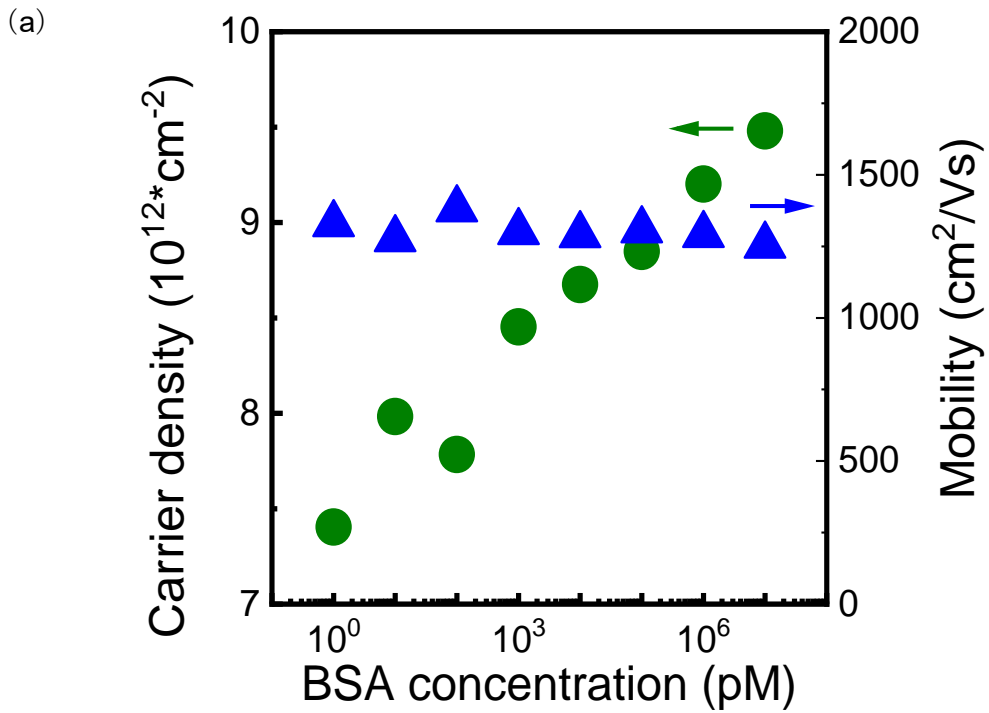


図 3.13 (a) n型 SiC 上グラフェンでのシートキャリア密度及び移動度の負に帯電した BSA 吸着に対する濃度依存性
 (b) シート抵抗の BSA 濃度依存性
 (挿入図) Langmuir の吸着等温式によるフィッティング

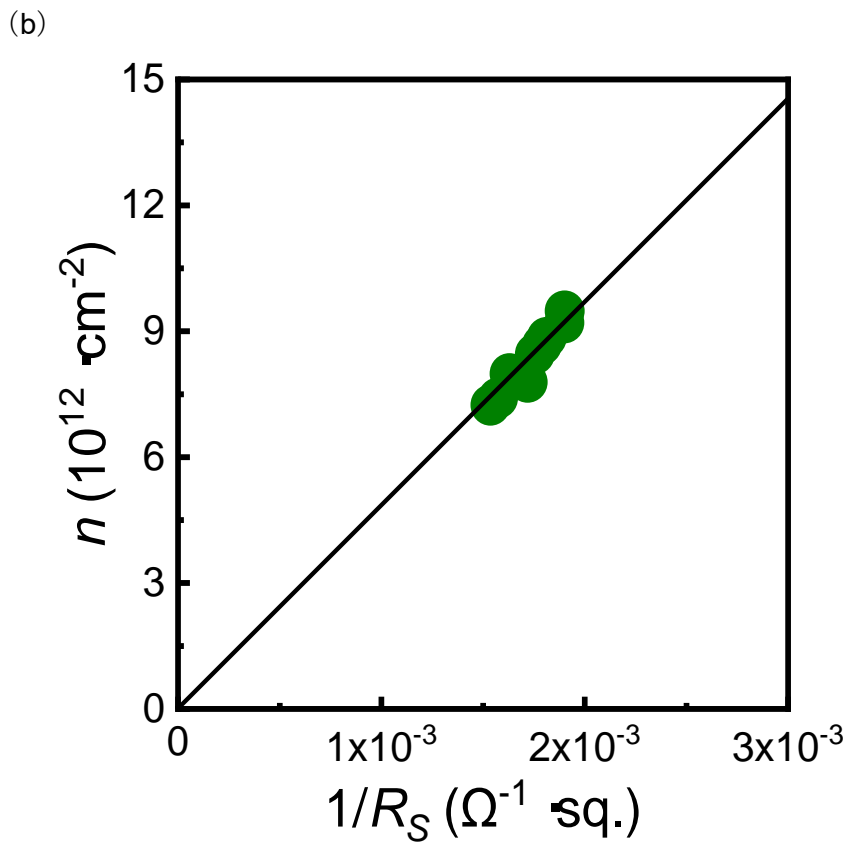
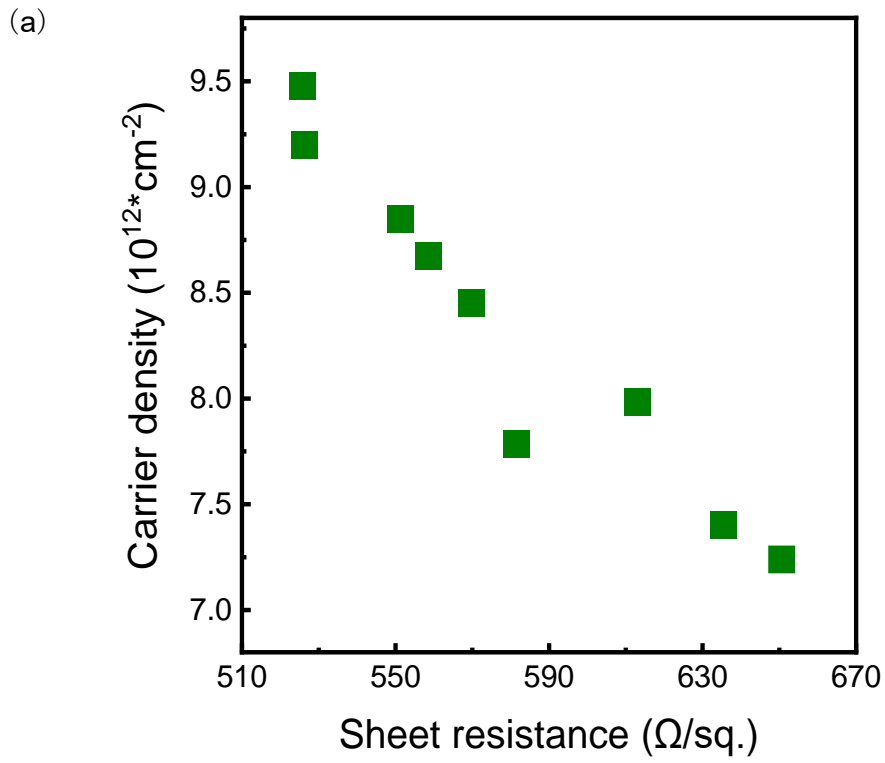


図 3.14 (a) シート抵抗のキャリア密度依存性
 (b) 比例式 (3.4) によるフィッティング

3.4 SiC 上 GFET における蛋白質吸着によるキャリア伝導の変化

GFET における両極性伝導の左側と右側はそれぞれ正孔と電子の伝導を表している。これまでの研究において、電子伝導がほとんど変化せず正孔伝導のみが減少し、電荷中性点が観測できなくなったことで検出に大きく影響する場合がしばしば見られた。これは SiC 基板にドーピングされた n 型グラフェンであることに起因するキャリアの非対称性が関係している可能性があると考えられているが詳細は明らかとなっていない。そこで、メインキャリアの伝導が FET 特性の変化に与える影響について調べるために、蛋白質をホールバー形状のグラフェン表面へ吸着させた際のホール効果測定と FET 特性の 2 つを用いて評価した。また、 I_D-V_G 特性における正孔伝導を評価し、かつホール効果では正孔がメインキャリアである必要があるため、水素インターカレーションを行った p 型 SiC 上グラフェンを使用した。

使用したサンプル G は目標温度 1650 °C で作製した。成長直後にホール効果測定により取得したサンプル G の電気特性は、シート抵抗 1000 Ω/\square 、キャリア移動度 659 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $9.44 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。水素インターカレーションは 1000 °C で 30 分間行った。その後、van der Pauw 法を用いたホール効果測定により取得したサンプル G の電気特性は、キャリア移動度 471 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $1.12 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは p 型であった。また、ラマンスペクトルの 2D ピーク半値全幅マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 3.15 に記す。蛋白質滴下時の I_D-V_G 特性を取得するために、水素インターカレーション後にプラズマエッチングを用いて 6 端子ホールバー形状に加工した。また、2D ピークの半値全幅は平均的に 80 cm^{-1} であると考えられ、単層グラフェンである図 3.12 と比較すると、2 層化したことによる半値全幅の増加が示されている。表面形状像及び位相像からは、バッファ層領域と 2 層領域が混在する単層領域が支配的なサンプルであると考えられる。電気特性の取得に使用した蛋白質は pH 7 の PBS 中で負に帯電した BSA を用いた。

図 3.16 (a) は p 型 SiC 上 GFET のコンダクタンス - ゲート電圧特性を示している。ゲート電圧の走査範囲が -0.3 V ~ -0.1 V であるため電荷中性点は観測することはできない。BSA 濃度の増加に伴い両極性伝導の正孔伝導側は徐々に減少している。それぞれの濃度におけるゲート電圧 $V_{TG} = -0.2 \text{ V}$ に固定した際のホール効果測定から得られたシート抵抗と移動度を図 3.16 (b) に示す。シート抵抗が上昇しているため FET 特性とホール効果測定に同様の变化傾向が確認できる。また、移動度が減少している点から GFET における正孔伝導の減少はメインキャリアの影響に依らず生じることが明らかとなった。これまで FET

特性の形状変化は移動度が強く影響していると考えられていたが、吸着に伴うグラフェン-溶液界面の容量の変化が大きく寄与している可能性はあると考えられる。

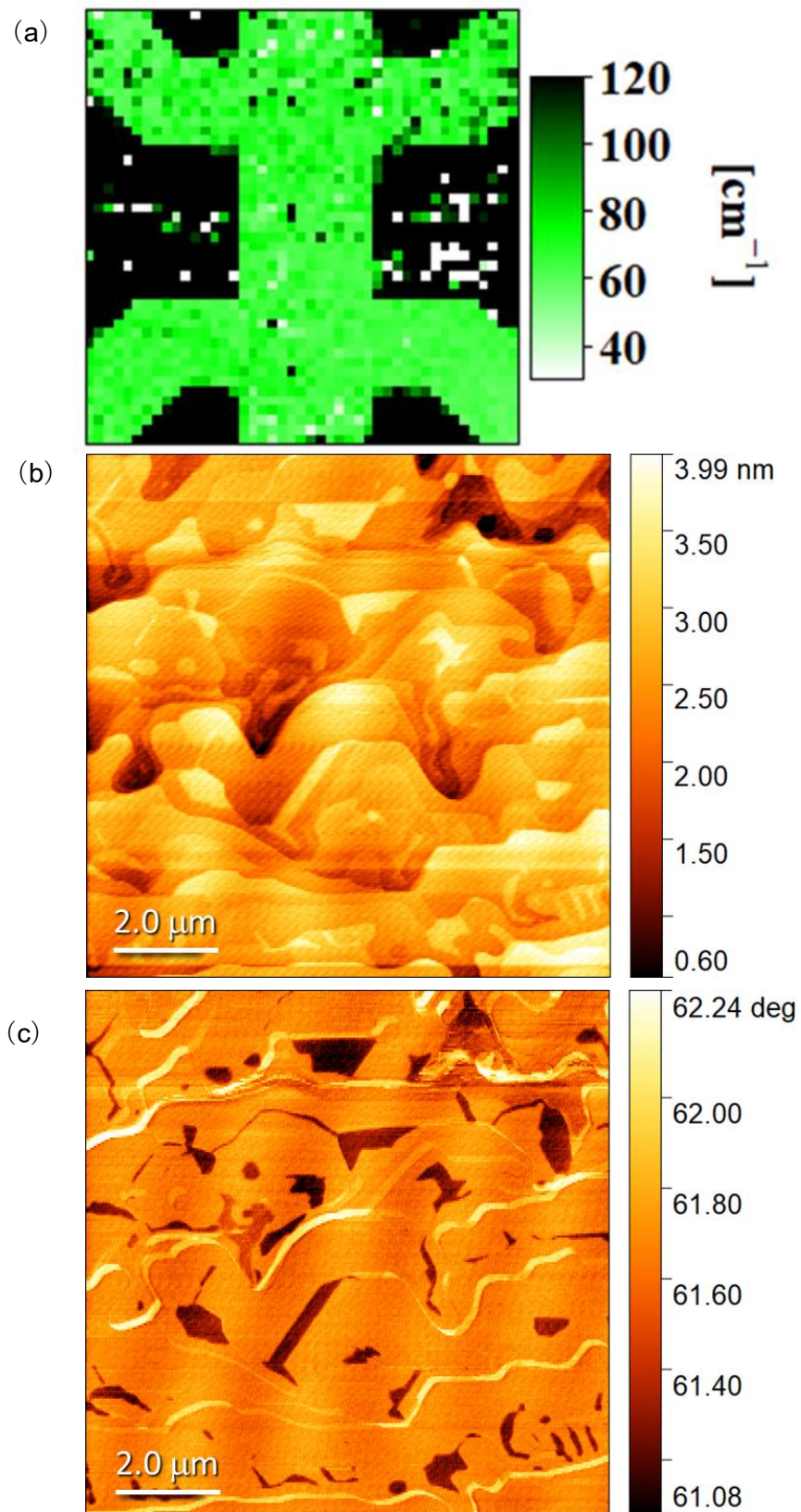


図 3.15 サンプル G の (a) ラマンスペクトル (2D ピーク半値全幅) の 9 mm 角マップ及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

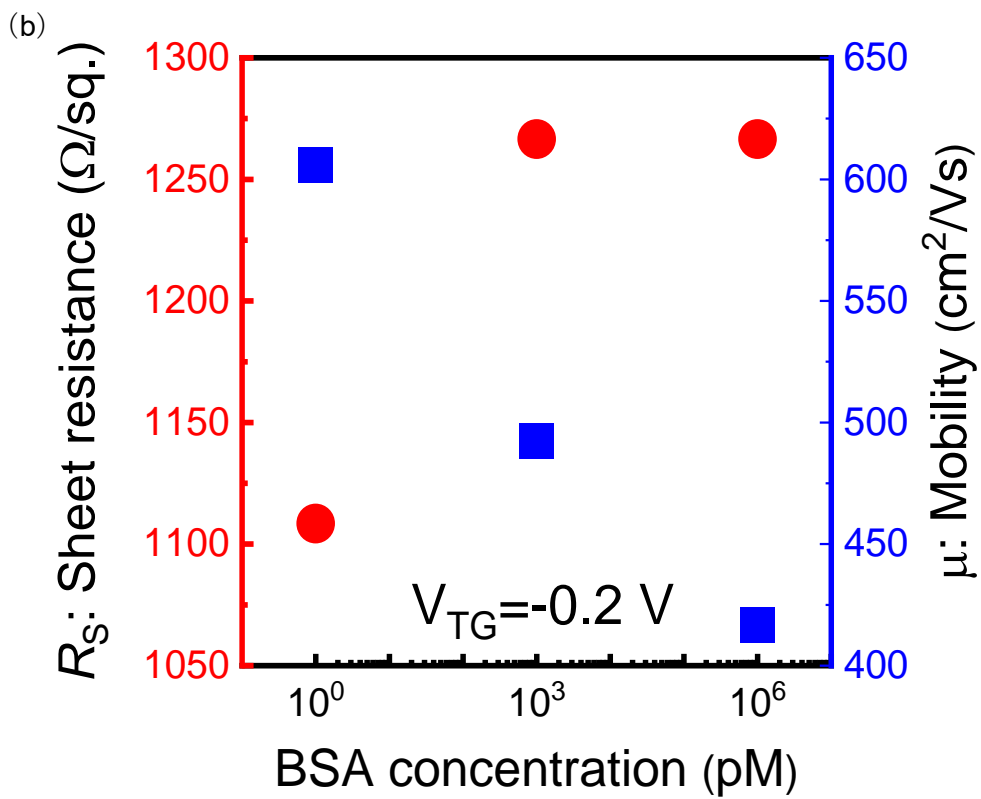
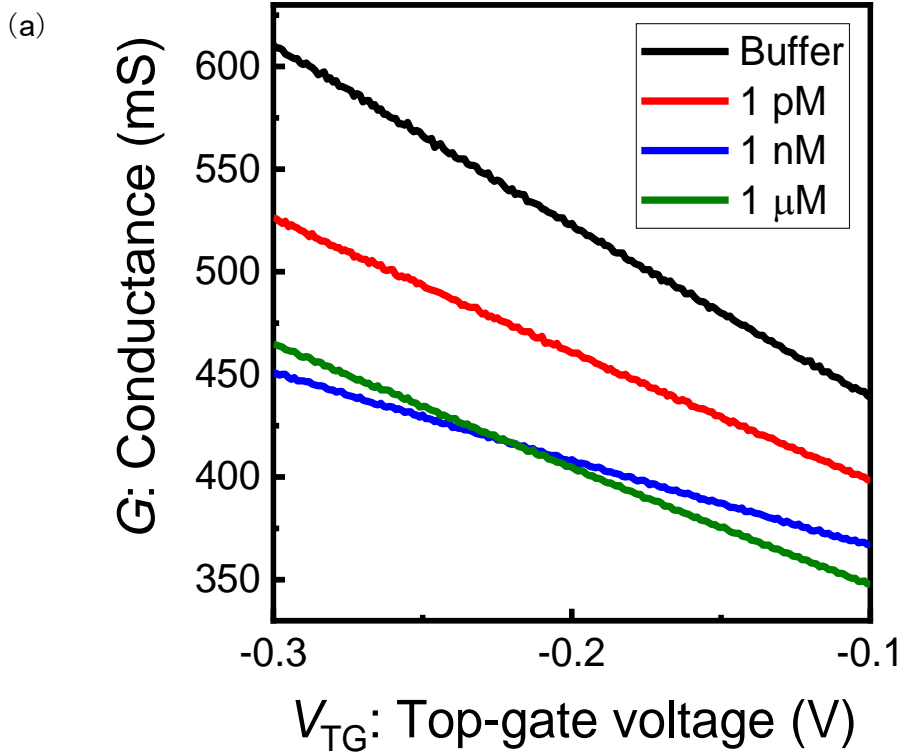


図 3. 16 (a) p 型 SiC 上 GFET のコンダクタンスーゲート電圧特性
 (b) シート抵抗及び移動度の BSA 濃度依存性

第4章 分子修飾機能化 SiC 上 GFET の特性評価

4.1 IB 修飾 GFET によるアビジン-IB 相互作用の観測・・・・・・・・・・65

4.1 IB 修飾 GFET によるアビジン-IB 相互作用の観測

まず初めに、SiC 上グラフェンに IB-ピレン誘導体が修飾可能であることを確認するために、IB 修飾 GFET を作製し修飾前後での I_D-V_G 特性を測定した。

目標温度 1620 °C で作製したサンプル H を使用した。成長直後にホール効果測定により取得したサンプル H の電気特性が、シート抵抗 694 Ω/\square 、キャリア移動度 827 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $1.11 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であったことから典型的な SiC 上グラフェンの特性であると言える。また、ラマンスペクトルの G ピーク強度マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 4.1 に記す。蛋白質滴下時の I_D-V_G 特性を取得するために 6 端子ホールバー形状に加工しており、達成されていることが強度マッピングから確認することができる。また、表面形状像及び位相像からは、単層領域と 2 層領域が混ざり合って存在するサンプルであると考えられる。

図 4.2 は IB-ピレン誘導体の修飾前後で pH 7 の 10 mM PBS 中で測定された I_D-V_G 特性である。修飾前後共にグラフェン特有の両極性伝導が観測できることから、本研究で新たに作製された合成分子では非破壊的な修飾が達成されていると考えられる。また、修飾前後での電荷中性点のシフトは IB 修飾に起因するものと考えられ、これまでの研究においてピレンを用いた分子修飾では様々なシフト方向が報告されているため官能基の特性が大きく寄与していると考えられる。

IB そのものには pH に対して変性する性質を持っているため、IB 修飾 SiC 上 GFET は pH に依存した電気応答を持つ可能性がある。そこで、pH 4 及び 5 の 10 mM ABS と pH 6 及び 7、8 の 10 mM PBS、pH 9 の 10 mM BBS を使用し、グラフェン表面を浸した際の I_D-V_G 特性を pH 4~9 の間で pH 1 毎に取得した (図 4.3)。両極性伝導は pH の増加に伴いゲート電圧の正方向にシフトしている。縦方向のシフトに関しては、原理が未だ明らかにならず、また図 3.3 (a) の結果を合わせるとシフト方向は実験毎に異なっているため本研究では詳細な検討を行わない。図 4.3 における電荷中性点のシフト量の pH 依存性を求めた (図 4.4)。pH が増加すると電荷中性点は正電圧方向にシフトしているものの、pH が 6 以下の領域では明確にシフト量が小さくなっている。本研究では、ABS を用いているためグラフェンと特異に結合する可能性は低く、SiC 上グラフェンそのものは pH に対してほとんど応答しないという特性がある。そのため、水素イオンが非常に多くなる pH 4 ではほとんどの IB の変性がしており、シフト量が飽和状態にあるのではないかと考えられる。

この IB 修飾されたサンプル H を用いて、アビジンを溶かした pH 4 の 10 mM ABS を滴

下した際の I_D-V_G 特性を取得した (図 4.5)。両極性伝導は、アビジン濃度の増加に伴いドレイン電流のマイナス方向へシフトしているものの、ゲート電圧方向はほとんど変化していない。このことから、pH 4 ではアビジンと IB はほとんど吸着していないと考えられる。

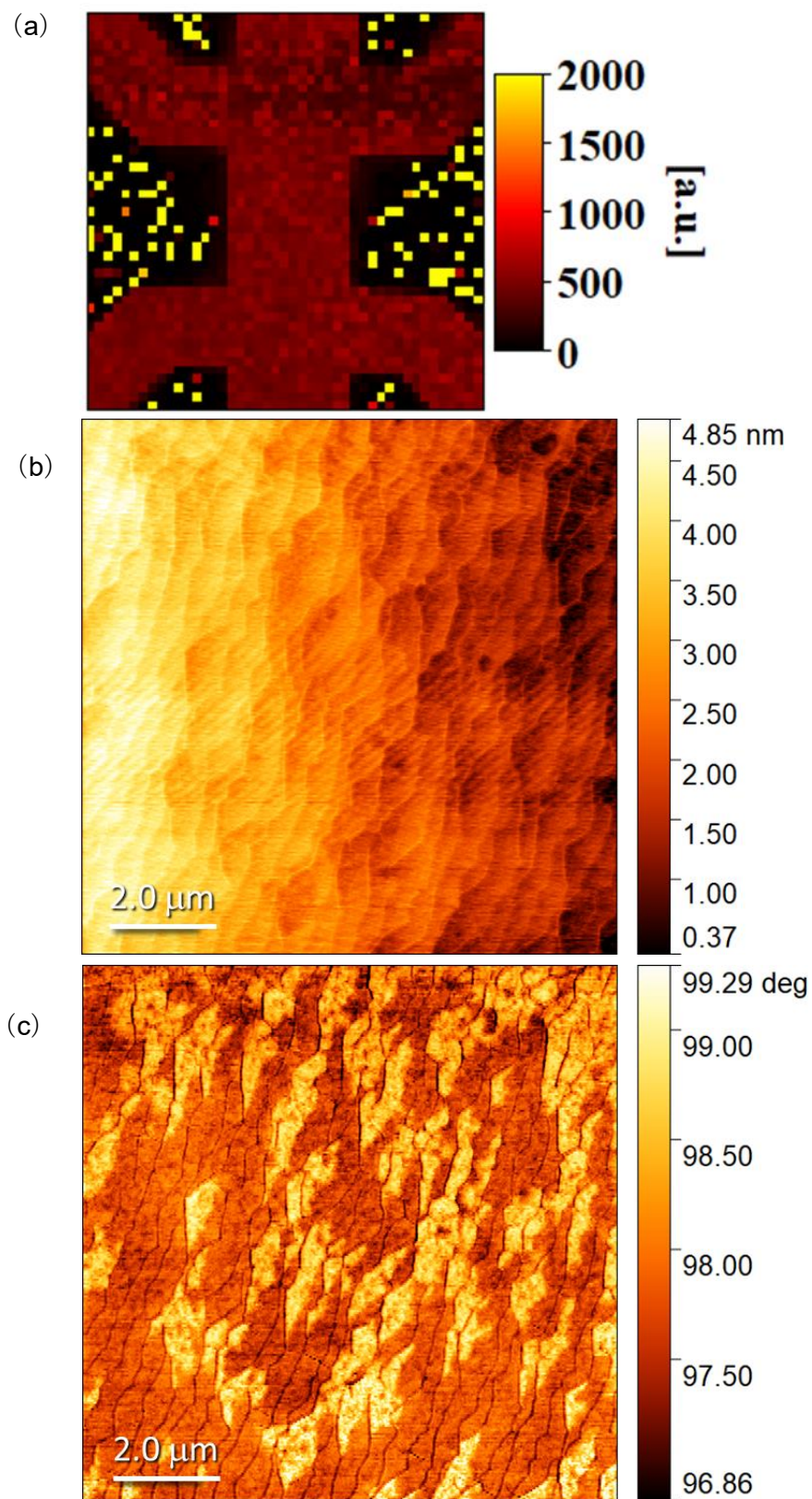


図 4.1 サンプル H の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

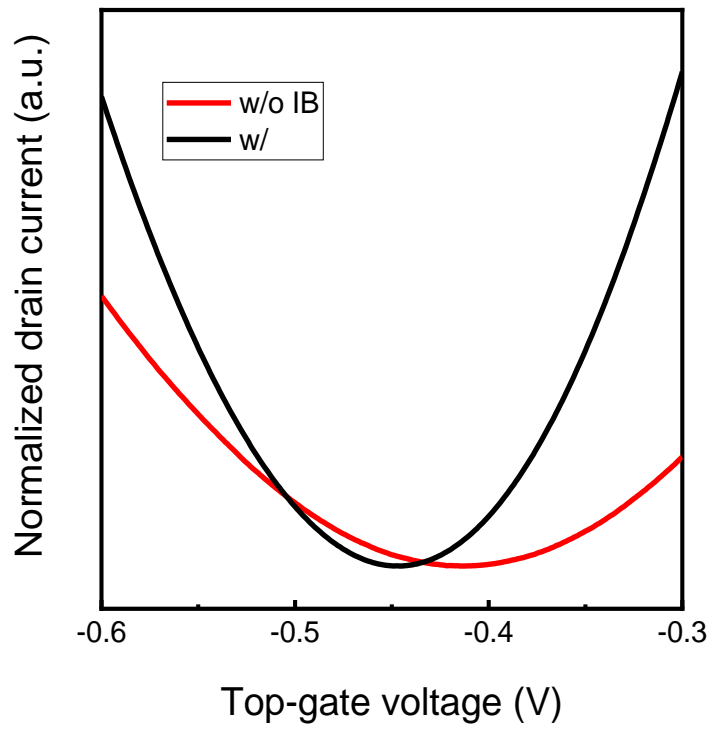


図 4. 2 pH 7 の 10 mM PBS 中で測定された IB-ピレン誘導体の修飾前後で I_D-V_G 特性

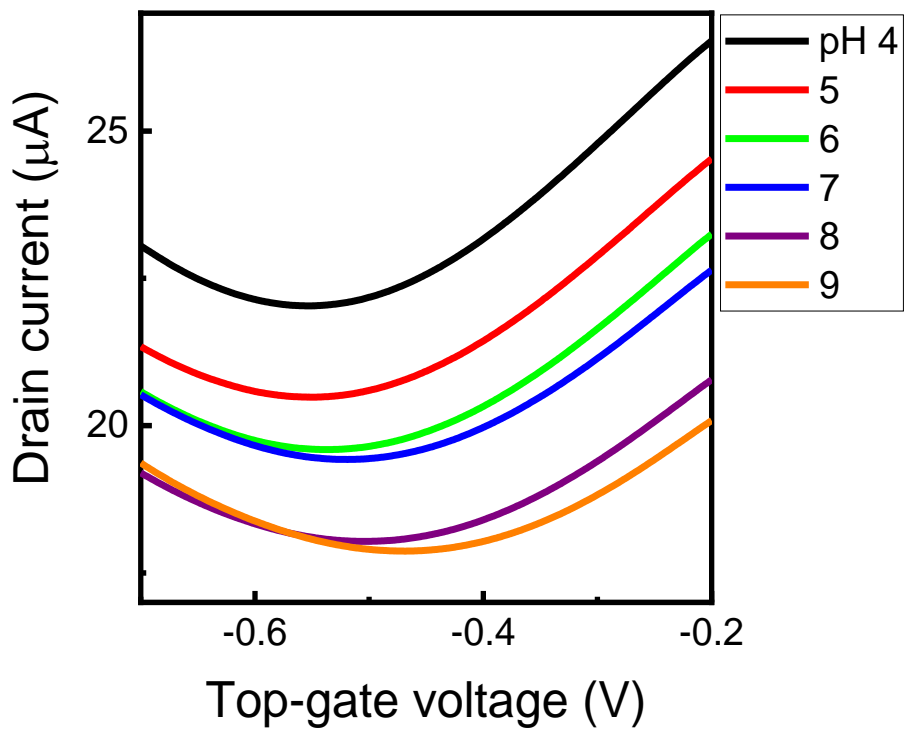


図 4. 3 pH 4~9 における IB 修飾 SiC 上 GFET の I_D-V_G 特性

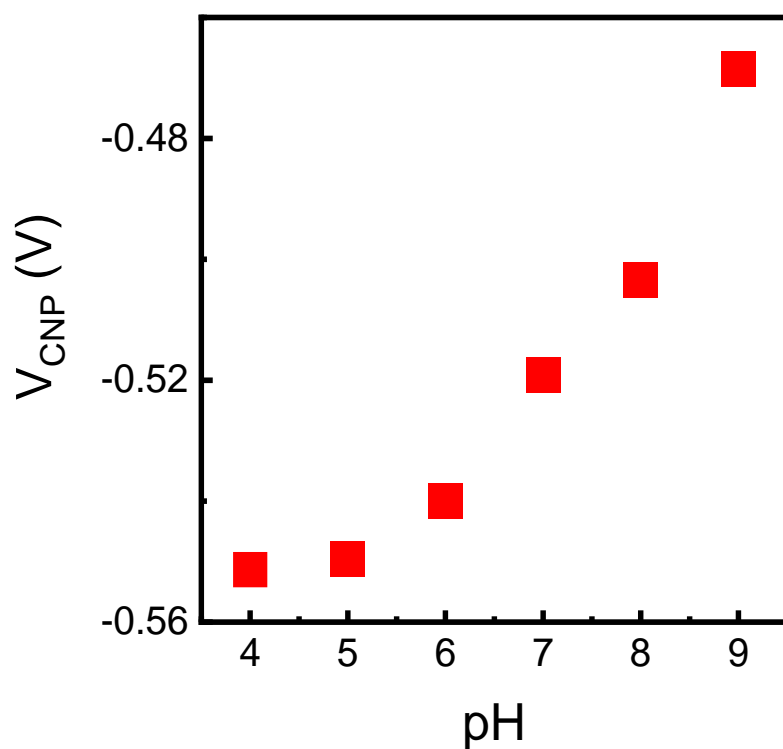


図 4.4 電荷中性点のシフト量の pH 依存性

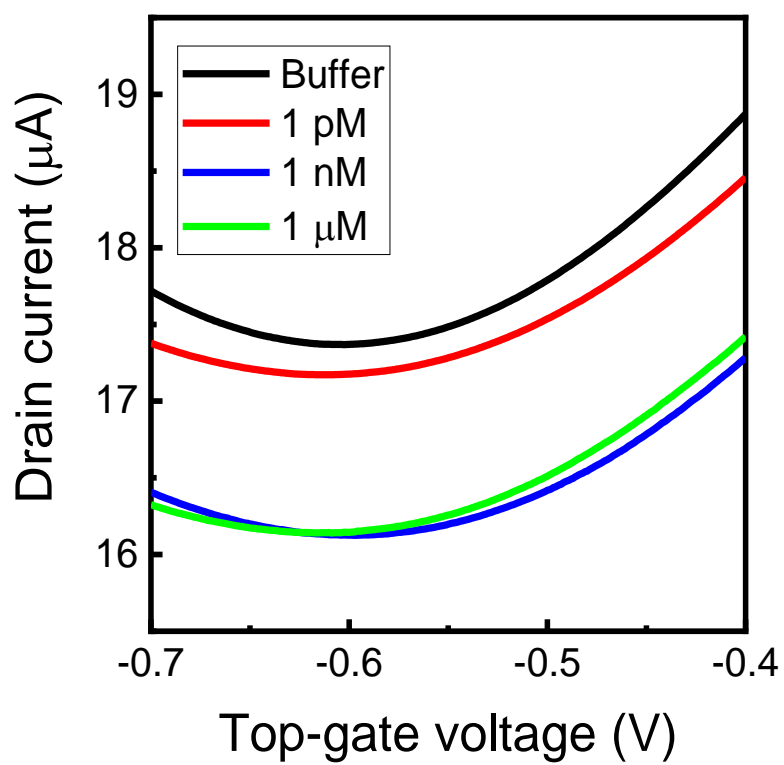


図 4.5 アビジンを溶かした pH 4 の 10 mM ABS 滴下時の $I_D - V_G$ 特性

また、3.1章の実験結果から自然状態の SiC 上グラフェンは蛋白質の表面吸着に対して電荷中性点のシフトを示すことが明らかになっているため、本研究で使用するアビジンの吸着に対しても検討する必要がある。

1680 °Cでアニールしたサンプル I を使用した。成長直後にホール効果測定により取得した電気特性は、シート抵抗 693 Ω /□、キャリア移動度 1069 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $8.44 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。ラマンスペクトルの G ピーク強度マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 4.6 に記す。ラマンスペクトルの G ピーク強度の分布から 6 端子ホールバー形状への加工が達成されていることを確認した。表面形状像及び位相像からは、バッファ層領域や 2 層領域が混在しているが単層領域が支配的であると考えられる。滴下した溶液は、図 4.5 の実験と同様にアビジンを溶かした pH4 の 10 mM ABS を用いた。

図 4.7 は表面に何も修飾されていない SiC 上 GFET にアビジン溶液を滴下した際の I_D - V_G 特性である。両極性伝導の電荷中性点は、緩衝液のみの環境で測定した伝達特性では観測できたが、アビジン濃度の上昇に伴いゲート電圧のマイナス方向へ走査範囲外までシフトしている。このことから、グラフェン表面にアビジンは吸着し、n ドーピングされていると考えられる。また、図 4.5 の結果において電荷中性点のシフトが見られなかった要因として、IB の pH による変性の他に、グラフェン表面に IB-ピレン誘導体を修飾したことによってアビジンの表面吸着が阻害されている可能性がある。

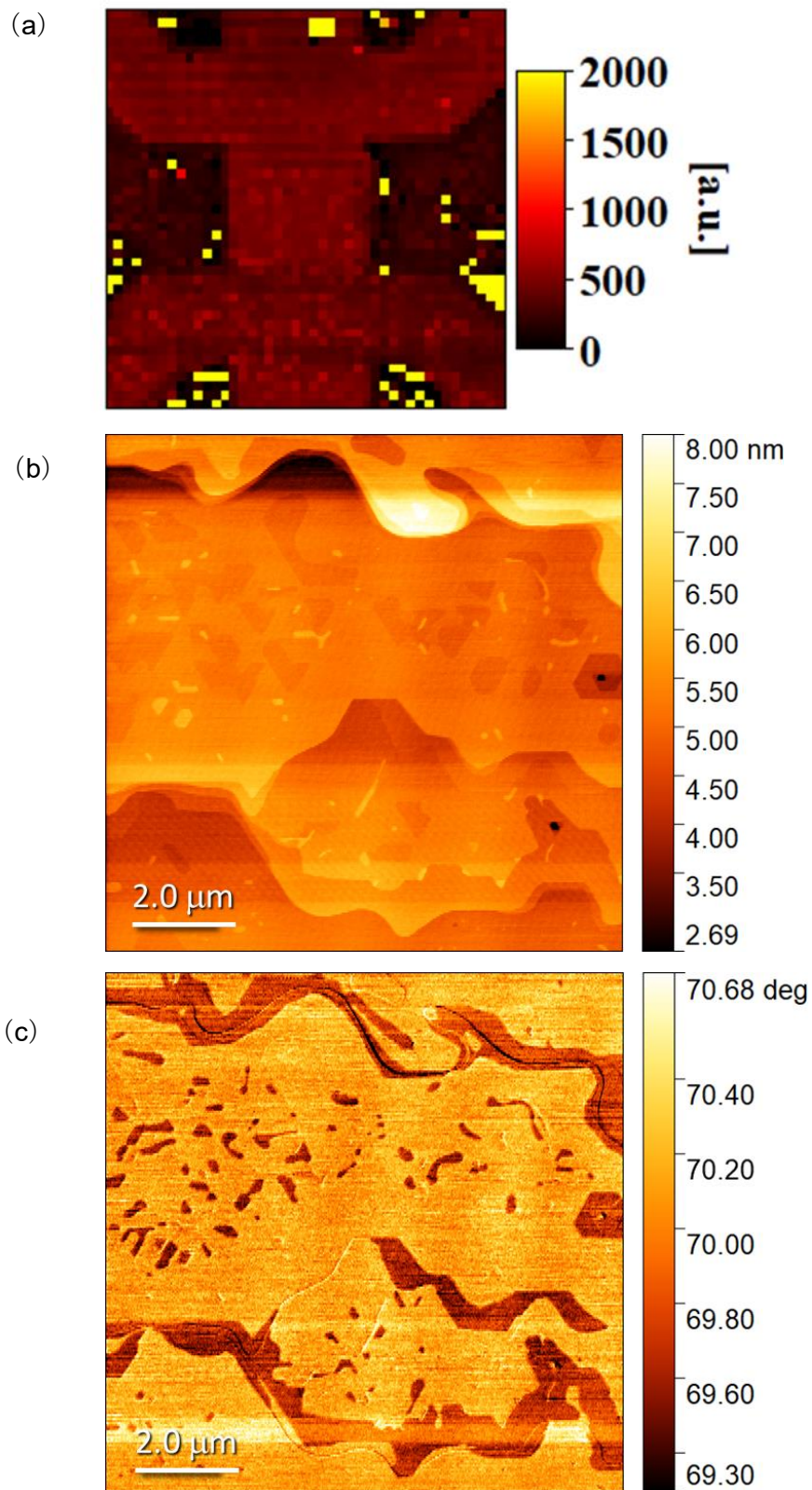


図 4.6 サンプル I の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

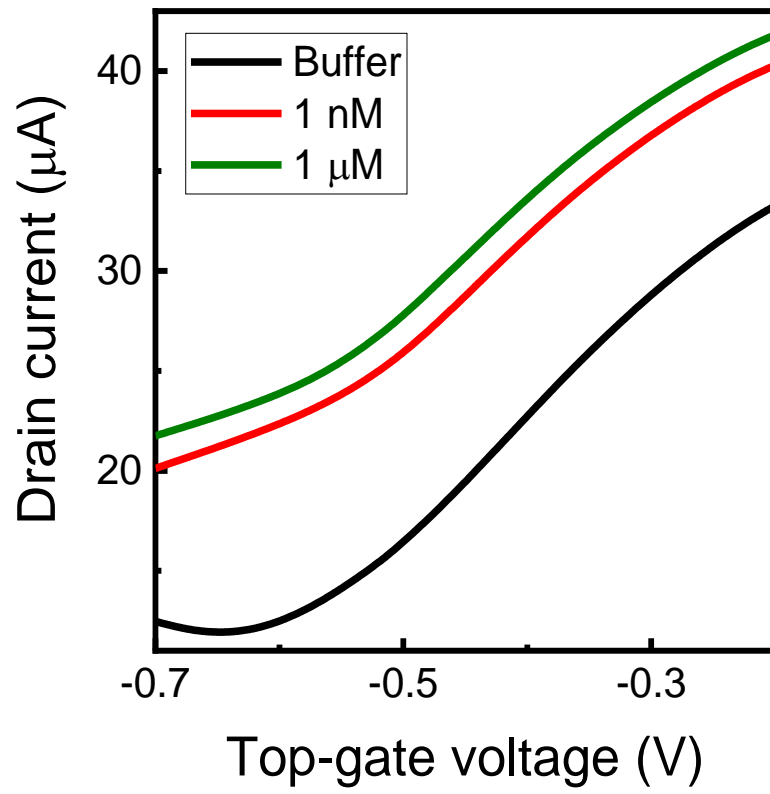


図 4.7 無修飾 SiC 上 GFET のアビジン溶液滴下時の I_D-V_G 特性

IB 修飾 SiC 上 GFET の I_D-V_G 特性を取得し pH 依存性を得るために 1620 °C でアニールしたサンプル J 及び 1680 °C でアニールしたサンプル K の 2 つの試料を使用した。成長直後にホール効果測定により取得したサンプル J の電気特性は、シート抵抗 659 Ω/\square 、キャリア移動度 1061 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $9.56 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。サンプル K は、シート抵抗 1090 Ω/\square 、キャリア移動度 1146 cm^2/Vs 、シートキャリア密度 $5.12 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、キャリアタイプは n 型であった。いずれのサンプルも典型的な n 型 SiC 上グラフェンである。2 つの試料のラマンスペクトルの G ピーク強度マッピングと SPM の DFM による形状像、位相像を図 4. 8 及び図 4. 9 に記す。アビジン滴下時の I_D-V_G 特性を取得するためにプラズマエッチングにより 6 端子ホールバー形状に加工し、ラマンスペクトルから加工が達成されていることを確認した。また、表面形状像及び位相像からは、いずれの試料もバッファ層領域や 2 層領域が混在するものの単層領域が支配的であると考えられる。滴下した溶液は、それぞれアビジンを溶かした pH 7 の 10 mM PBS と pH 9 の 10 mM BBS を用いた。

図 4. 10 (a) は pH 7 の PBS 中のアビジンを滴下した際の IB 修飾 GFET の I_D-V_G 特性である。濃度の増加に伴って伝達特性は負電圧方向へシフトしていることがわかる。同様に、図 4. 10 (b) の pH 9 の BBS 中の伝達特性においても濃度の増加に伴う負電圧方向へのシフトが見られる。

pH 毎のシフト量を比較するために、先ほどの図 4. 5 の実験で取得した pH 4 及び先ほどの pH 7、9 での実験結果に対してシフト量のアビジン濃度依存性を求めた (図 4. 11)。pH 7 及び 9 の場合はアビジン濃度の上昇に伴い電圧変化量は増加している。一方、pH 4 における電圧変化量はアビジン濃度に関わらずほとんど変化していない。これは、IB の pH 変性特性に起因していると考えられる。

それぞれのプロットに対して Langmuir-Freundlich の吸着モデル (式) を用いてアビジン-IB 間の解離定数を求めた。フィッティングの結果、pH 9 のとき a は 0.46、 K_D は 13.9 nM であり、pH 7 のとき a は 0.85、 K_D は 15.9 nM であった。pH 4 のプロットに関してはほとんど変化していないためフィッティングすることができなかった。IB の修飾によってアビジンの表面吸着が阻害しているため解離定数を導出することができなかったと考えられる。このとき、 a が 1 にならない理由としては IB がグラフェン表面に均一に修飾出来ていない可能性がある点や 1 つのアビジンにはイミノビオチンとの吸着サイトが 4 つ存在する点が考えられる。また、pH 9 におけるアビジンと IB の解離定数は理論値よりも 3 桁ほど高くなっている。SiC 上グラフェンにアビジンを表面吸着させた際の結果からは電荷中性点が観測

できなかったため解離定数が求められなかったものの、3.1章において BSA を表面吸着させたときの解離定数は 100 pM ほどであるため検出限界であるとは考え難い。一般的に GFET の検出原理が表面近傍の電荷によってクーロン力を受けることでシフトが生じていると考えられている点に注目すると、IB とグラフェンの距離に原因があると推測できる。そのため合成分子において IB とピレン基を繋ぐ分子鎖を短くすることで解離定数、即ち検出感度を改善できる可能性がある。

以上の結果から、IB 修飾 SiC 上 GFET は IB の pH 特性を反映しており、機能化が達成されたと言える。また、GFET を用いてアビジン - IB 相互作用のような分子構造の変化を伴うターゲット検出はこれまで報告されておらず、SiC 上グラフェンが高い信頼性と感度を持つために実現できたと考える。

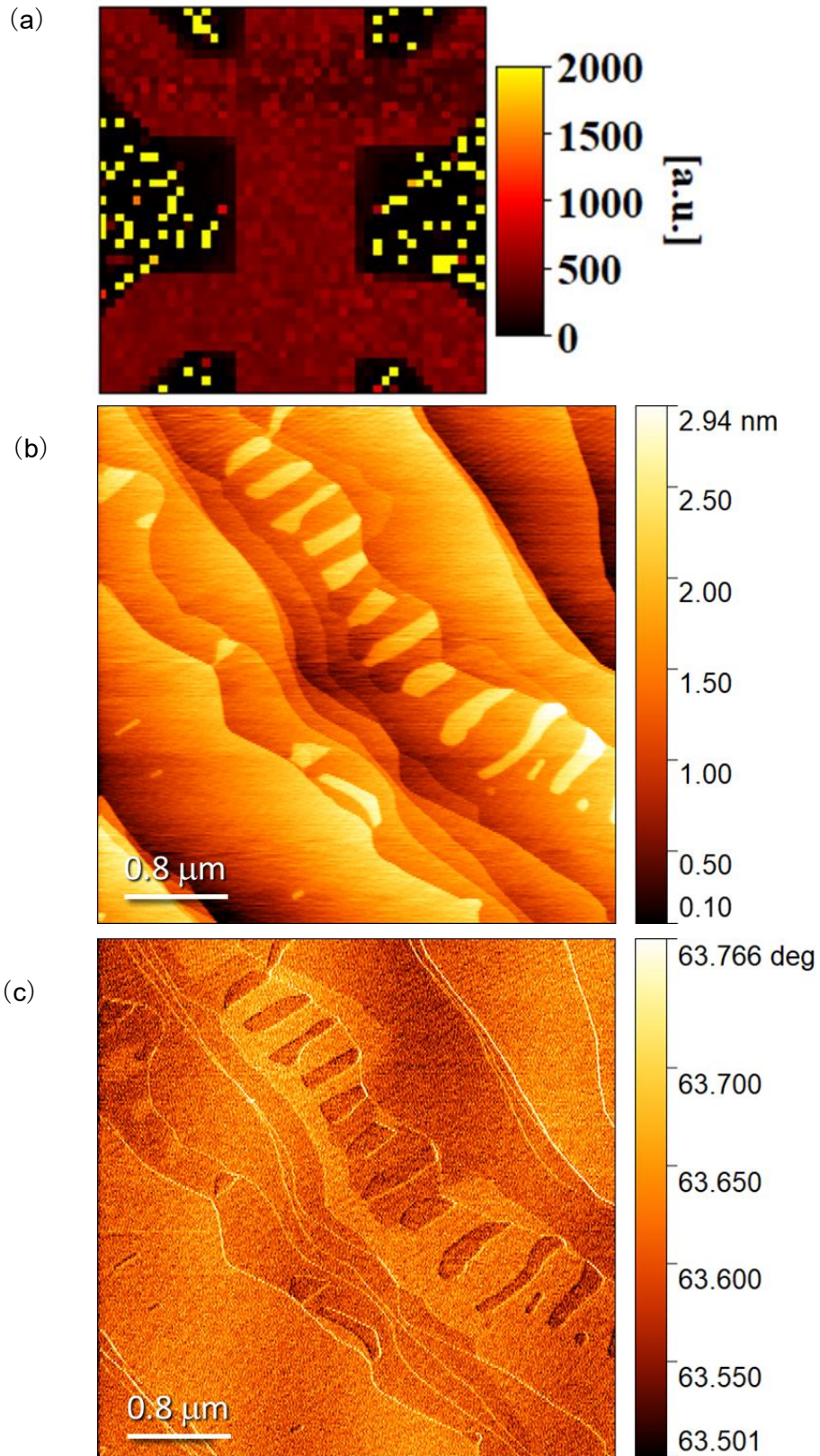


図 4.8 サンプル J の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

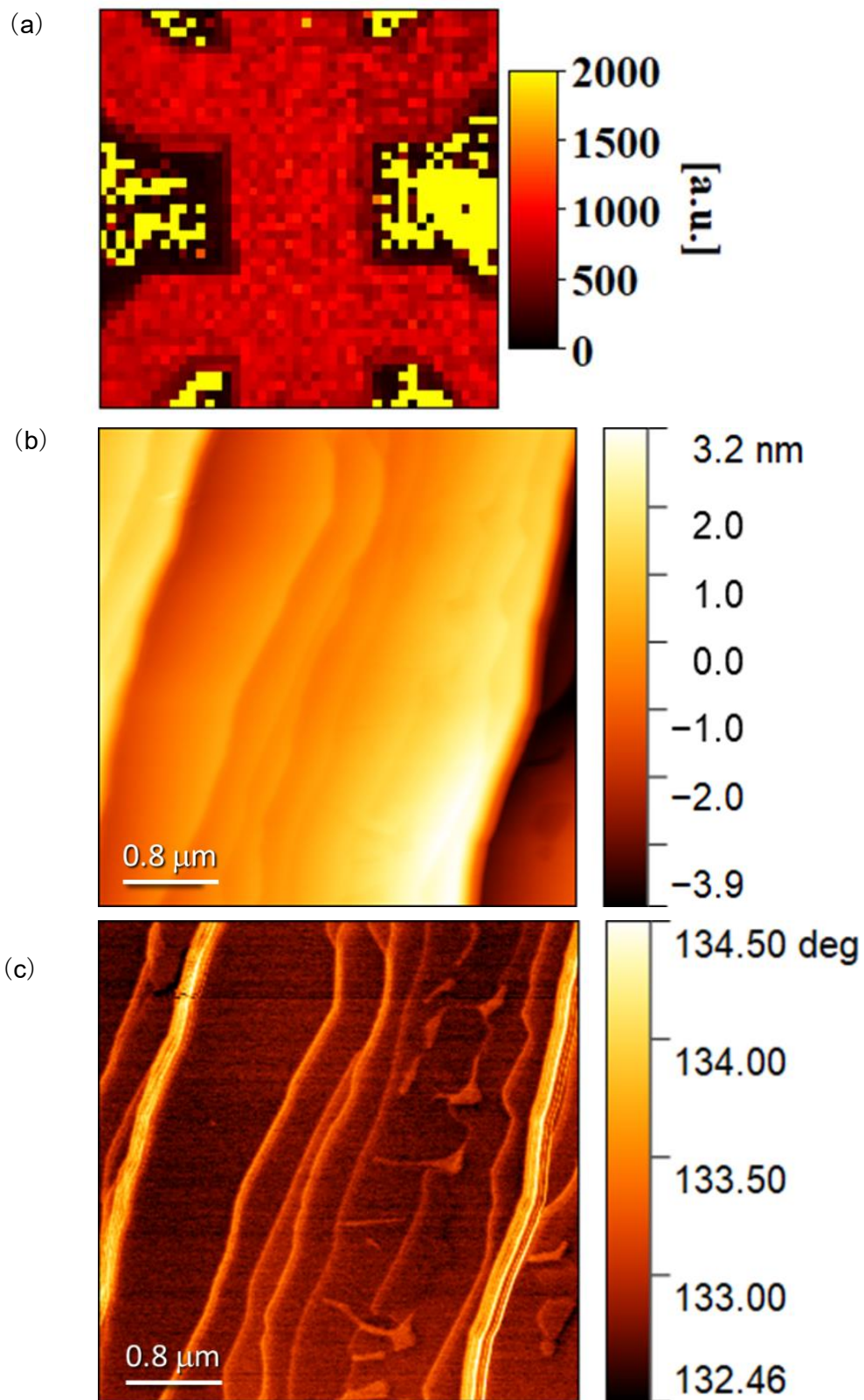


図 4.9 サンプル K の (a) ラマンスペクトル (G ピーク強度) の 9 mm 角マップ
 及び 10 μm 角の (b) 表面形状像、(c) 位相像

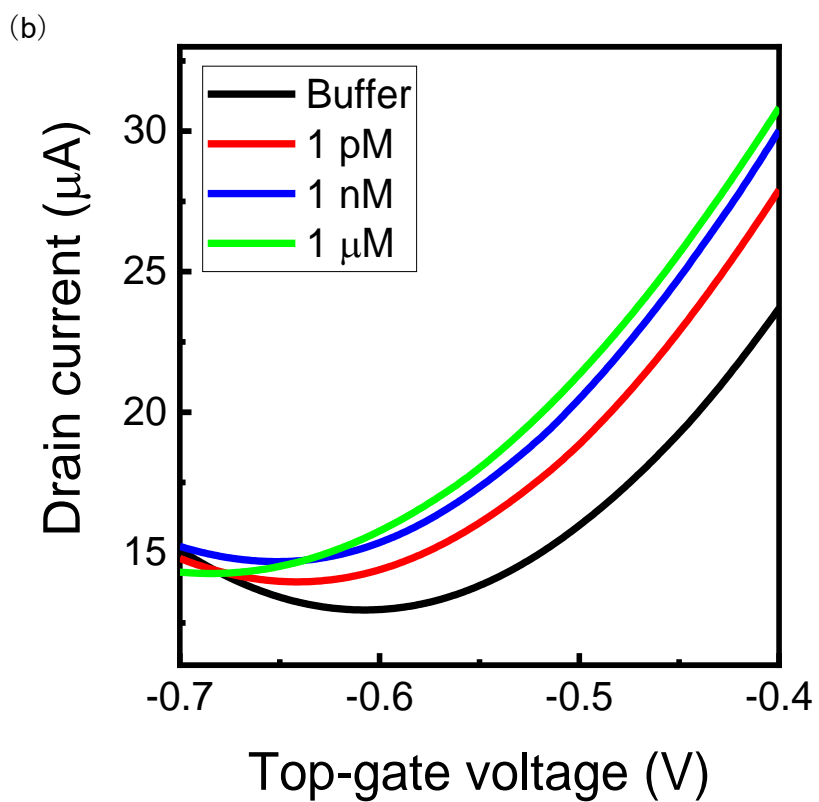
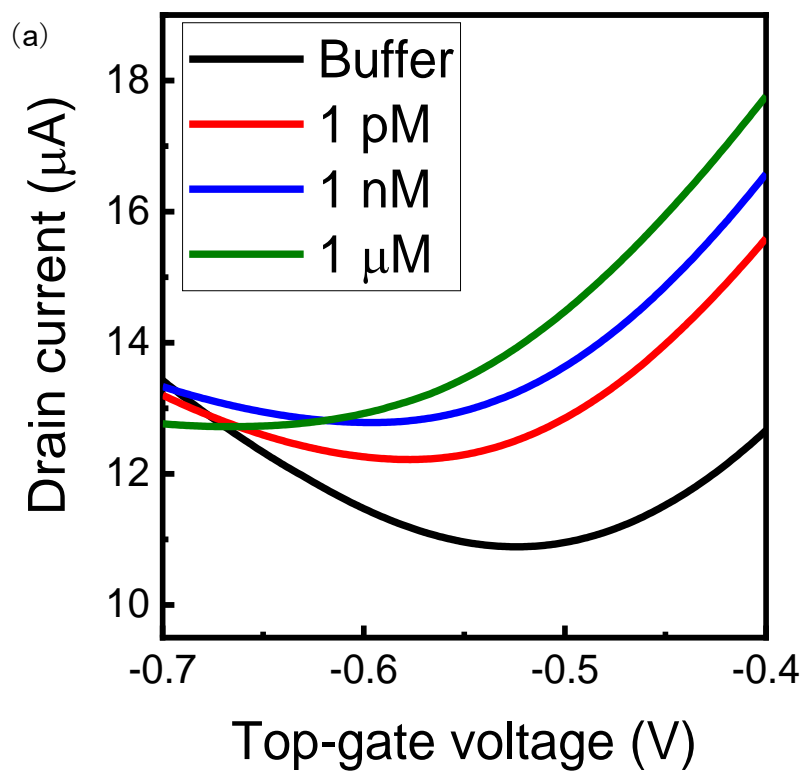


図 4.10 (a) pH 7 の PBS 中のアビジン及び (b) pH 9 の BBS 中のアビジンを滴下した際の IB 修飾 GFET の I_D-V_G 特性

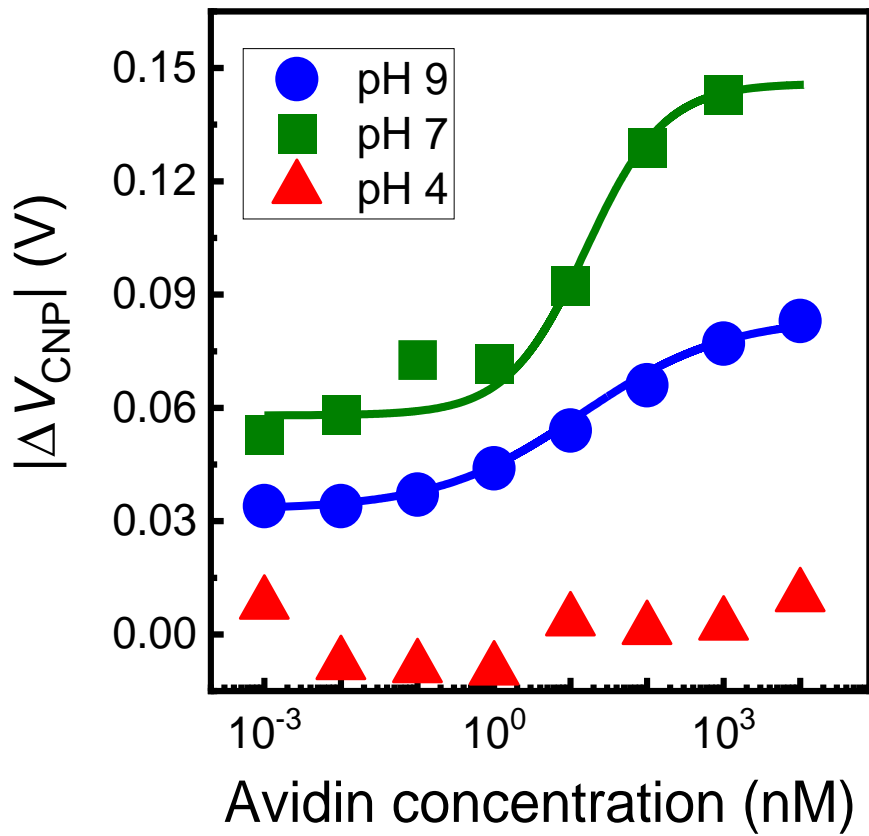


図 4. 11 IB 修飾 GFET の電荷中性点のシフト量のアビジン濃度依存性

第 5 章 結論

5.1 結論	80
5.2 参考文献	81
5.3 研究業績	85
5.4 謝辞	88

5.1 結論

本研究では、単結晶かつ大面積でデバイス応用に適した SiC 上グラフェンのバイオセンサ応用に関する研究を行った。結果として、ターゲット分子 BSA の帯電状態や、水素イオンターミネーション技術によって調整したグラフェンメインキャリアはシフト方向に影響せず n ドーピングされることが明らかとなった。この特性は、SiC 上 GFET が伝達特性における最小点である電荷中性点のシフト方向に高い再現性を持っていることを示している。そのため、ホール効果測定実験において明らかとなったシート抵抗がキャリア密度の変化に依存している点を踏まえると、シート抵抗を用いた簡便なターゲット吸着の評価に高い信頼性が生じると考えられる。また、IB を用いた表面修飾実験においては SiC 上 GFET がチャネル近傍に存在する分子の構造変化を検出することができることが明らかとなった。合成分子におけるピレン基と官能基 (IB) の距離が吸着特性に与える影響も示唆され、分子設計を行う点で非常に重要であると考えられる。これらの結果から、SiC 上グラフェンは高い信頼性と感度を兼ね備えたトランスデューサであると考えられ、GFET による電氣的センシングは迅速性にも優れている。本研究では、多項目検出、即ち集積化に関する検討を行えなかったが、SiC 上グラフェンの化学的安定性は非常に優れているため、既存のシリコンテクノロジーを応用することは容易であると考えられる。そのため、SiC 上グラフェンバイオセンサの実用化は安定かつ大規模な薄膜成長技術が確立した際に達成されるのではないかと考える。

5.2 参考文献

- [1] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, *Science* **293** (5533), pp. 1289-1292 (2001).
- [2] Y. Qiu, and K. Park, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **53** (3), pp. 321-339 (2001).
- [3] J. Homola, *Chem. Rev.* **108** (2), pp. 462–493 (2008).
- [4] I. E. Tothill, *Semin. Cell Dev. Biol.* **20** (1), pp. 55-62 (2009).
- [5] G. Liu, X. Mao, J. A. Phillips, H. Xu, W. Tan, and L. Zeng, *Anal. Chem.* **81** (24), pp. 10013–10018 (2009).
- [6] R. A. Tripp, R. A. Dluhy, and Y. Zhao, *Nano Today* **3** (3–4), pp. 31-37 (2008).
- [7] S. Afsahi, M. B. Lerner, J. M. Goldstein, J. Lee, X. Tang, D. A. Bagarozzi Jr., D. Pan, L. Locascio, A. Walker, F. Barron, and B. R. Goldsmith, *Biosens. Bioelectron.* **100** (15) pp. 85-88 (2018).
- [8] G. Seo, G. Lee, M. J. Kim, S.-H. Baek, M. Choi, K. B. Ku, C.-S. Lee, S. Jun, D. Park, H. G. Kim, S.-J. Kim, J.-O Lee, B. T. Kim, E. C. Park, and S. I. Kim, *ACS Nano* **14** (4), pp. 5135–5142 (2020).
- [9] J. Wang, *Chem. Rev.* **108** (2), pp. 814–825 (2008).
- [10] S. Sánchez, M. Roldán, S. Pérez, and E. Fàbregas, *Anal. Chem.* **80** (17), pp. 6508–6514 (2008).
- [11] Y. Liu, S. Chen, Q. Liu, J.-F. Masson, and W. Peng, *Opt. Express* **23** (16), pp. 20540-20548 (2015).
- [12] W. Gao, S. Emaminejad, H. Y. Y. Nyein, S. Challa, K. Chen, A. Peck, H. M. Fahad, H. Ota, H. Shiraki, D. Kiriya, D.-H. Lien, G. A. Brooks, R. W. Davis, and A. Javey, *Nature* **529**, pp. 509–514 (2016).
- [13] G. Schwartz, B. C.-K. Tee, J. Mei, A. L. Appleton, D. H. Kim, H. Wang, and Z. Bao, *Nat. Commun.* **4**, 1859 (2013).
- [14] M. Brischwein, E. R. Motrescu, E. Cabala, A. M. Otto, H. Grothe, and B. Wolf, *Lab Chip* **3** (4), pp. 234-240 (2003).
- [15] K.-I. Chen, B.-R. Li, and Y.-T. Chen, *Nano Today* **6** (2), pp.131-154 (2011).
- [16] A. K. Wanekaya, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, *Electroanalysis* **18** (6), pp. 533-550 (2006).
- [17] E. Katz, and I. Willner, *ChemPhysChem* **5** (8), pp. 1084-1104 (2004).
- [18] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.

- Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **306** (5696), pp. 666-669 (2004).
- [19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [20] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [21] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [22] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8** (3) pp. 902-907 (2008).
- [23] P. Avouris, and F. Xia, *MRS Bull.* **37** (12), pp. 1225-1234 (2012).
- [24] Z. Sun, A. Martinez, and F. Wang, *Nat. Photonics* **10**, pp. 227–238 (2016).
- [25] K. M.F.Shahil, and A. A. Balandin, *Solid State Commun.* **152** (15), pp. 1331-1340 (2012).
- [26] Q. Li, N. Mahmood, J. Zhu, Y. Hou, and S. Sun, *Nano Today* **9** (5), pp. 668-683 (2014).
- [27] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 652 (2007).
- [28] E. H. Hwang, S. Adam, and S. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **76**, 195421 (2007).
- [29] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **77**, 125416 (2008).
- [30] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, and A. T. C. Johnson, *Nano Lett.* **9**, pp. 1472-1475 (2009).
- [31] C. Reiner-Rozman, M. Larisika, C. Nowak, and W. Knoll, *Biosens. Bioelectron.* **70**, pp. 21-27 (2015).
- [32] Z. Cheng, Q. Li, Z. Li, Q. Zhou, and Y. Fang, *Nano Lett.* **10** (5), pp. 1864-1868 (2010).
- [33] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (37), 374009 (2010).
- [34] T. Aritsuki, T. Nakashima, K. Kobayashi, Y. Ohno, and M. Nagase, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 06GF03 (2016).
- [35] S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase and H. Hibino, *Appl. Phys. Express* **3**, 075102 (2010).
- [36] T. Mitsuno, Y. Taniguchi, Y. Ohno, and M. Nagase, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 213103 (2017).
- [37] Y. Ohno, K. Maehashi, Y. Yamashiro, and K. Matsumoto, *Nano Lett.* **9**, pp. 3318–3322 (2009).
- [38] Y. Taniguchi, T. Miki, Y. Ohno, M. Nagase, Y. Arakawa, Y. Imada, K. Minagawam and M. Yasuzawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 055001 (2019).

- [39] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, and K. S. Kim, *Chem. Rev.* **112** (11), pp. 6156–6214 (2012).
- [40] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.* **57** (7), pp. 1061-1105 (2012).
- [41] Y. Ohno, S. Okamoto, K. Maehashi, and K. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 110107 (2013).
- [42] T. Kawata, T. Ono, Y. Kanai, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 065103 (2018).
- [43] D.-J. Kim, I. Y. Sohn, J.-H. Jung, O. J. Yoon, N.-E. Lee, and J.-S. Park, *Biosens. Bioelectron.* **41**, pp 621-626 (2013).
- [44] Y. H. Kwak, D. S. Choi, Y. N. Kim, H. Kim, D. H. Yoon, S.-S. Ahn, J.-W. Yang, W. S. Yang, and S. Seo, *Biosens. Bioelectron.* **37** (1), pp. 82-87 (2012).
- [45] B. Cai, S. Wang, L. Huang, Y. Ning, Z. Zhang, and G.-J. Zhang, *ACS Nano* **8** (3), pp. 2632–2638 (2014).
- [46] Y.-M. Lei, M.-M. Xiao, Y.-T. Li, L. Xu, H. Zhang, Z.-Y. Zhang, G.-J. Zhang, *Biosens. Bioelectron.* **91**, pp. 1-7 (2017).
- [47] L. J. van der PAUW, *Philips Res. Rep.* **13** (1), pp. 1-9, (1958).
- [48] T. Kujime, Y. Taniguchi, D. Akiyama, Y. Kawamura, Y. Kanai, K. Matsumoto, Y. Ohno, and M. Nagase, *Phys. Status Solidi (B)* **256**, 1900357 (2019).
- [49] F. Fromm, M. H. Oliveira Jr, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, and T. Seyller, *New J. Phys.* **15**, 043031 (2013).
- [50] J. A. Robinson, M. Wetherington, J. L. Tedesco, P. M. Campbell, X. Weng, J. Stitt, M. A. Fanton, E. Frantz, D. Snyder, B. L. VanMil, G. G. Jernigan, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, Jr., and D. K. Gaskill, *Nano Lett.* **9** (8), pp. 2873-2876 (2009).
- [51] I. A. Eliseyev, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov, M. O. Nestoklon, P. A. Dementev, S. P. Lebedev, A. A. Lebedev, K. A. Bokai, and D. Y. Usachov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1400**, 055037 (2019).
- [52] Y. Taniguchi, T. Miki, Y. Ohno, M. Nagase, Y. Arakawa, and M. Yasuzawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SDDD02 (2019).
- [53] G. Heney, and G. A. Orr, *Anal. Biochem.* **114**, pp. 92-96 (1981).
- [54] Y. Taniguchi, T. Miki, T. Mitsuno, Y. Ohno, M. Nagase, K. Minagawa, and M. Yasuzawa,

Phys. Status Solidi (B) **254** (2), 1600524 (2016).

[55] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).

[56] A. Browning, N. Kumada, Y. Sekine, H. Irie, K. Muraki, and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **9**, 065102 (2016).

5.3 研究業績一覧

【1】 学術論文

- ① Y. Taniguchi, T. Miki, T. Mitsuno, Y. Ohno, M. Nagase, K. Minagawa, and M. Yasuzawa, "Hydrophilic Graphene Film by Molecular Functionalization", *Phys. Status Solidi B* **254** (2), 1600524 (2016).
- ② 谷口 嘉昭, 三木 翼, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 荒川 幸弘, 今田 泰嗣, 南川 慶二, 安澤 幹人, "ホスホリルコリン修飾によるグラフェン表面のタンパク質吸着抑制", 電子情報通信学会技術研究報告 **117**, 172 (2017).
- ③ Y. Taniguchi, T. Miki, Y. Ohno, M. Nagase, Y. Arakawa, Y. Imada, K. Minagawa and M. Yasuzawa, "Suppression of protein adsorption on a graphene surface by phosphorylcholine functionalization", *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 055001 (2019).
- ④ Y. Taniguchi, T. Miki, Y. Ohno, M. Nagase, Y. Arakawa, and M. Yasuzawa, "Observation of the interaction between avidin and iminobiotin using a graphene FET on a SiC substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SDDD02 (2019).

【2】 国際会議

- ① Y. Taniguchi, T. Miki, T. Mitsuno, Y. Ohno, M. Nagase, K. Minagawa, and M. Yasuzawa, "Hydrophilic Graphene Film by Molecular Functionalization", the 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS), MoP-ISCS-115, Toyama, Japan, Jun, 2016.
- ② Y. Taniguchi, T. Miki, T. Mitsuno, Y. Ohno, M. Nagase, K. Minagawa, and M. Yasuzawa, "Protein adsorption characteristics on bare and phosphorylcholine-modified graphene films on SiC substrate", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC), 11P-11-16, Kyoto, Japan, November, 2016.
- ③ Y. Taniguchi, T. Miki, Y. Ohno, M. Nagase, Y. Arakawa, Y. Imada, K. Minagawa, and M. Yasuzawa, "Intrinsic response of protein adsorption to graphene film on SiC substrate", 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials, H-1-05, Miyagi, Japan, September, 2017.
- ④ Y. Taniguchi, T. Miki, Y. Ohno, M. Nagase, Y. Arakawa, and M. Yasuzawa, "Observation of the interaction between avidin and iminobiotin using graphene FET on SiC substrate", 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018), No.16P-11-3,

Sapporo, Japan, November, 2018.

⑤ Y. Taniguchi, Y. Ohno, and M. Nagase, "Epitaxial graphene biosensor for electrical detection of chemical doping", The 8th International Conference on BioSensors, BioElectronics, BioMedical Devices, BioMEMS/NEMS & Applications 2019 (Bio4Apps2019), P1-10, Kagoshima, Japan, 2019.

【3】国内会議

① 谷口 嘉昭, 三木 翼, 光野 琢仁, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 南川 慶二, 安澤 幹人, "新規合成分子を用いた表面修飾による単結晶グラフェンの親水化", 第 8 回「集積化 MEMS シンポジウム」, No. 25pm4-PM-017, 2016 年 10 月.

② 谷口 嘉昭, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, "SiC 上グラフェンのタンパク質吸着特性 ~分子修飾による高性能バイオセンサの実現に向けて~, サイエンスプラザ 2016, No.52, 2016 年 11 月.

③ 谷口 嘉昭, 三木 翼, 光野 琢仁, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 南川 慶二, 安澤 幹人, "分子修飾機能化による SiC 上グラフェンの非特異吸着の抑制", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (応物 2017 春), No.15a-B6-7, 2017 年 3 月.

④ 谷口 嘉昭, 三木 翼, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 荒川 幸弘, 今田 泰嗣, 南川 慶二, 安澤 幹人, "ホスホリルコリン修飾によるグラフェン表面のタンパク質吸着抑制", 電子デバイス研究会 (ED), No. 13, 2017 年 8 月.

⑤ 谷口 嘉昭, 三木 翼, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 荒川 幸弘, 今田 泰嗣, 南川 慶二, 安澤 幹人, "ホスホリルコリン修飾グラフェンのタンパク質吸着特性", 第 9 回「集積化 MEMS シンポジウム」, No. 02am2-B-2, 2017 年 11 月.

⑥ 谷口 嘉昭, 三木 翼, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 荒川 幸弘, 今田 泰嗣, 南川 慶二, 安澤 幹人, "分子修飾技術を用いたグラフェン表面のタンパク質吸着抑制", 平成 29 年度第 4 回半導体エレクトロニクス部門委員会・講演会, P10, 2018 年 1 月.

⑦ 谷口 嘉昭, 三木 翼, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 荒川 幸弘, 今田 泰嗣, 南川 慶二, 安澤 幹人, "イミノビオチン修飾グラフェンによるアビジン吸着特性の pH 制御", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (応物 2018 春), No.18a-C202-10, 2018 年 3 月.

⑧ 谷口 嘉昭, 高村 真琴, 谷保 芳孝, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, "p 型 SiC 上グラフェンのタンパク質吸着特性", 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (応物 2018 秋), No. 20p-311-3, 2018 年 9 月.

- ⑨ 谷口 嘉昭, 三木 翼, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, 荒川 幸弘, 安澤 幹人, “SiC 上グラフェン FET を用いたアビジン-イミノビオチン相互作用の観測”, 第 10 回「集積化 MEMS シンポジウム」, No. 01am2-C-1, 2018 年 11 月.
- ⑩ 谷口 嘉昭, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, “ホール効果測定による SiC 上グラフェンのタンパク質吸着特性評価”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, No. 18p-E308-14, 2019 年 9 月.
- ⑪ 谷口 嘉昭, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, “SiC 上グラフェン FET のタンパク質吸着特性とキャリア伝導”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, No. 13a-A401-6, 2020 年 3 月.

5.4 謝辞

本論文を遂行するにあたり、グラフェンの成長からデバイス応用に至るまで多くのご指導ご鞭撻を頂き、挑戦する機会を与えて頂いた徳島大学工学部 永瀬雅夫教授、大野恭秀准教授に深く感謝致します。学部 4 年次から博士 3 年次までの計 6 年間研究室に在籍させて頂き、自分の人生観は研究活動を通して非常に大きな影響を受けることが出来たと思います。

本論文で使用した合成分子に関して、これまで 2 種類の分子を提供して下さった徳島大学工学部 安澤幹人教授、南川慶二教授、今田泰嗣教授、荒川幸弘助教授に感謝致します。

本論文において、試料の加工処理や修士 1 年次でのインターンシップに関してご指導ご鞭撻を頂いた NTT 物性科学基礎研究所 谷保芳孝研究員、高村真琴研究員に感謝致します。

最後に、これまで研究活動、私生活共にお世話になった先輩方、同級生、後輩達に深く感謝致します。