

501.48  
09

研究成果報告書

架橋カーボンナノチューブによる生体物質の空間制御

17360019

平成17年度～平成19年度科学研究費補助金  
(基盤研究 (B)) 研究成果報告書

横浜国立大学附属図書館



12081944

平成20年3月

研究代表者 荻野俊郎  
横浜国立大学大学院 工学研究院 教授

## <はしがき>

カーボンナノチューブ(CNT)は、直径が1-10 nmで長さはミクロンからミリメートルまで及ぶ。機械的に強靱であり、化学的に安定で、電気伝導性を持つなど、さまざまな応用が期待される。本研究では、このようなCNTの特徴を生かす応用として、生体分子を固定するナノ反応場を選び、CNTネットワークの形成、特に、架橋CNTの成長と生体分子固定基板としてのCNTシート形成の研究を行った。また、生体分子との相互作用を検出するセンサーや、生体中の有害物質を除去する吸着剤への応用を目指して、CNTへのDNAやタンパク質分子の吸着特性を研究した。

化学気相成長(CVD)によるCNT成長においては、加工基板上でCNTが架橋成長するのを確認した後、予め架橋成長したCNT上にFeまたはCoを蒸着し、CNT上の微粒子からCNTがさらに成長することを試みた。この結果、CNTが空中に固定されたCNTから成長する様子が観察され、CNTネットワーク形成に新たな手法を得ることができた。この手法は、CNTの成長起点を空間中で観察できるため、成長機構を調べるのに有力である。また、CNTシート形成では、ポラスシリカを用いた方法を開発し、高密度CNTシートへDNAを安定に固定する方法を確立した。

生体分子吸着で重要なのはタンパク質分子である。特に、CNTの医療応用として血漿吸着療法における吸着剤への応用は有望である。本研究では、タンパク質の空間固定の評価方法として赤外振動分光を取り上げ、アビジンやアルブミンの吸着挙動を調べた。その結果、CNTは、高効率でタンパク質分子を吸着することを明らかにした。

本報告書では、架橋カーボンナノチューブによる生体物質の空間制御に関する研究成果を記す。

## 研 究 組 織

研究代表者：荻野俊郎（横浜国立大学工学研究院教授）

研究分担者：なし

（研究協力者：なし）

## 交付決定額(配分額)

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
平成17年度	8,500,000	0	8,500,000
平成18年度	3,800,000	0	3,800,000
平成19年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総 計	15,000,000	810,000	15,810,000

## 研究発表

### (1) 雑誌論文 (著者名、論文名、雑誌名)

・ Yuki Ono, Takahide Oya and Toshio Ogino, "Characterization of mechanical properties of suspended carbon nanotubes in liquid", Jpn. J. Appl. Phys., (in print).

Yuta Kashiwase, Takahide Oya and Toshio Ogino, "Control of chemical states on locally Anode-Oxidized Surfaces", Jpn. J. Appl. Phys., (in print).

・ Yuta Kashiwase, Takayuki Ikeda, Takahide Oya, Toshio Ogino, "Manipulation and soldering of carbon nanotubes using atomic force microscope", App. Surf. Sci., (in print).

・ Satoru SUZUKI, Jun-ichi HASHIMOTO, Toshio OGINO and Yoshihiro KOBAYASHI, "Electric property control of carbon nanotubes by defects", Jpn. J. Appl. Phys., 47, (2008) 3292-3294.

・ T. Oya and T. Ogino, "Production of electrically conductive paper by adding carbon nanotubes", CARBON 46 pp.169-171 (2008).

・ Y. Inoue, H. Fujimoto, T. Ogino and H. Iwata, "Site-specific Gene Transfer with High Efficiency onto a Carbon Nanotube-loaded Electrode", Journal of the Royal Society Interface, (2008) (in print).

・ R. Aoki, T. Arakawa, N. Misawa, R. Tero, T. Urisu, A. Takeuchi and T. Ogino, "mobilization of protein molecules on step-controlled sapphire surfaces", Surf. Sci., 601 (2007) 4915-4921.

・ 植田哲弘, 山田 哲, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "赤外振動分光によるカーボンナノチューブ表面化学状態評価", 表面科学, 28, 509-512 (2007)

・ Tsuchiya and T. Ogino, "Morphology of Carbon Nanostructures in Alcohol Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 46, 6091-6094 (2007)

・ T. Oya and T. Ogino, "Constructing self-organized structures on silicon and sapphire surfaces", Surf. Sci., 601 (2007) 2532-2537

・ T. Isono, M. Fujita, T. Oya and T. Ogino, "Fabrication of Carbon Nanotube Thin Films by Surface Engineering" Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology (2007), 804-808

・ T. Oya and T. Ogino, "Construction of Carbon Nanotube Networks Using Ferrocene Solution", Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology (2007), 799-803

・ T. Isono, H. Tanaka and T. Ogino, "Effect of Chemical Modification of the Substrate Surface on Supported Lipid Bilayer Formation", e-J. Surf. Sci. Nanotech. 5 (2007) 99-102

住友弘二, 尾身博雄, Ahaohui Zhang, 荻野俊郎, 中速イオン散乱法(MEIS)と走査型トンネル顕微鏡(STM)による表面ナノ構造の解析, J. Vac. Soc. Jpn., 49 (2006) 277-282

・ A. Kaneko, Y. Homma, H. Hibino and T. Ogino, "Ultrahigh vacuum scanning electron microscope system combined with wide-movable scanning tunneling microscope", Rev. Sci. Instrument, 2005, Vol. 76, 083709-1 - 083709-9

J. Eymery, G. Biasiol, E. Kapon T. Ogino, "Nanometric artificial structuring of semiconductor surfaces for crystalline growth", Comptes Rendus Physique 2005, Vol.6, 105-116

(2) 学会発表 (発表者名、発表標題、学会等名)

<国際会議>

# Toshio Ogino, Takahide Oya, Toshinari Isono, and Takayuki Ikeda, "Adsorption of Protein Molecules on Solid Surfaces", SSNS'08, (Iwate JAPAN, 2008). [Invited]

# Y. Kashiwashe, T. Oya, and T. Ogino; "Control of Hydrophilicity of Local Anode-Oxidized Si Surfaces Covered with Self-Assembled Monolayers" ICSPM15, S4-58, (Shizuoka, 2007).

# Y. Ono, T. Oya, and T. Ogino, "Mechanical Properties of Suspended Carbon Nanotubes", ICSPM15, S4-2, (Shizuoka, 2007).

# T. Ogino; "Pattern formation of bio -molecules on solid surface", Int. Wks. on Nanostructure & Nanoelectronics, (Sendai 2007). [Invited]

# T. Ogino; "Control of carbon nanotube networks and their application for biotronics", 4th Int.Symp. on Ubiquitous knowledge Network Environment, (Sapporo 2007). [Invited]

# T. Tsukamoto, T. Oya, and T. Ogino, "Morphology of Porous Alumina Surfaces Prepared by Anodic Oxidation", ACSIN-9 PS3-10 400, (Tokyo, 2007).

# T. Ikeda, R. Aoki, T. Oya, and T. Ogino, "Selective Adsorption of Proteins on Sapphire Surfaces", ACSIN-9 PS3-7 397, (Tokyo, 2007).

# Y. Kashiwashe, T. Oya, and T. Ogino, "Manipulation of Carbon Nanotubes and Metal Nanoparticles using Atomic Force Microscope", ACSIN-9 PS1-80 312, (Tokyo, 2007).

# Y. Ono, T. Oya, and T. Ogino, "Characterization of Mechanical Properties of Suspended Carbon Nanotubes", ACSIN-9 PS1-79 311, (Tokyo, 2007) .

# T. Ikeda, R. Aoki, T. Oya, and T. Ogino, "Infrared Absorption Spectroscopy Study on Protein Adsorption on Carbon Nanotube Surfaces", ACSIN-9 PS1-77 309, (Tokyo, 2007).

# K. Ando, A. Ueda, S. Yamada, T. Oya, T. Koyama\*, T. Takai\*, and T. Ogino, Bilirubin/Albumin Adsorption on Carbon Nanotube Surfaces for Medical Treatment ", ACSIN-9 PS1-76 308, (Tokyo, 2007).

vH. Chiba, K. Suzuki, T. Oya, N. Haneji, and T. Ogino, "Growth of Carbon-based Composite Materials by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition", ACSIN-9 PS1-64, (Tokyo, 2007).

# T. Isono, H. Tanaka, R. Aoki, T. Oya, and T. Ogino, "Self-assembling of supported lipid bilayer patterns on sapphire surfaces, "ACSIN-9 15Ba2-7 216, (Tokyo, 2007) .

# T. Ogino; "Adsorption of Bio-molecules on solid surfaces", China-Japan Sym. of Nano-chemical Biology", (Beijing 2007) [Invited]

# S. Suzuki, Jum-ichi Hashimoto, T. Ogino, and Y. Kobayashi ; "Electric Property Control of Carbon Nanotubes by Defects", Extended Abstracts of the 2007 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba, (2007) 1168-1169.

# R. Aoki, T. Arakawa, T. Oya, and T. Ogino, "Immobilization of Protein Molecules on Step-Controlled Sapphire Surfaces and Characterization of the Adhesion Forces, "2007 International Conference on Solid State Devices and Materials (Tsukuba, 2007) 660-661.

# Y. Inoue, H. Fujimoto, T. Ogino, and H. Iwata; "Reverse Electroporation with Carbon Nanotubes-Loaded Electrode for Highly Efficient Gene Transfer", extended Abstracts of the 2007 International Conference on Solid State Devices and Materials, (Tsukuba, 2007) 942-943.



- # S. Suzuki, Jun-ichi Hashimoto, T. Ogino and Y. Kobayashi ; "Effects of local low - energy electron irradiation on carbon nanotube FETs and SETs", Int. Symp.on Advanced Nanodevices and Nano technology (Hawaii, USA, 2007).
- # T. Ikeda, R. Aoki, T. Oya, and T. Ogino, Characterization of chemical states on a sapphire surface by frictional force mode of atomic force microscopy, Int. Conf. Sci.of Friction, p-6 (Aichi, 2007).
- # T. Isono, T. Oya, and T. Ogino The 7th IEEE International Conference on Nanotechnology, Fabrication of Carbon nanotube thin film by wrapping with DNAs, 128 (Hong Kong, 2007)
- # T.Oya and T.Ogino The 7th IEEE International Conference on Nanotechnology, Construction of carbon nanotube networks using ferroin solution, 128 (Hong Kong, 2007)
- # T.Oya and T.Ogino, "Use of Ferroin Solution for Fabrication of Carbon Nanotube Networks, "the 4th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2007) (Singapore, 2007).
- # T.Isono, T.Oya, and T.Ogino, "Effect of Surface Nanostructures on Self-Spreading Supported Lipid Bilayer Formation and Dynamics, "the 4th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2007) (Singapore, 2007).
- # R. Aoki, T. Arakawa, and T. Ogino, "Adhesion Force of Avidin Molecules on Well-Ordered Solid Surfaces" Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco (USA) 2007.
- # H. Tanaka, T. Isono, T. Oya, and T. Ogino, "Formation of Lipid Bilayers on Solid Surfaces, "1st Int'l Symp. on Nanomedicine - from Basic to Applications- (ISNM2007) and 2nd Molecule-Based Information Transmission and Reception (MB-ITR2007) (Okazaki, Japan, 2007).
- # K. Ando, A. Ueda, T. Oya, T. Koyama\*, T.T akai\*, and T.Ogino, "Bilirubin/ Albumin Adsorption on Carbon Nanotubes, "1st Int'l Symp. on Nanomedicine -from Basic to Applications- (ISNM2007) and 2nd Molecule-Based Information Transmission and Reception (MB-ITR2007), (Okazaki, Japan, 2007).
- # T. Isono, M. Fujita, T. Oya, and T. Ogino, "Fabrication of Carbon Nanotube Thin Films for the Biosensor Application, "1st Int'l Symp.on Nanomedicine -from Basic to Applications- (ISNM2007) and 2nd Molecule-Based Information Transmission and Reception (MB-ITR2007) , (Okazaki, Japan, 2007).
- # T. Tsukamoto, T. Isono, T. Oya, and T. Ogino, "Formation of Lipid Bilayers on Porous Alumina Surfaces Prepared by Anodic Oxidation, "1st Int'l Symp. on Nanomedicine - from Basic to Applications- (ISNM2007) and 2nd Molecule-Based Information Transmission and Reception (MB-ITR2007) , (Okazaki, Japan, 2007).
- # T. Ogino, N. Tsuchiya, "Growth of Carbon Nanocoils in Alcohol Chemical Vapor Deposition, "2006 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, (Boston, U.S.A., 2006).
- # T. Ito, T. Ogino, "Three-Dimensional Single-Walled Carbon Nanotube Architecture using Suspended Catalyst Particles, "2006 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, (Boston, U.S.A., 2006).
- # T. Isono, H. Tanaka, and T. Ogino, "Chemical Modification of the Substrate Surface for Uniform Lipid Bilayer Formation, "2006 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, (Boston, U.S.A., 2006).
- # T. Isono, T. Oya, T. Ogino, "Dispersion of High-density Carbon Nanotubes Modified with DNAs", Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, (Osaka, Japan, 2006).
- # R. Aoki, A. Takeuchi, T. Arakawa, and T. Ogino, "Atomic force microscopy study on protein adsorption on sapphire surfaces", Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, (Osaka, Japan, 2006).
- # T. Ikeda, T. Oya, and T. Ogino, "Observation of Carbon Nanotube Manipulation by Frictional Curve Mode in Scanning Probe Microscope", Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, (Osaka, Japan 2006).

- # T. Ito and T. Ogino, "Formation of Three-Dimensional Carbon Nanotube Network", Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, (Osaka, Japan, 2006).
- # H. Tanaka, T. Isono, R. Aoki, and T. Ogino, "Effect of Nano/Micro-Scaled Morphology of the Substrate Surface on Lipid Bilayer Formation", Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, (Osaka, Japan, 2006).
- # T. Isono, H. Tanaka, and T. Ogino, "Effect of Chemical Modification of the Substrate Surface in Lipid Bilayer Formation Process", "10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces (ISSP-10)", (Kashiwa, Japan, 2006).
- # A. Ueda, S. Yamada, and T. Ogino, "Characterization of Carbon Nanotube Surfaces by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy", "10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces (ISSP-10)", ( Kashiwa, Japan, 2006).
- # T. Isono, H. Tanaka, and T. Ogino, "Effect of Chemical Modification of the Substrate Surface on Lipid Bilayer Formation", "the 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2006)", (Yokohama, Japan, 2006).
- # R. Aoki, Y. Hadama, T. Kawanaka, N. Misawa, M. Rahman, R. Tero, T. Urisu, A. Takeuchi, T. Arakawa, and T. Ogino, "Immobilization of bio-materials on step-controlled sapphire substrates", ISSS-4, (Omiya, Japan, 2005).
- # K.Suzuki, N. Tsuchiya, N. Haneji, and T. Ogino, "Shape and size control of carbon nanocoils grown by CVD", ISSS-4, (Omiya, Japan, 2005).
- # T.Itoh, K. Mutoh, and T. Ogino, "Growth of carbon nanotubes from a suspended carbon nanotube surface", ISSS-4, (Omiya, Japan, 2005).
- # Y. Hadama, R. Aoki, and T. Ogino, "Observation of carbon nanotubes by fluorescence microscopy", ISSS-4, (Omiya, Japan, 2005).
- # T. Ogino, T. Ito and Y. Hadama; "Carbon Networks for Bio-electronic Application"; 3rd ISPS-DST, (Tokyo 2005). [Invited]

## <国内講演会>

- ・荻野俊郎, 篠塚雄三, 重川秀実; "ナノ構造技術の将来ビジョン", 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・高西謙二郎, 磯野俊成, 大矢剛嗣, 荻野俊郎; "実装に向けたカーボンナノチューブシートの作製", 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・新家康介, 安藤桂一, 植田哲弘, 山田哲, 大矢剛嗣, 小山尹誉, 高井利明, 荻野俊郎, "カーボンナノ物質における生体有害物質の吸着特性評価", 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・塚本貴広, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "マイクロ/ナノ階層構造をもつポーラスアルミナ表面の形成", 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・柏瀬優太, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "陽極酸化法によるシリコン基板表面の局所化学状態の制御", 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・小野佑樹, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "液中における架橋カーボンナノチューブの機械的振動の観測", 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・磯野俊成, 田中華子, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "基板表面上の原子ステップによる脂質二重膜の成長方向制御", 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.

- ・池田高之, 青木隆仁, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "サファイア表面へのタンパク質吸着特性," 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・大矢剛嗣, 荻野俊郎, "フェロイン溶液を用いたポーラスシリカ膜上への構造体形成とカーボンナノチューブ成長," 2008 年春季応用物理学会講演大会, (船橋, 千葉), 2008 年, 3 月.
- ・磯野俊成, 田中華子, 塚本貴広, 大矢剛嗣, 荻野俊郎"固体表面上での脂質二重膜の自己組織化", P-14, 2007 年 11 月 16 日から 17 日第 1 回サポーターティッドメンブランワークショップ
- ・塚本貴広, 大矢剛嗣, 荻野俊郎"ポーラスアルミナの表面形状と脂質二重膜の形成"P-13, , 2007 年 11 月 16 日から 17 日第 1 回サポーターティッドメンブランワークショップ
- ・磯野俊成, 田中華子, 塚本貴広, 大矢剛嗣, 荻野俊郎"固体表面上での脂質二重膜の自己組織化"一般 13, 2007 年 11 月 16 日から 17 日第 1 回サポーターティッドメンブランワークショップ
- ・磯野俊成, 田中華子, 大矢剛嗣, 荻野俊郎"自発天下尾脂質二分子膜の自己組織化", 3E05, 表面科学講演大会 (東京大学生産技術研究所, 2008).
- ・池田高之, 青木隆仁, 大矢剛嗣, 荻野俊郎"原子間力顕微鏡によるサファイア表面上の科学状態評価", P59, 表面科学講演大会 (東京大学生産技術研究所, 2008).
- ・小野佑樹, 大矢剛嗣, 荻野俊郎"原子間顕微鏡を用いた架橋カーボンナノチューブの機械的性質の制御", 3B31, 表面科学講演大会 (東京大学生産技術研究所, 2008).
- ・柏瀬優太, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "自己組織化単分子膜表面の AFM パターニング", 2C12, 表面科学講演大会 (東京大学生産技術研究所, 2008).
- ・新家康介, 安藤桂一, 植田哲弘, 山田哲, 大矢剛嗣, 小山尹誉\*, 高井利明\*, 荻野俊郎, "生体関連物質のカーボンナノ物質表面への吸着", 1E07K, 表面科学講演大会 (東京大学生産技術研究所, 2008).
- ・荻野俊郎, "生体関連物質の固体表面への吸着", 分子情報通信のサイエンス基盤, (岡崎, 2007)
- ・柏瀬優太, 池田高之, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "AFM 操作によるカーボンナノチューブ/金属微粒子複合構造の形成 (2), 8P-T-8, 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007).
- ・小野佑樹, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "原子間力顕微鏡を用いた架橋カーボンナノチューブの機械的性質の評価", 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007) 8p-T-2.
- ・佐々木孝輔, 荻野俊郎, "電子照射による CNT 上への COOH 基のパターニング", 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007) 8a-T-2 (2007 秋 北海道工業大学).
- ・大矢剛嗣, 荻野俊郎, "フェロイン溶液によるシリコン基板上への構造形成とカーボンナノチューブ成長への応用", 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007). 7P-T-18.
- ・千葉英次朗, 鈴木健太郎, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "HF-CVD 法によるカーボンナノチューブ・ダイヤモンド複合材料の形成", 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007) 7P-T-17.
- ・塚本貴広, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "脂質二重膜展開に用いるポーラスアルミナ表面の平坦性評価", 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007) 5p-P8-15.
- ・磯野俊成, 田中華子, 青木隆仁, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "サファイア表面上における脂質二重膜の自己組織構造", 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007) 5p-P8-1.
- ・植田哲弘, 山田哲, 安藤桂一, 大矢剛嗣, 小山尹誉, 高井利明, 荻野俊郎, "カーボンナノチューブ表面へのアルブミン吸着", 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道工業大学, 2007). 4P-P4-21 .

- ・荻野俊郎, "カーボンナノチューブシートを用いた細胞工学", 文部科学省平成 18 年度ナノテク支援実績報告会, 分子研(岡崎), 2007 年 4 月.
- ・青木隆仁, 葉玉康仁, 荻野俊郎, "固体表面への分子吸着", 文部科学省平成 18 年度ナノテク支援実績報告会, 分子研(岡崎), 2007 年 4 月.
- ・大野健介, 葉玉康仁, 荻野俊郎, "カーボンナノチューブシートの形成", 文部科学省平成 18 年度ナノテク支援実績報告会, 分子研(岡崎), 2007 年 4 月.
- ・磯野俊成, 田中華子, 塚本貴広, 大矢剛嗣, 荻野俊郎"固体表面上への脂質二重膜の形成" ナノテク支援報告, 名古屋, 2007
- ・荻野俊郎, 大矢剛嗣, "生体材料の固体表面への集積", 文部科学省平成 18 年度ナノテク支援実績報告会, 分子研(岡崎), 2007 年 4 月.
- ・磯野俊成, "自発展開法による脂質二重膜の形成と膜形状評価"極微構造反応第 4 回若手勉強会 本郷 2007 年
- ・田中華子, "脂質二重膜形成における基盤表面形状の影響"極微構造反応第 4 回若手勉強会 本郷 2007 年
- ・塚本貴広, "陽極酸化アルミナへの脂質二重膜の展開"極微構造反応第 4 回若手勉強会 本郷 2007 年
- ・大矢剛嗣, 荻野俊郎, "フェロイン溶液を用いたシリコン基板表面への構造形成", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・塚本貴広, 磯野俊成, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "陽極酸化アルミナ上における脂質二重膜の形成", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・千葉英次朗, 葉玉康仁, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "ポーラスシリカ担持 Fe 触媒を用いたカーボンナノチューブシートの生成制御", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・小野佑樹, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "原子間力顕微鏡を用いた架橋カーボンナノチューブの機械的性質の評価", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・柏瀬優太, 池田高之, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "AFM 操作によるカーボンナノチューブ/金属微粒子複合構造の形成", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・安藤桂一, 植田哲弘, 山田哲, 大矢剛嗣, 小山尹誉, 高井利明, 荻野俊郎, "カーボンナノチューブへのビリルビン吸着(2)-吸着容量及び粗速度評価", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・植田哲弘, 山田哲, 安藤桂一, 大矢剛嗣, 小山尹誉, 高井利明, 荻野俊郎, "カーボンナノチューブへのビリルビン吸着(1)-ナノチューブ表面の吸着状態解析", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・磯野俊成, 藤田正弘, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "高分子及び生体分子によるカーボンナノチューブの薄膜形成", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・栗林広法, 磯野俊成, 荻野俊郎, 渡部智史, 千足昇平, 本名芳和, "DNA 修飾カーボンナノチューブシートからの発行特性", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・青木隆仁, 荒川太郎, 竹内敦子, 荻野俊郎, "ステップ制御されたサファイア基板上の原子構造の異なるテラスの観察", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).
- ・青木隆仁, 荒川太郎, 荻野俊郎, "SPN によるアビジン/固体票メイン吸着特性の評価", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).

・橋本惇一, 鈴木哲, 荻野俊郎, 小林慶裕, "低エネルギー照射によるカーボンナノチューブ FET・SET 特性の制御", 第 54 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2007).

・Satoru Suzuki, Junichi Hasimoto, Toshio Ogino, Yoshihiro Kobayashi, "Conversion of metallioc SWNT-FETs to semiconducting at room temperature by low-energy irradiation, 第 32 回フラーレンナノチューブ学会, 名古屋, 2007.

・Junichi Hashimoto, Satoru Suzuki, Toshio Ogino, Yoshihiro Kobayashi, "Coulomb gap increase in SWNT single-electron transistors induced by low-energy irradiation, 第 32 回フラーレンナノチューブ学会, 名古屋, 2007.

・池田高之, 荻野俊郎"固体表面におけるカーボンナノチューブの配列操作", 第 26 回表面科学講演大会, (大阪, 2006).

・橋本惇一, 鈴木哲, 小林慶裕, 荻野俊郎, "低エネルギー電子照射によるカーボンナノチューブ FET の金属-半導体転移", 第 26 回表面科学講演大会, (大阪, 2006).

・青木隆仁, 荒川太郎, 宇理須恒雄, 荻野俊郎, "SPM によるアビジン/固体表面吸着特性の評価", 第 26 回表面科学講演大会, (大阪, 2006).

・磯野俊成, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "DNA による高密度カーボンナノチューブの分散, 第 26 回表面科学講演大会, 大阪, 2006 年

・植田哲弘, 磯野俊成, 大矢剛嗣, 荻野俊郎, "赤外振動分光によるカーボンナノチューブ表面化学状態評価", 第 26 回表面科学講演大会, (大阪, 2006).

・植田哲弘, 山田哲, 荻野俊郎, "カーボンナノチューブ上への分子吸着特性の赤外分光法による評価", 第 67 回応用物理学学会秋季学術講演会, (滋賀, 2006).

・佐々木孝輔, 松野直久, 荻野俊郎, "電解印加によるカーボンナノチューブの垂直成長", 第 67 回応用物理学学会秋季学術講演会, (滋賀, 2006).

・上直哉, 荻野俊郎, "触媒粒径によるカーボンナノチューブの成長制御", 第 67 回応用物理学学会秋季学術講演会, (滋賀, 2006).

・池田高之, 荻野俊郎, "原子間顕微鏡によるカーボンナノチューブの配列操作", 第 67 回応用物理学学会秋季学術講演会, (滋賀, 2006).

・磯野俊成, 荻野俊郎, "液中ラマン測定による生体分子の CNT の吸着評価", 第 67 回応用物理学学会秋季学術講演会, (滋賀, 2006).

・荻野俊郎, "カーボンナノチューブネットワークの形成", 第 5 回情報バイオトロニクス研究会, 仙台, (2006).

・田中華子, 荻野俊郎, "ベシクルフュージョンにより形成した脂質二重膜の液中 DFM 観察", 操作型プローブ顕微鏡セミナー2006 プログラム, (東京, 2006).

・伊藤智哉, 武藤国広, 荻野俊郎, "架橋カーボンナノチューブ上への触媒担持とカーボンナノチューブ成長の TEM 観察", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).

・磯野俊成, 池田高之, 荻野俊郎, "基盤との相互作用の制御によるカーボンナノチューブ薄膜の形成", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).

- ・池田高之, 磯野俊成, 荻野俊郎, "カーボンナノチューブの酸処理における分散特性と欠陥生成", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).
- ・河中崇博, 荻野俊郎, "フェリチンを用いたカーボンナノチューブの成長位置制御", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).
- ・磯野俊成, 青木隆仁, 田中華子, 手老龍吾, 宇理須恒雄, 荻野俊郎, "脂質二重膜形成に及ぼす基盤表面の化学装飾効果", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).
- ・田中華子, 磯野俊成, 手老龍吾, Md. Mashir Rahman, 宇理須恒雄, 竹内敦子, 荻野俊郎, "脂質二重膜形成に及ぼす基盤表面のナノ/マイクロ形状効果", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).
- ・青木隆仁, 葉玉康仁, 三澤宣雄, 手老龍吾, 宇理須恒雄, 竹内敦子, 荒川太郎, 荻野俊郎, "表面構造制御によるサファイア基板上への生体分子の選択的固定", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).
- ・大野健介, 荻野俊郎, "ナノ反応場応用にむけたカーボンナノチューブの高純度化", 第 53 回応用物理学関係連合春季講演会 (東京, 2006).
- ・葉玉康仁, 青木隆仁, 荻野俊郎, "蛍光色素固定によるカーボンナノチューブの観察", 第 66 回応用物理学会秋季学術講演会(徳島, 2005).
- ・伊藤智哉, 武藤国広, 荻野俊郎, "架橋カーボンナノチューブ上からのカーボンナノチューブの成長", 第 66 回応用物理学会秋季学術講演会(徳島, 2005).
- ・青木隆仁, 葉玉康仁, 河中崇博, 三澤宣雄, Md. Mashir Rahman, 手老龍吾, 宇理須恒雄, 竹内敦子, 荻野俊郎, "サファイア基板上への生体分子固定", 第 66 回応用物理学会秋季学術講演会 (徳島, 2005).
- ・磯野俊成, 荻野俊郎, "カーボンナノチューブの化学修飾による可溶化", 第 25 回表面科学講演大会 (大宮, 2005)

### (3) 図 書 (著者名、出版社名、書名)

- ・荻野俊郎, 宇理須恒雄: ナノテクのためのバイオ入門, 共立出版 (2007)

### 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

産業財産権の名称、発明者、権利者名、産業財産権の種類、番号、  
出願年月日、取得年月日

- \* 出願番号: 特願 2007-69580 PCT 出願番号 PCT/JP2008/000604  
発明者: 荻野俊郎、大矢剛嗣、安藤桂一、植田哲弘、山田哲、小山尹誉、発明の名称: 「医療用吸着剤」、出願人: 横浜国立大学 メディカルサイエンス、出願日: 平成 19 年 3 月 16 日
- \* 出願番号: 特願 2007-91699  
発明者: 吉本護、荻野俊郎、竹内敦子、青田奈津子、渡辺満、古滝敏郎、砂川和彦、矢口洋一、発明の名称: 「サファイア単結晶基板」、出願人: 並木精密宝石株式会社、東京工業大学、横浜国立大学、出願日: 平成 19 年 3 月 30 日

\* 出願番号:特願 2005-154241

発明者:竹内敦子、古滝敏郎、砂川和彦、吉本護、荻野俊郎、発明の名称:アレイ状に微小穴を配列形式する方法、AFM 標準試料及び AFM 用ステージ、出願人:横浜国立大学、並木精密宝石株式会社、出願日:平成 17 年 5 月 26 日

# 研究成果

## 目次

### 第1章 序論

#### 1.1 本研究の目的

#### 1.2 本報告書の構成

### 第2章 カーボンナノチューブの接木

#### 2.1 架橋 CNT の成長

#### 2.2 真空蒸着法を用いた CNT 上からの CNT 成長

#### 2.3 透過電子顕微鏡による CNT の成長機構の解明

#### 2.4 まとめ

### 第3章 カーボンナノチューブへの DNA 固定

#### 3.1 CNT シート作成

#### 3.2 CNT シートの抵抗値測定

#### 3.3 CNT シートへの DNA の固定

#### 3.4 まとめ

### 第4章 カーボンナノチューブへのアビジン吸着

#### 4.1 CNT 表面へのアビジン吸着方法

#### 4.2 結果と考察

#### 4.3 まとめ

### 第5章 血清アルブミン吸着

#### 5.1 CNT への血清アルブミン吸着方法

#### 5.2 結果と考察

#### 5.3 タンパク質吸着のまとめ

### 第6章 結論





## 第1章 序論

### 1.1 本研究の目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、直径が 1-10 nm で長さはミクロンからミリメートルまで及ぶ。機械的に強靱であり、化学的に安定で、電気伝導性を持つなど、さまざまな応用が期待される。これらの性質から、CNT は生体分子を固定し、生体反応を検知する反応場として有力である。

こうした背景から、本研究では、

- (1) 生体分子固定場としての CNT ネットワークの形成技術、特に架橋 CNT ネットワーク形成技術の確立、
  - (2) 生体分子を固定し、生体間反応を検地するための基板としての CNT シート形成技術の確立、
  - (3) CNT への DNA やタンパク質固定の方法の開拓と吸着状態の解析、
- 以上を研究目的とした。

また、この研究の応用として、生体分子との相互作用を検出するセンサや、生体中の有害物質を除去する吸着剤開発を取り上げた。この応用技術に向けて、CNT シートでの DNA 固定と反応の検出、CNT へのタンパク質分子の吸着特性の解明を進めた。

### 1.2 本報告書の構成

本研究の出発点は CNT 三次元ネットワーク形成である。この目的のために、化学気相成長(CVD)による CNT 成長を取り上げた。加工基板上で CNT が架橋成長するのを確認した後、予め架橋成長した CNT 上に Fe または Co を蒸着し、CNT 上の微粒子から CNT がさらに成長することを試みた。この結果、CNT が空中に固定された CNT から成長する様子が観察され、CNT ネットワーク形成に新たな手法を得ることができた。この手法は、CNT の成長起点を空間中で観察できるため、成長機構を調べるのに有力である。本成果を第 2 章で述べる。

ついで、CNT シート形成では、ポーラスシリカを用いた方法を開発し、高密度 CNT シート成長技術を確認した。ここでは、生体分子固定の基礎技術として、DNA を安定に固定する方法を確認し、また、生体間反応検出の基礎技術として抵抗測定を行った。これらの成果を第 3 章で述べる。

生体分子吸着で重要なのはタンパク質分子である。特に、CNT の医療応用として血漿吸着療法における吸着剤への応用は有望である。本研究では、タンパク質の空間固定の評価

方法として赤外振動分光を取り上げ、アビジンやアルブミンの吸着挙動を調べた。アビジンはビオチンとの特異的反応を示す系として、生体反応のモデルとなっているタンパク質である。その結果を第4章で述べる。

CNTの医療応用では、血漿吸着療法への適用が有力である。これは、CNTの比表面積が大きく、吸着効率の良いことが期待されるからである。第5章では、血液中の代表的なタンパクであるアルブミンの吸着特性を、主として赤外振動分光を用いて調べた。特に、肝臓疾患の病因物質であるビリルビン除去を目的として、研究室の他のテーマと連携し、吸着評価を実施した。これについては第5章で記述する。

以上の成果を基に、CNTを用いた生体分子の吸着や配列制御に関する今後の研究の展開を第6章で述べる。

## 第2章 カーボンナノチューブの接木

本章では、カーボンナノチューブ(CNT)ネットワークの最もよく制御された形態として、架橋 CNT 上に触媒金属を蒸着し、そこからさらに CNT を成長させる技術を述べる。これは、CNT の接木である。

### 2.1 架橋 CNT の成長

最初に、CNT の接木の基となる架橋 CNT の形成について述べる。架橋 CNT は、化学気相成長(CVD 法)によって形成した。基本は、Fe, Co, Ni を触媒とし、メタンガスを炭素源とする CVD 法である。

#### 2.1.1 実験条件

Fe を真空蒸着法により蒸着させた Si 基板に、

- ・メタン( $\text{CH}_4$ ) : 1000 sccm
- ・水素( $\text{H}_2$ ) : 500 sccm
- ・アルゴン(Ar) : 500 sccm

を、 $\text{H}_2$  と  $\text{CH}_4$  は反応時間中に、Ar は反応前後の温度上昇、下降中にそれぞれ流した。反応温度を  $900^\circ\text{C}$ 、反応時間は 10 分とし、成長後は自然冷却で冷やした後に取り出した。

#### 2.1.2 実験結果

図 2.1 に Fe 触媒を用いて反応温度  $900^\circ\text{C}$  で成長させた時の SEM 像を示す。

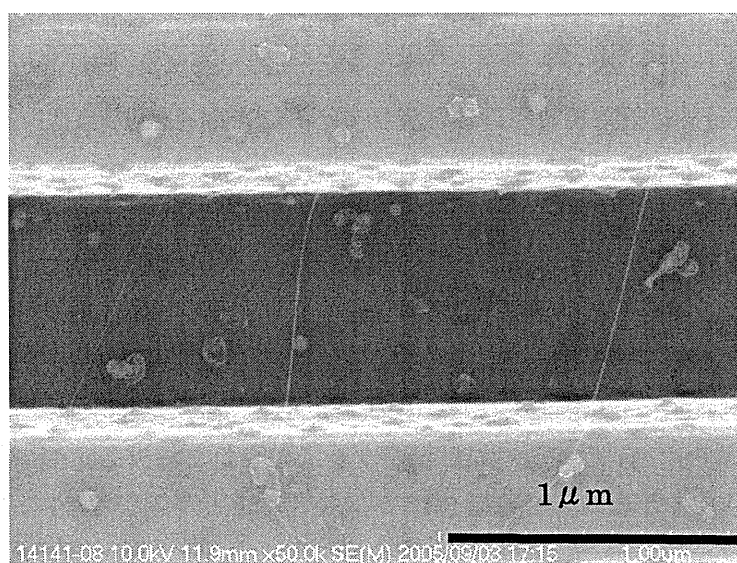


図 2.1 架橋 CNT が成長した Si 基板を上から見た SEM 像

Si 基板のライン状の部分に蒸着した Fe 触媒から架橋 CNT が比較的直線的に成長しているのが確認できる。また、上図は Si 基板を上から見た SEM 画像である。次に成長させた基板を横から見た SEM 画像を図 2.2 に示す。

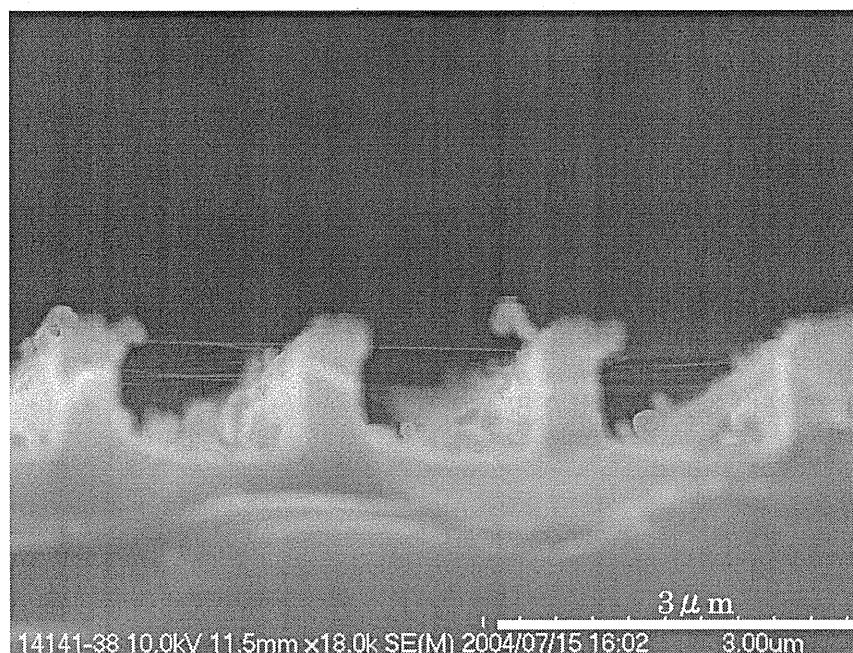


図 2.2 架橋 CNT が成長した Si 基板を横から見た SEM 像

これにより、CNT が架橋しているのがより確認できる。

次に CNT を成長させた Si 基板のラマンスペクトルを示す。

これをみると、 $1,570\text{ cm}^{-1}$  付近に現れているグラファイトの存在を示す G-バンドに対して  $1,330\text{ cm}^{-1}$  付近に現れている構造の欠陥の度合いを示す D-バンドが比較的小さいことから欠陥のあまりない、純度の良い架橋 CNT であることが確認できた。また、 $200\text{ cm}^{-1}$  付近において、SWNT に特徴的なピークであるブリージングモードが現れていたため、この基板上には SWNT が存在していることが確認できた。

なお、以下の章からの実験においては、この章で作製した基板と同じ条件の基板を使用した。

以上の結果から Fe 触媒を用い、ライン状に凹凸パターン化された基板上に Fe 触媒を蒸着させ熱 CVD 装置を使用することにより架橋 CNT が成長することが確認できた。

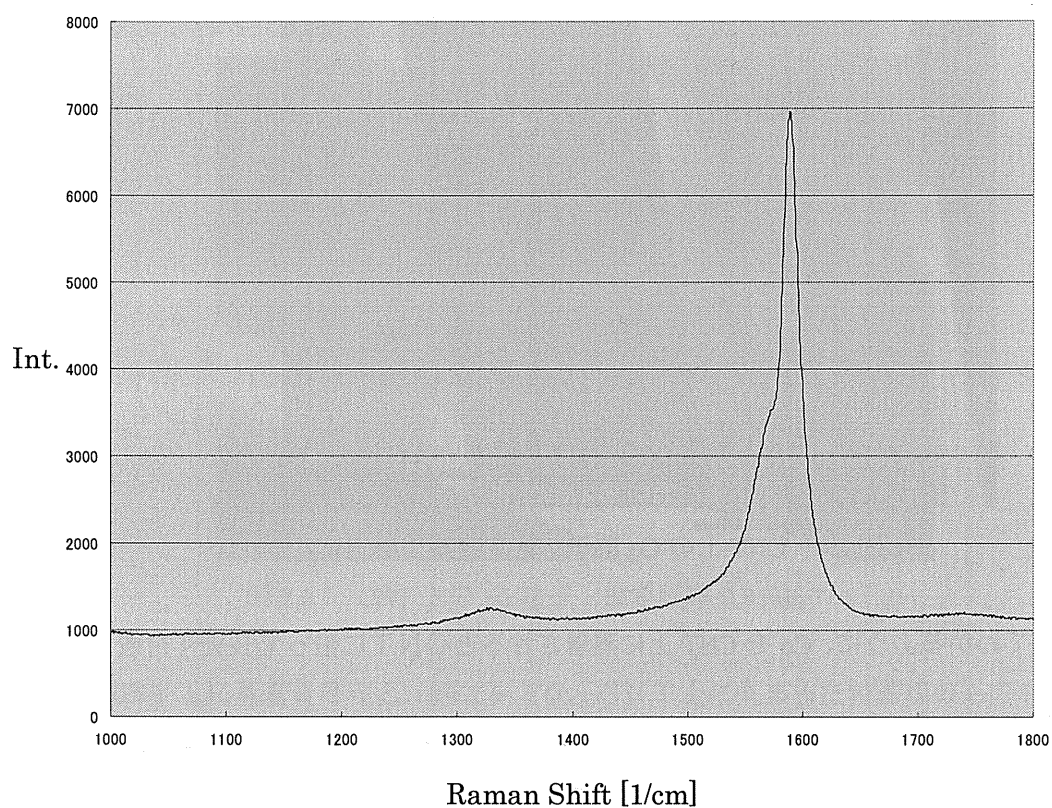


図 2.3 架橋 CNT のラマンスペクトル

## 2.2 真空蒸着法を用いた CNT 上からの CNT 成長

### 2.2.1 CNT 上への金属微粒子の固定

#### (a) 実験条件

鉄を蒸着させた基板に、

- ・メタン( $\text{CH}_4$ ) : 1000 sccm
- ・水素( $\text{H}_2$ ) : 500 sccm
- ・アルゴン( $\text{Ar}$ ) : 500 sccm

を、 $\text{H}_2$  と  $\text{CH}_4$  は反応時間中に、 $\text{Ar}$  は反応前後の温度上昇、下降中にそれぞれ流した。反応温度は  $900^\circ\text{C}$ 、反応時間は 10 分とした。

上の条件を用いて成長させた CNT 上に、真空蒸着法を用いて Co、Fe、Ni を蒸着させた。

#### (b) 実験結果

以下に CNT 上に蒸着させた Co 粒子の SEM 像を示す。

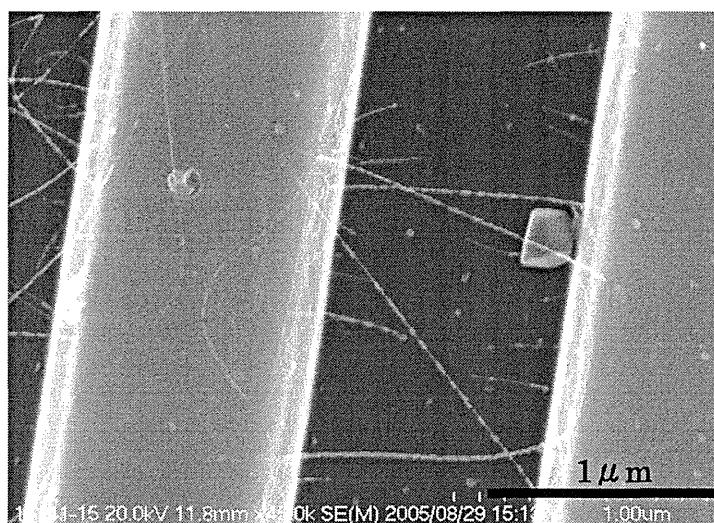


図 2.4 CNT 上の Co 粒子 推定膜厚 1.45 nm

図 2.4 を見てわかるように、Co を CNT 上に蒸着させると CNT に沿って長細く付着している。

次に CNT 上に蒸着させた Fe 粒子の SEM 像を示す。

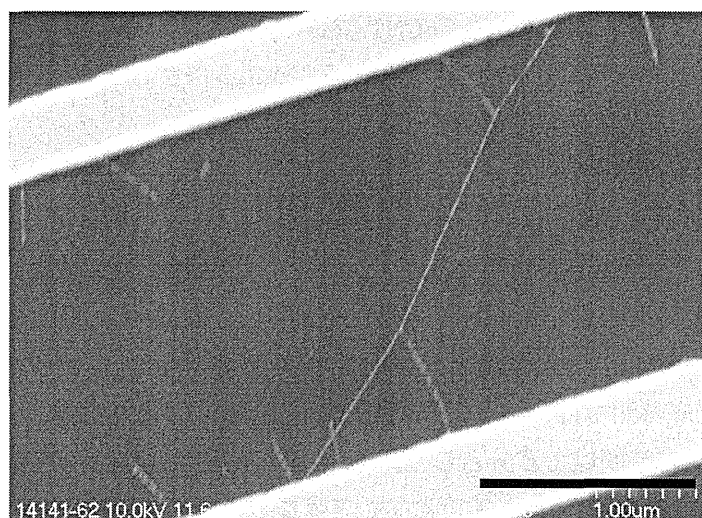


図 2.5 CNT 上の Fe 粒子 推定膜厚 0.70nm

図 2.5 から Fe を蒸着させると、CNT 上に丸まった粒子状ではなく、CNT に沿って長細く付着している。

最後に、CNT 上に蒸着させた Ni 粒子の SEM 像を示す。

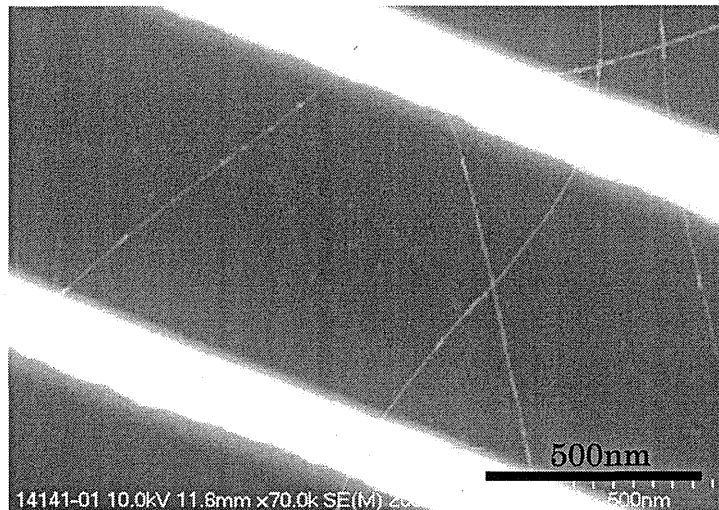


図 2.6 CNT 上の Ni 粒子 推定膜厚 0.95nm

Ni を CNT 上に蒸着させると、図 2.6 より、CNT 上に丸まった粒子状のものもあれば、CNT に沿って付着しているものがあることが分かる。

#### (c) 考察

図 2.4～2.6 を見てわかるように、CNT 上に金属を蒸着させると金属微粒子や金属細線が形成されることが確認できた。そして金属の性質によって CNT への付着の仕方が違うことがわかった。

また、多層なおチューブ上にも金属微粒子を蒸着させ単層との違いを検討してみたところ、微粒子の大きさ、形、つき方などあまり変化はなかった。これにより、金属微粒子のつき方の違いは多層においても単層においても変わりはなく、やはり金属の性質によってのみで決まることが確認できた。

最後に金属の膜厚の量の違いにより金属微粒子のつき方、形状、大きさに変化があるかどうか検討をしたところ、金属の蒸着量が多ければ多いほど、CNT 上に堆積される金属の量が増え、大きな粒子を形成することがわかった。

### 2.2.2 CNT 上からの CNT 成長

本節では CNT の接木のプロセスと、SEM を用いた観察について述べる。

#### (a) 実験条件

鉄を蒸着させた基板に、

- ・メタン( $\text{CH}_4$ ) : 1000 sccm



- ・水素( $H_2$ ) : 500 sccm
- ・アルゴン(Ar) : 500 sccm

を、 $H_2$ と $CH_4$ は反応時間中に、Arは反応前後の温度上昇、下降中にそれぞれ流した。反応温度は $900^{\circ}C$ 、反応時間は10分とした。

上の条件でCNTを成長させたSi基板に真空蒸着法を用いて、Co、NiをCNT上に蒸着させ、その金属微粒子を触媒として用いて、CVDD装置でCNT上にCNTが成長するかを実験した。Co、Niを用いた理由としては、低温での成長がみられたからである。

なおこのときのCVD装置の条件は

- ・メタン( $CH_4$ ) : 1000 sccm
- ・水素( $H_2$ ) : 500 sccm
- ・アルゴン(Ar) : 500 sccm

を $H_2$ と $CH_4$ は反応時間中に、Arは反応前後の温度上昇、下降中にそれぞれ流し、反応時間を10分、反応温度は $700^{\circ}C$  (Ni)、 $800^{\circ}C$  (Co)とした。

## (b) 実験結果

### (1) 反応温度 $800^{\circ}C$ Co 触媒

以下にCoを推定膜厚1.45 nmで蒸着させ、上の条件でCVD装置を用いて成長させたSEM像を以下に載せた。なお、反応温度は $800^{\circ}C$ である。

図2.7を見ると、Co微粒子が蒸着しているCNTと蒸着していないCNTが混在していることがわかる。これにより、最初に成長させた架橋CNTか、Co触媒を蒸着させた後に成長したCNTかどうかはわかる。さらに、上図の丸で囲っている部分を見てみると、架橋CNTを見てみると架橋CNT上に蒸着したCo触媒からCNTが成長していることが確認できる。以下のSEM画像も同じ基板を観察したSEM画像であるが、上図同様にCNT上にある触媒からCNTが成長していることが確認できた。

しかし、SEM像だけではやはり見づらいので、より解明をするために2.4章でTEM解析を行った。

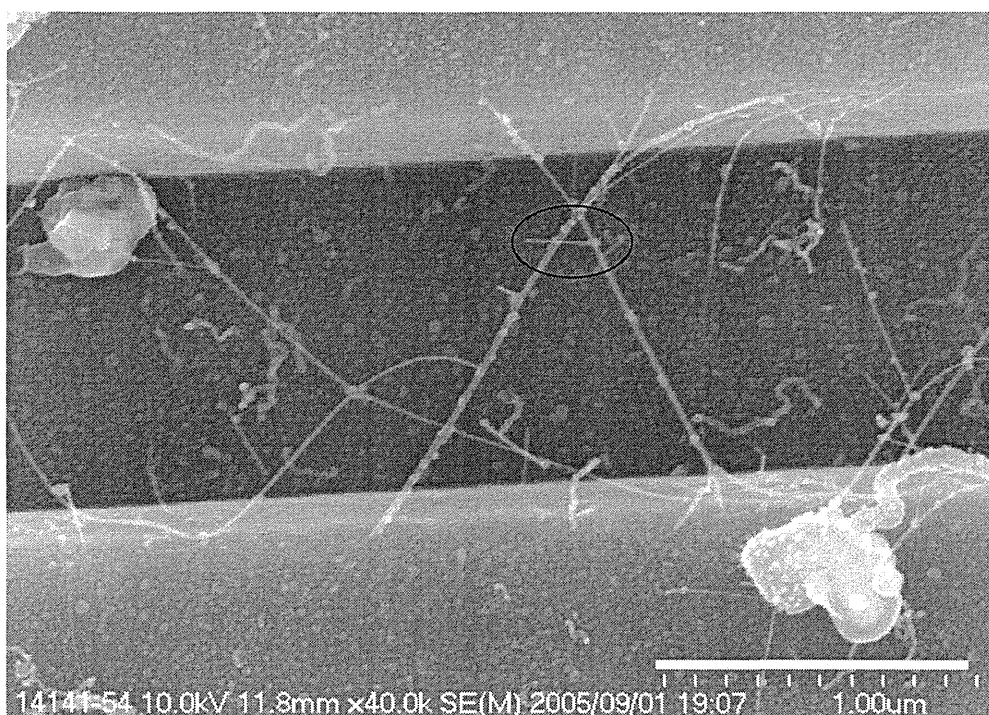


図 2.7 反応温度 800℃ Co 触媒 再成長 800℃

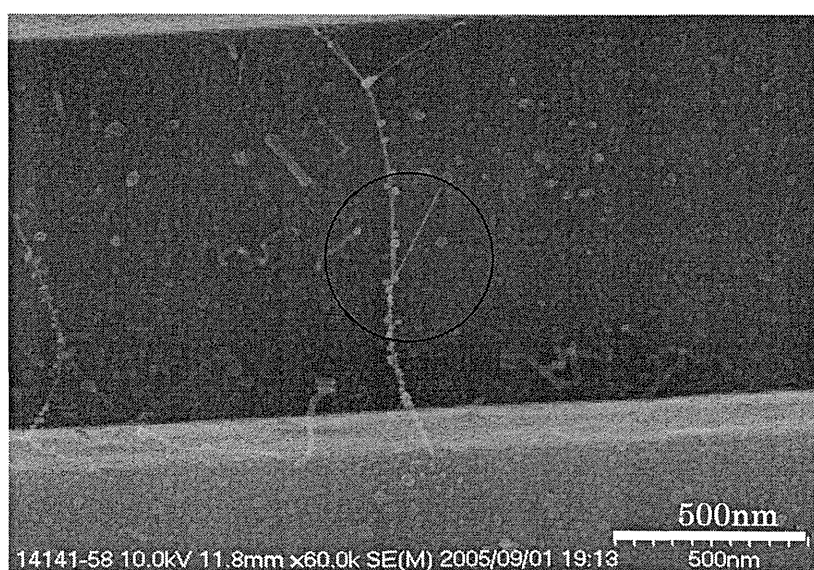


図 2.8 反応温度 800℃ Co 触媒 再成長 800℃

(2)反応温度 700℃ Ni 触媒

以下に Ni を推定膜厚 1.15 nm で蒸着させ、上の条件で CVD 装置を用いて成長させた SEM 像を以下に載せた。なお、反応温度は 700℃である。

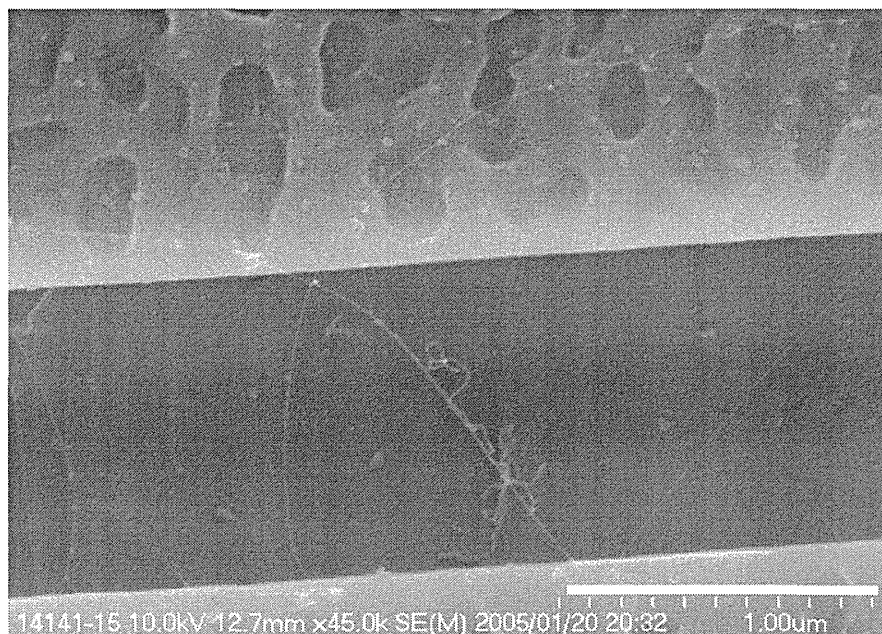


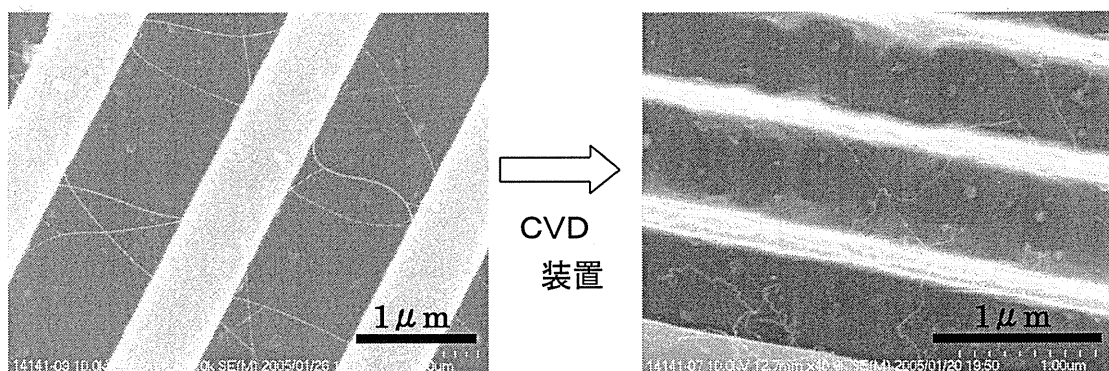
図 2.9 反応温度 700℃ Ni 触媒 再成長 800℃

図 2.9 を見ると、架橋したナノチューブの上からナノチューブが成長しているように見えます。しかしこのようにナノチューブ上からナノチューブが成長しているものはほとんど見られず、Fe 触媒から成長したナノチューブと Ni 触媒から成長したナノチューブが混合しているだけのところが非常に多かった。

#### (c) 考察

反応温度 800℃、Co 触媒は図 2.7 を見てみるとわかるように、Co 微粒子が蒸着している CNT と蒸着していない CNT が混在していることが確認できた。さらに、架橋 CNT を見てみると架橋 CNT 上に蒸着した Co 触媒から CNT が成長していることが確認できた。この理由として考えられるのは、CVD 装置で反応温度を 800℃まで上げても、もともと基板に成長していた CNT の純度が良いものであれば、燃えて切れてしまわずに残っているということ、そしてもう一つ理由としてあげられるものは、CNT 上に蒸着した Co 微粒子が基板に付着している触媒粒子よりも小さく、CNT を成長させる触媒としては非常に有用で成長しやすかったのではないかと考えられる。しかし、やはり架橋 CNT 上では非常に不安定であるので CNT 上から成長した CNT は非常に短いものになってしまった。これを克服すれば CNT の接ぎ木として配線やバイオの分野に応用ができると考えられる。

反応温度 700℃、Ni 触媒のときは図 2.9 を見てもわかるようにナノチューブ上にナノチューブが成長しているものが見られることができました。以下に CNT を成長させた Si 基板に Ni を蒸着させた図とその後、反応温度 700℃で成長させた図を示す。



(a)CNT 上に蒸着したNi 微粒子

(b)反応温度 700℃で再成長させた図

図 2.10 CNT を成長させた基板にNi を蒸着させた図とその後、反応温度 700℃で成長させた図の比較

二つの図を見てみると(a)は直線的なナノチューブのみが成長しており、その上にNi 微粒子が蒸着しているのがわかります。一方(b)の図を見てみると、直線的なナノチューブの他にNi 触媒、反応温度 700℃、で成長させたときにできる少しちぢれたナノチューブが存在しており、Fe 触媒から成長したナノチューブとNi 触媒から成長したナノチューブが混合していることがわかる。しかし混合しているものが多く、CNT 上から CNT が成長しているものは非常に少なかった。この理由として考えられるのは、架橋 CNT 上に付着している Ni 微粒子がCNT を成長させるのに、形状などが適してなかったためではないかと考えられる。

### 2.3 TEM による CNT の成長機構の解明

本節では、CNT からの CNT 成長の詳細を TEM により観察した結果を述べる。

#### 2.3.1 試料作製

透過型電子顕微鏡(TEM)による CNT の観察を行った。試料の作製方法は CNT が成長している Si 基板を剃刀等で砕いて、約  $1\text{ mm}^2$  の大きさくらいの大きさまで割り、その砕いた基板をマイクログリッドに立てて載せて試料を作る方法である。これにより基板の断面を見ることができ、架橋した CNT が見ることができる。

以下に試料のイメージ図を載せる。

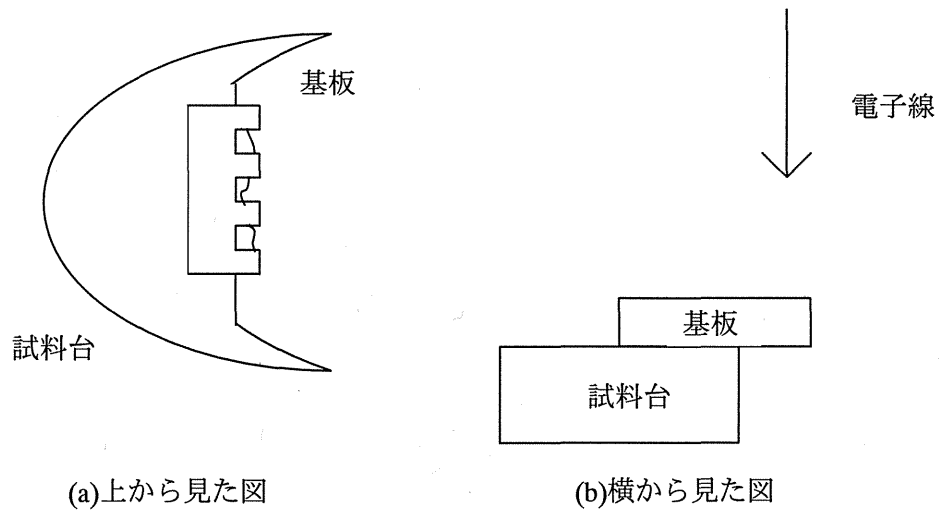


図 2.11 基板を砕く方法のイメージ図

### 2.3.2 実験結果

以下に Co を推定膜厚 1.45 nm で蒸着させ、上の条件で CVD 装置を用いて成長させた TEM 像を以下に示す。

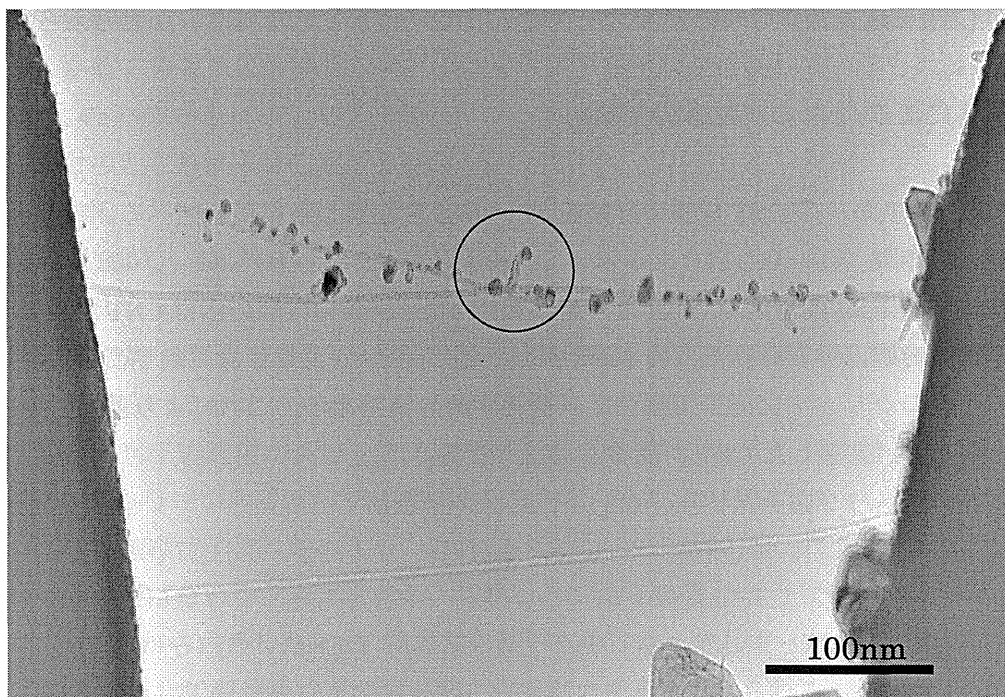


図 2.12 TEM 画像

上図を見てみると、上下で 2 本の架橋 CNT が存在していることが確認できる。上の架橋



CNT は金属微粒子が付着しており、一回目に成長した CNT であると考えられる。次に下の架橋 CNT を見てみると、金属微粒子は全く付着しておらず 2 回目に成長した CNT であることがわかる。また、金属が付着した CNT 上からその金属を触媒として用いた CNT が成長していることも確認できた。

以下に上図の丸で囲った部分の拡大図を示す。

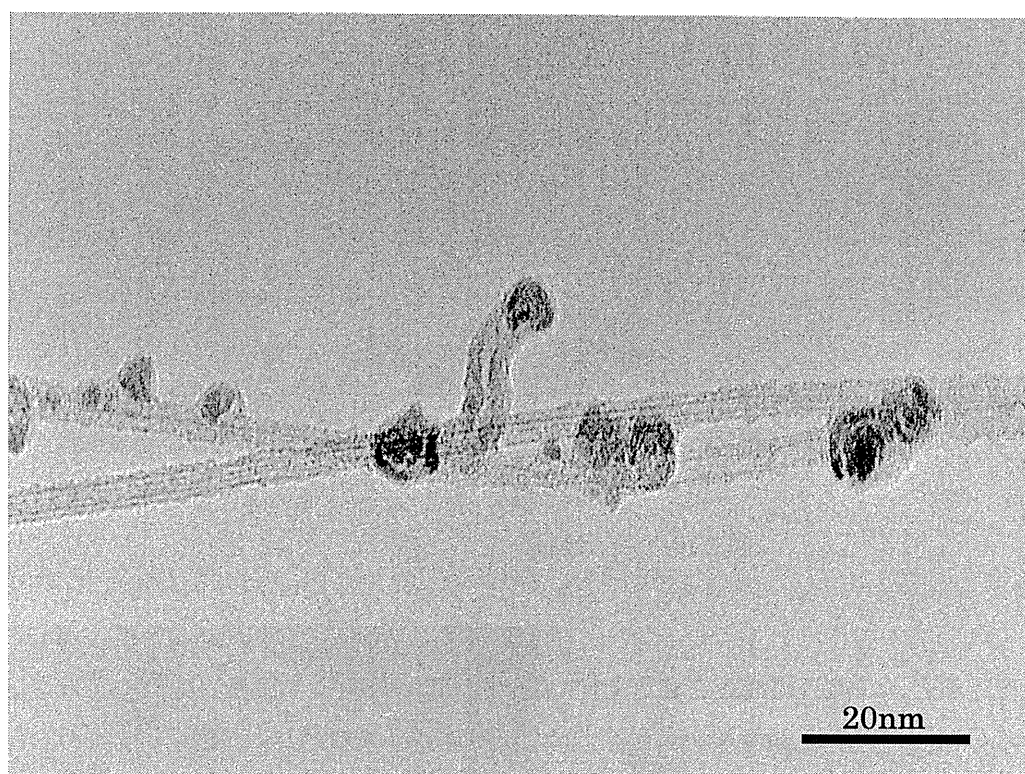


図 2.13 TEM 像

上図の CNT 上から CNT が成長している部分をよく見てみると、触媒が CNT の先端に付着していることが確認できる。これは成長する際に触媒を持ち上げていることを示している。これにより、CNT に蒸着された金属微粒子と CNT との付着力は弱いことがわかった。

次も同じ基板の違う架橋 CNT を観察した TEM 画像である。

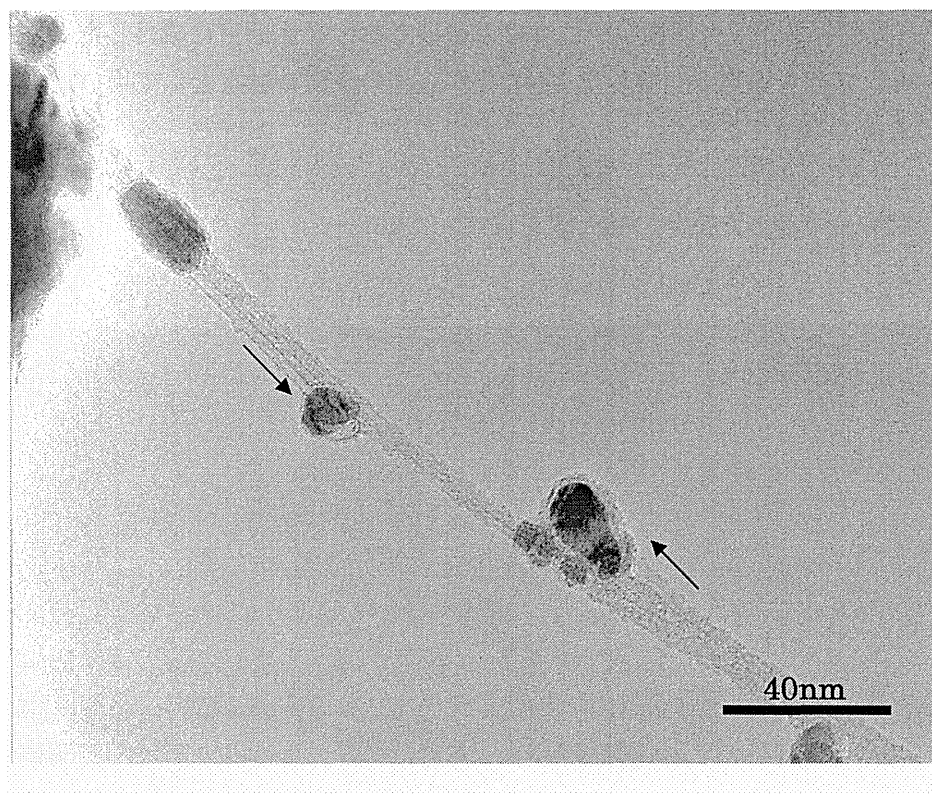


図 2.14 TEM像

上図を見ると、二度目に成長させた CNT が架橋 CNT に沿って成長していることが確認できる。CNT がバンドルを組んでしまうと、成長の際に触媒を引きずっていることがわかる。これから、バンドルの力の方が、触媒と CNT の付着力よりも強いことがわかった。

次もまた同じ基板の違う架橋 CNT を観察した TEM 画像である。

上図は架橋した CNT の一部である。この図をみると、触媒を持ち上げて成長している CNT と、もともとあった架橋 CNT に沿って成長している CNT とがあることが確認できる。触媒を持ち上げながら成長している CNT を見てみると、成長の付け根が架橋 CNT ということもあり、非常に不安定であると考えられるので、短い CNT が成長している。一方架橋 CNT とバンドルを組んで成長する方は長く成長することが図を見てわかった。これは付け根だけではなく CNT 全体が架橋 CNT と付着しているので、安定しているからだと考えられる。また、架橋 CNT に沿ってバンドルを組んでいる CNT を見るととてもみかであることが図を見てわかった。架橋 CNT の他の TEM 画像でもバンドルを形成している CNT を見てみると SWNT であることが確認できた。このことから SWNT はバンドルを形成しやすいというこ

とがわかる

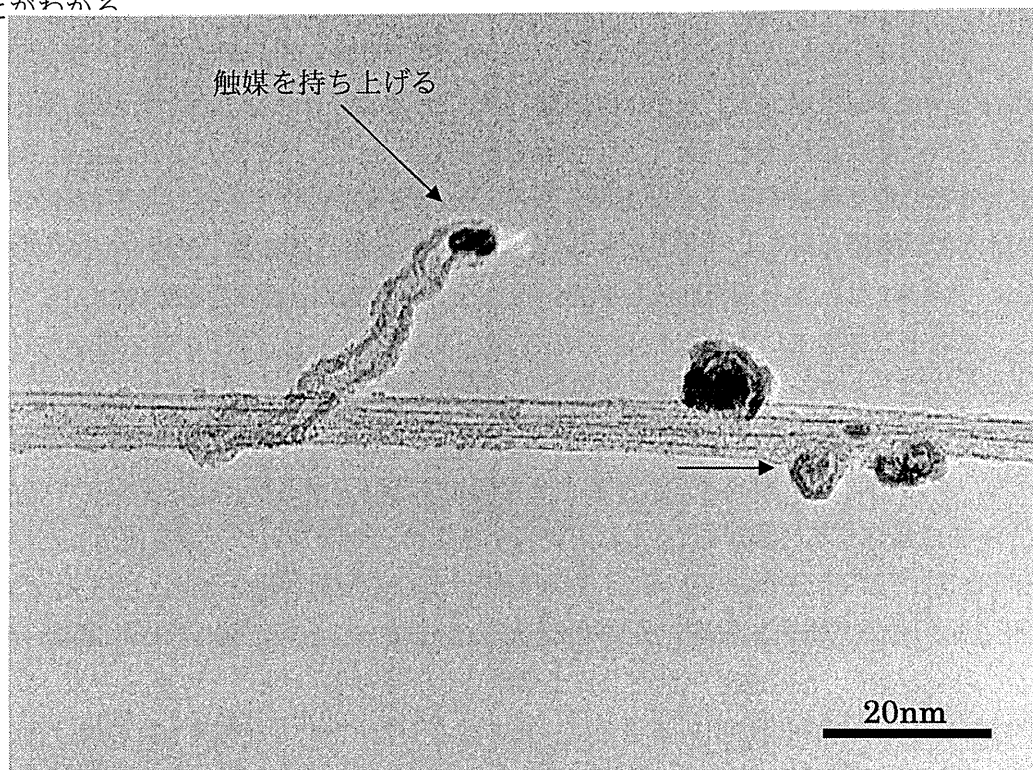


図 2.15 TEM 像

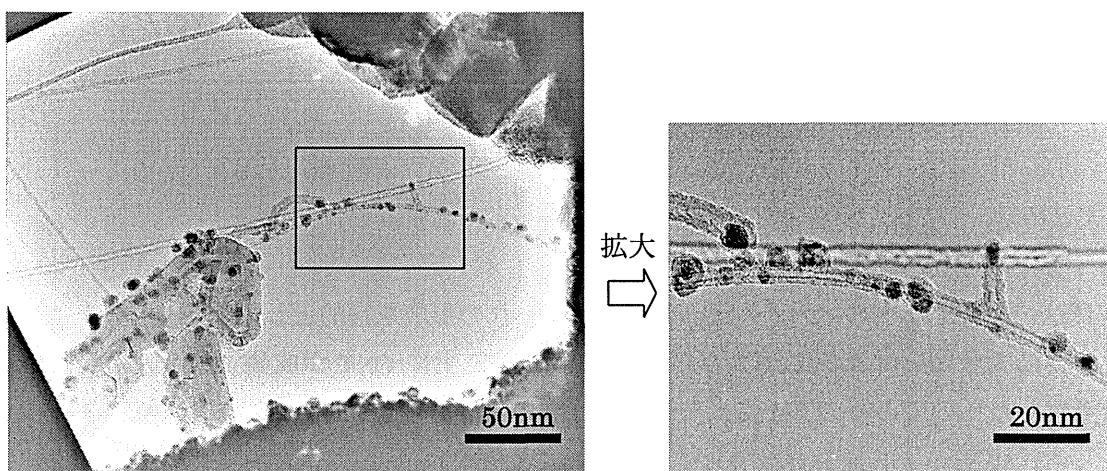


図 2.16 TEM 像

上図をみると、金属微粒子を付着している CNT と付着していない CNT が存在していることがやはり確認できた。また、拡大図を見てみると、触媒を垂直に持ち上げながら成長している CNT も確認することができた。



### 2.3.3 考察

架橋 CNT 上から成長した CNT を TEM で観察することにより様々なことがわかった。CNT に蒸着された金属微粒子と CNT との付着力は弱いこと、CNT がバンドルを組んでしまうと、成長の際に触媒を引きずっていること、触媒を持ち上げて成長している CNT は成長の付け根が架橋 CNT ということもあり、非常に不安定であるので、短い CNT が成長すること、SWNT はバンドルを形成しやすいということなどが TEM を見て確認できた。

しかし、このようにして作製した CNT の接ぎ木を実用化させるには様々な困難がある。

例えばカーボンナノチューブメッシュを作製するためには、まず CNT 成長を方向制御させる必要がある。これにより、今回よく見られたバンドルの形成を防ぐことも可能であると思われる。次に CNT 上に触媒を配列制御させて固定する必要がある。また、すべての触媒から CNT を成長させる必要がある。これを克服するために今回フェリチンを使用したか、結論を出すまでには不十分であった。これにおいては更なる検討が必要である。そして架橋 CNT 上ということもあり不安定で長い CNT が成長しないことも克服しなければならない。

また、FET などの配線利用に用いる場合は、まず成長した CNT と架橋 CNT の付け根の部分がどのように接続しているのかを確認しなければならない。もし C-C 同士が化学結合をしている場合は配線応用に使えるが、アモルファスカーボンと付着している場合は電流が流れない可能性がある。そして、必要としない CNT 上の金属微粒子も取り除く必要がある。

このように応用に向けてはさまざまな課題が出てくるので今後より深い検討が必要とされるところである。

### 2.4 まとめ

本章は、3 次元カーボンナノチューブネットワークの形成を目的として架橋 CNT 上に 2 通りの方法で金属を付着させ、CVD 成長を試み、CNT 上に CNT が成長するかの検討について考察したものである。TEM による観察も行うことにより CNT の成長機構の解明を図った。

本実験の結果を簡単にまとめ、以下にその成果をまとめる。

- ・CNT 上に蒸着させた金属微粒子は、金属の性質によって CNT への付着の仕方が違うことがわかった。また膜厚の違いにより CNT 上につく密度、形状、大きさ等が違うことがわかった。

・架橋 CNT 上に真空蒸着法により付着させた金属微粒子を触媒として用い、もう一度 CVD 装置を使い架橋 CNT 上に CNT を成長させることに成功した。これにより、CNT の接ぎ木が可能となった。

・架橋 CNT 上から CNT を成長させた Si 基板を TEM による観察を行うことにより、様々な事がわかった。

- ・ CNT に蒸着された金属微粒子と CNT との付着力は弱い。
- ・ CNT がバンドルを組んでしまうと、成長の際に触媒を引きずる。
- ・ 触媒を持ち上げて成長している CNT は成長の付け根が架橋 CNT ということもあり非常に不安定であるので短い CNT が成長する。
- ・ SWNT はバンドルを形成しやすい。

以上、CNT 上に金属微粒子を形成し、再成長を行うことにより、さまざまな CNT ネットワークが形成可能なこと、この手法は成長過程の観察に極めて有望であること、こうして形成したネットワークは、生体分子の固定場として利用可能なこと、等を見出した。

### 第3章 カーボンナノチューブへの DNA 固定

本章では、CNT への DNA 固定を述べる。その準備として、ポーラスシリカを用いた高密度 CNT ネットワーク形成を最初に示し、生体分子の代表として DNA の固定と蛍光観察を記述する。ここで用いている化学気相成長は、基本的には前節と同じ方法であるが、触媒担持物質としてポーラスシリカを用いている。

#### 3.1 CNTシート作成

この実験ではシリコン基板上に高密度、高純度な CNT を成長させ、CNT シートを作成することを目標にした。触媒担持物質にポーラスシリカを用いた。

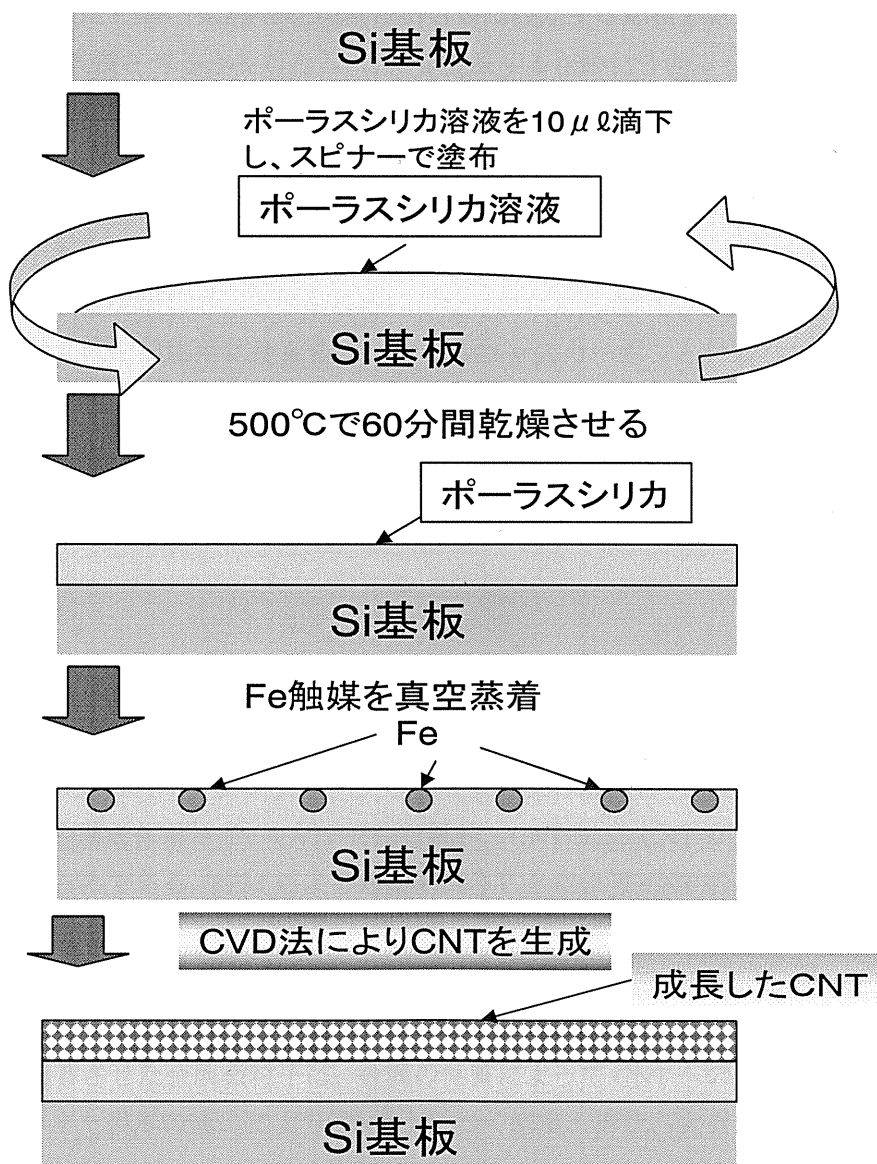


図 3.1 CNT シートの実験手順

### 3.1.1 実験手順

- #Si 基板を 5 分間ソニケーションする。
- #ポーラスシリカ溶液を 10 $\mu$ l 滴下。
- #スピナーで溶液をスピンコーティングする。
- #酸化炉を使用して、500℃1 時間で乾燥させる。
- #真空蒸着法により Fe 触媒を蒸着させる。
- #CVD 法により CNT を成長させる。
- #SEM、ラマンにより観察。

今回使用したポーラスシリカ溶液の組成は以下の通り。

表 3.1 ポーラスシリカ溶液の組成

成分	含有量	CAS No.
ポリシロキサン	< 20%	—
イソプロピルアルコール	< 30%	67-63-0
酢酸n-ブチル	< 20%	123-86-4
酸	< 5%	
水	< 15%	
その他	< 10%	

### 3.1.2 ポーラスシリカ溶液の濃度変化

用いるポーラスシリカ溶液をエタノールで濃度を変化させ、CNT を成長させた。ポーラスシリカ形成後表面の観察結果と合わせて以下に示す。

ここでは表面に濃度を変化させた溶液でポーラスシリカを形成し、表面状態を SPM、CNT 成長を SEM で観察した。

～実験条件～

- ・ポーラスシリカのための溶液
- ・ポーラスシリカ：エタノール=1：10、1：50 の溶液

これらの溶液を使用して実験を行った。

ポーラスシリカ形成条件・・・スピナー5000 rpm、500℃1 時間で成膜

CNT の成長条件は以下の通り

- ・成長温度 900℃
- ・成長時間 10 min
- ・水素流量 500 sccm
- ・メタン流量 1000 sccm
- ・温度上昇下降中アルゴン 1000 sccm

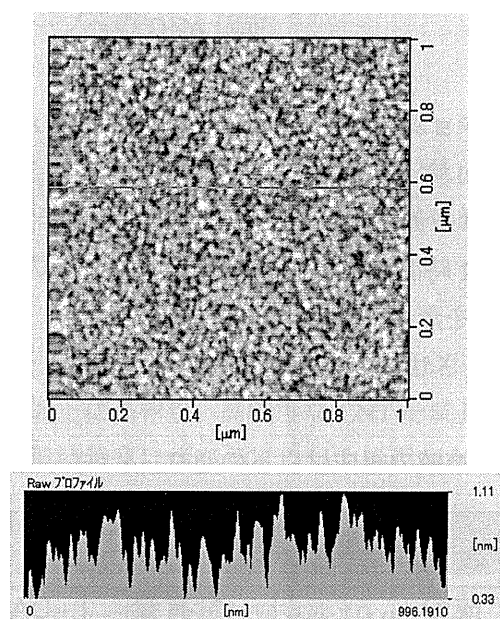


図 3.2 Si 基板表面

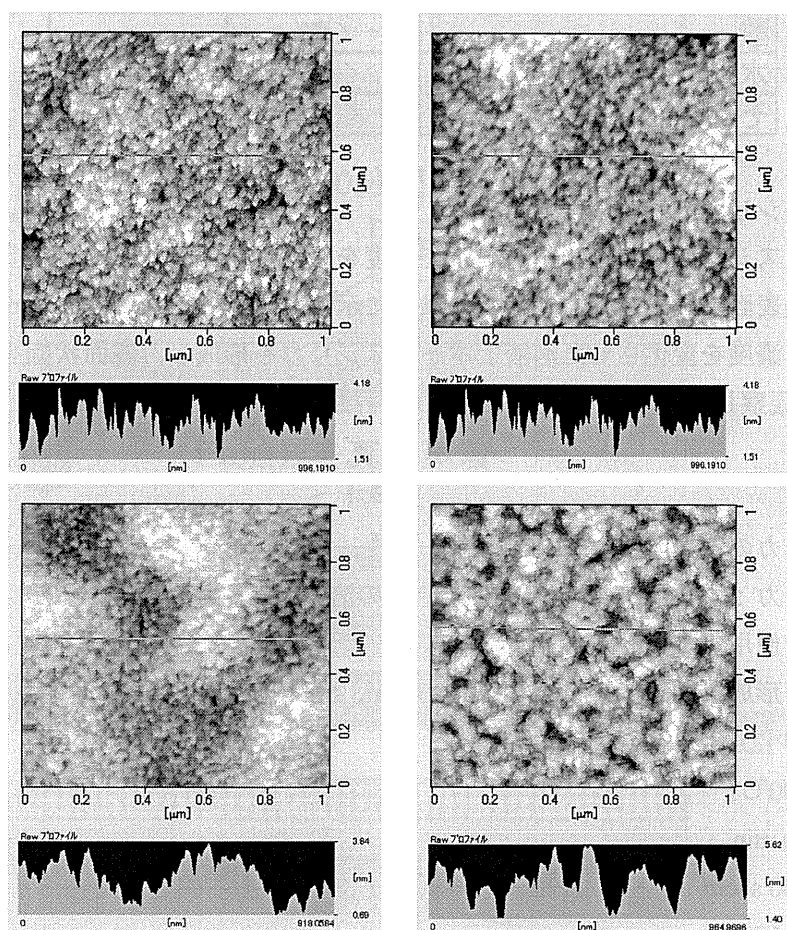


図 3.3 ポーラスシリカ形成後の表面の AFM 観察

図 3.2 は Si 基板表面を観察したものである。非常に平らな表面になっていることが分かる。図 3.3 はポーラスシリカ溶液をエタノールによって薄めて、ポーラスシリカを形成したときの基板表面である。左上がポーラスシリカ溶液のみ、右上がポーラスシリカ溶液：純水 1：1、左下が 1：10、右下が 1：50 のものである。

Si 表面のみの画像と比べるとポーラスシリカがそれぞれの基板で形成されていることが確認できる。濃度が濃いときにはポーラスシリカが厚く堆積している。濃度を薄めていくと隙間のようなものができていくことが観察できる。

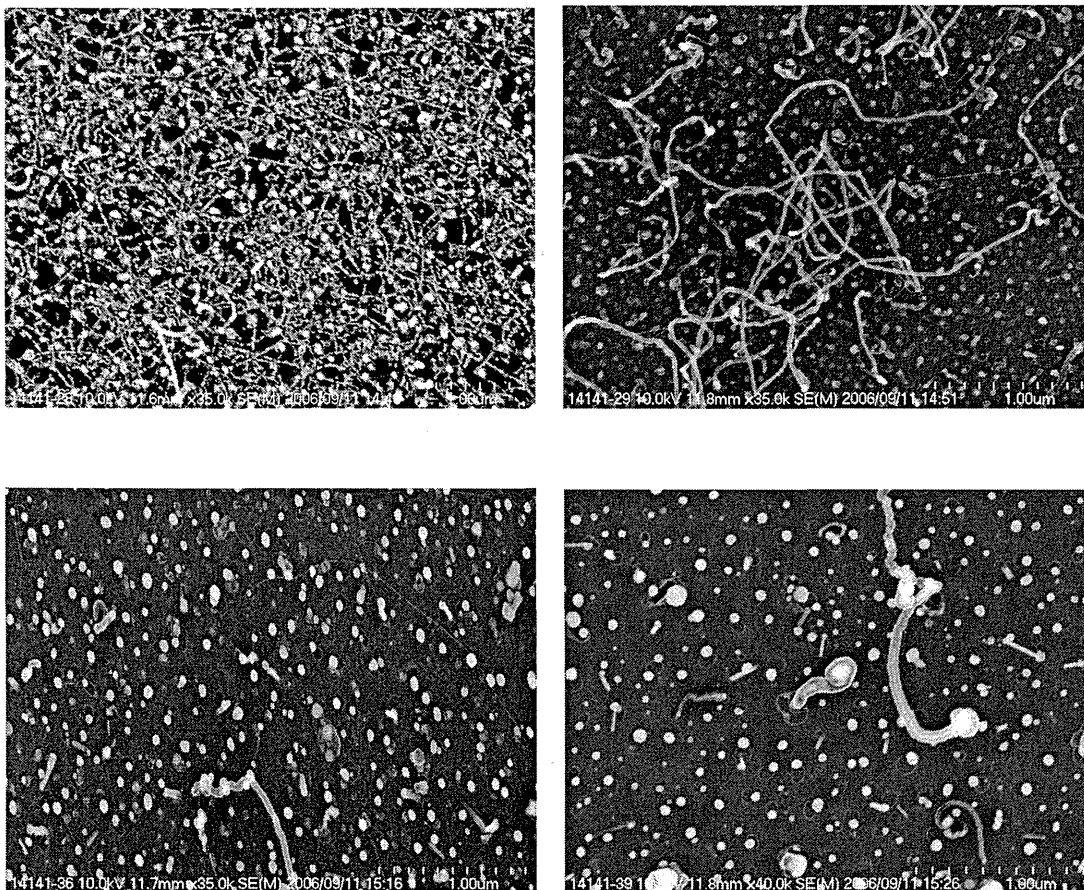


図 3.4 生成した CNT の SEM 画像

- (a)ポーラスシリカ溶液のみ[左上]、(b)ポーラスシリカ：エタノール=1：10[右上]  
(c)ポーラスシリカ：エタノール=1：50[左下]、(d)ポーラスシリカ無し[右下]

SEM 画像からポーラスシリカのみで成長させた CNT は非常に高密度であることが分かる。濃度を薄めていくと CNT の成長量が少なくなり密度が落ちている。1：50 の場合はポーラスシリカを用いずに成長した場合に近いものとなった。

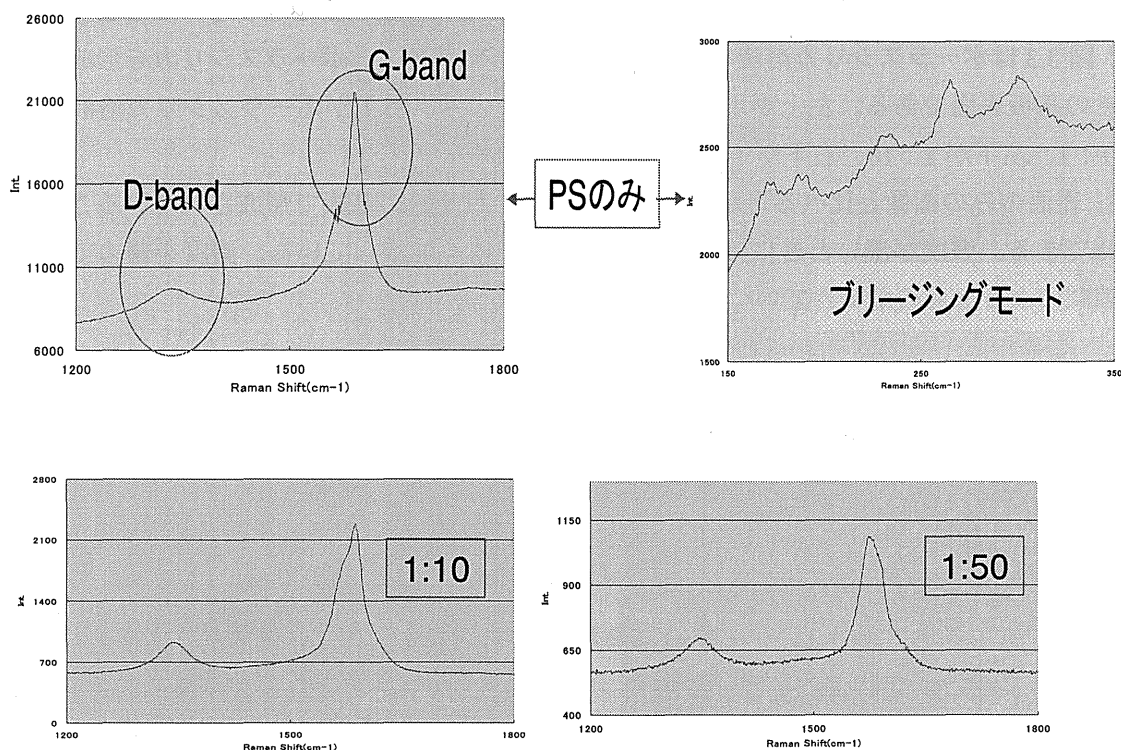


図 3.5 生成した CNT のラマンスペクトル

ラマンスペクトルからポーラスシリカのみで成長させた CNT が高純度になっていることが分かる。濃度を薄めていくと D バンドが大きくなっていくことから、多層ナノチューブが混じるようになり、純度も落ちる。しかし濃度を薄めた場合もそれぞれ単層ナノチューブも少し成長していることが観察できた。

これら原因としては濃度を薄めることで触媒を担持する孔が少なくなり、担持しきれない触媒粒子が出来てしまう、もしくは濃度を薄めると形成される孔の系が大きくなり触媒を担持しきれなくなるのからと考えられる。

### 3.1.3 スピナーの回転数の変化

濃度変化の実験結果より、高密度な CNT を成長させるには溶液の濃度は薄めない方がよいことが分かる。そこで次にポーラスシリカ溶液を基板に塗布する際のスピナーの回転数を変化させて CNT を成長させた。

実験方法□でポーラスシリカをスピンコーティングする際の回転数を 2000~6000 rpm に変化させて実験を行った。CNT 成長結果を以下に示す。

～実験条件～

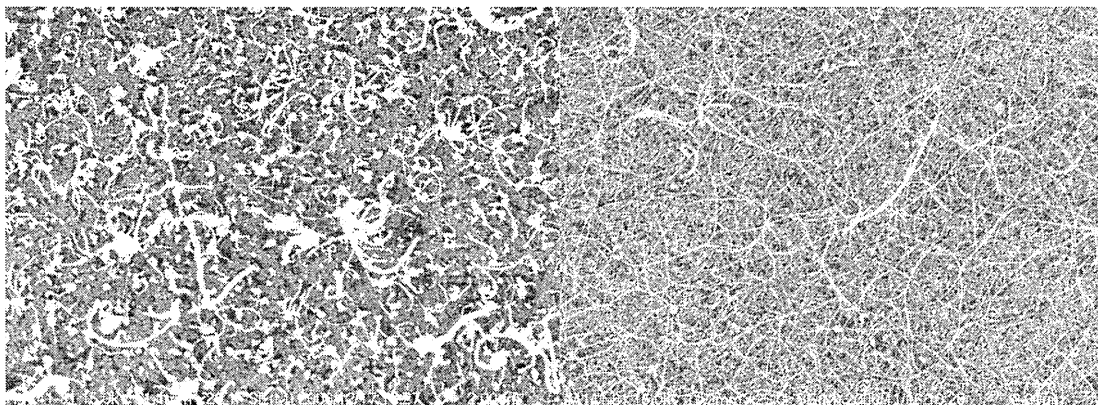
- ・ 成長温度 900℃
- ・ 成長時間 10 min



- ・ 水素流量 500 sccm
- ・ メタン流量 1000 sccm
- ・ 温度上昇下降中アルゴン 1000 sccm
- ・ Fe 推定膜厚 0,97 nm

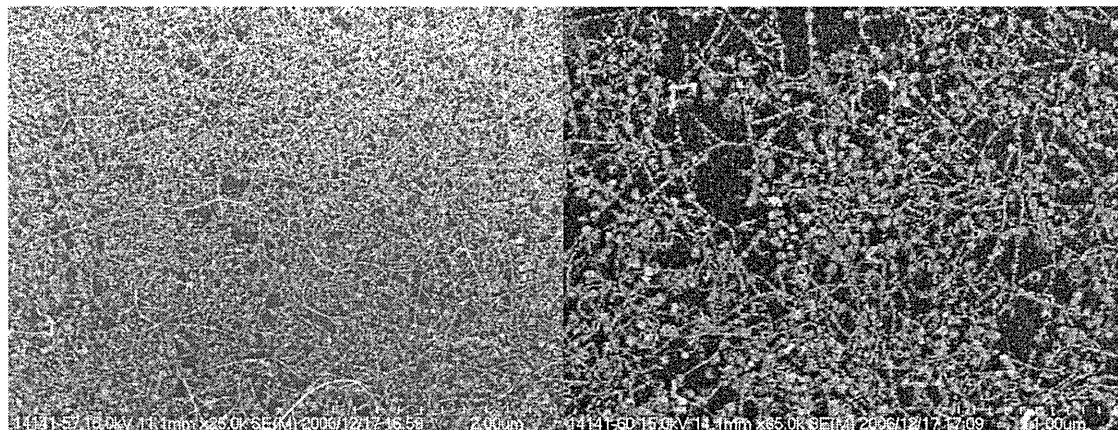
(a)2000 rpm

(b)3000 rpm



(c)4000 rpm

(d)5000 rpm



(e)6000 rpm

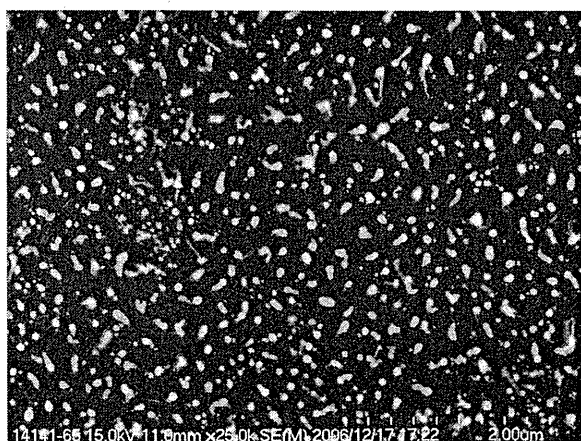


図 3.6 生成した CNT の SEM 像



以上の結果からスピナーの回転数が 3000~5000 rpm のとき高密度で高純度な CNT が成長することが分かった。中でも 3000 rpm のとき最も高密度、高純度な CNT が成長している。

#### 3.1.4 膜厚変化

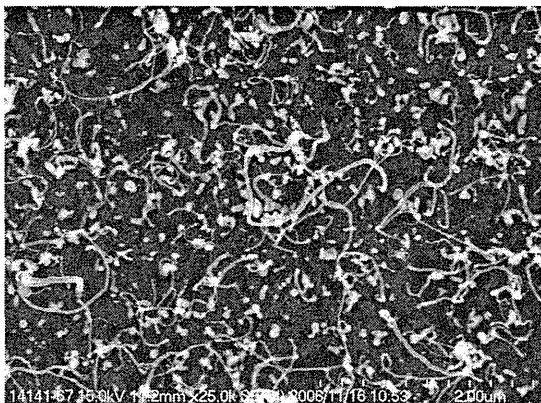
続いて膜厚を変化させ、CNT の成長の様子を観察した。

実験方法□で Fe を蒸着させる量を変化させることで、Fe の推定膜厚を変化させ CNT を成長させた。その結果を以下に示す。

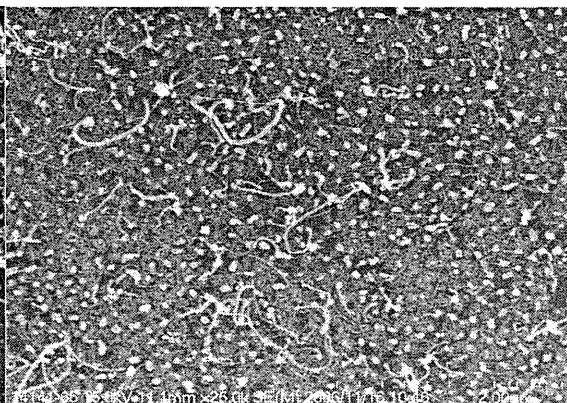
～実験条件～

- ・ 成長温度 900℃
- ・ 成長時間 10 min
- ・ 水素流量 500 sccm
- ・ メタン流量 1000 sccm
- ・ 温度上昇下降中アルゴン 1000 sccm
- ・ Fe 推定膜厚 0.76~1.62 nm

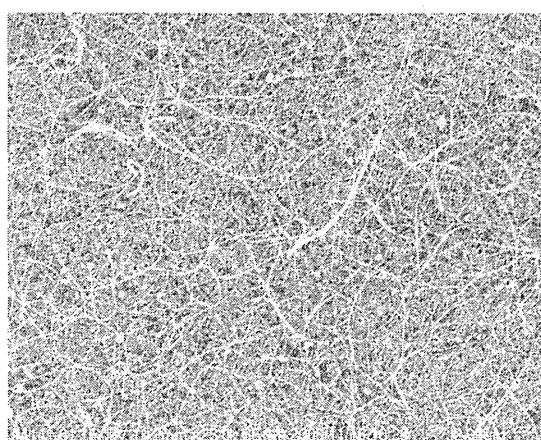
(a) Fe 推定膜厚 0.76 nm



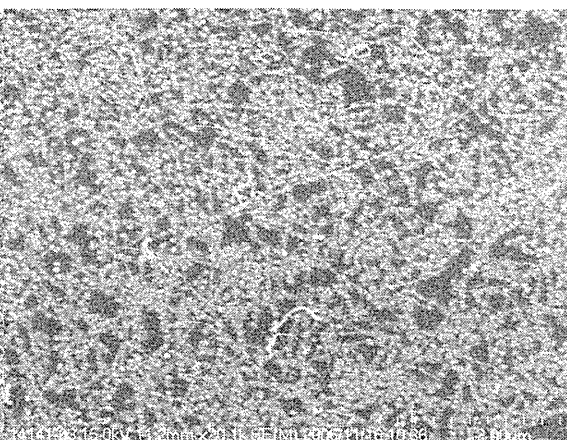
(b) Fe 推定膜厚 0.86 nm



(c) Fe 推定膜厚 0.97 nm



(d) Fe 推定膜厚 1.08 nm



(e) Fe 推定膜厚 1.62 nm

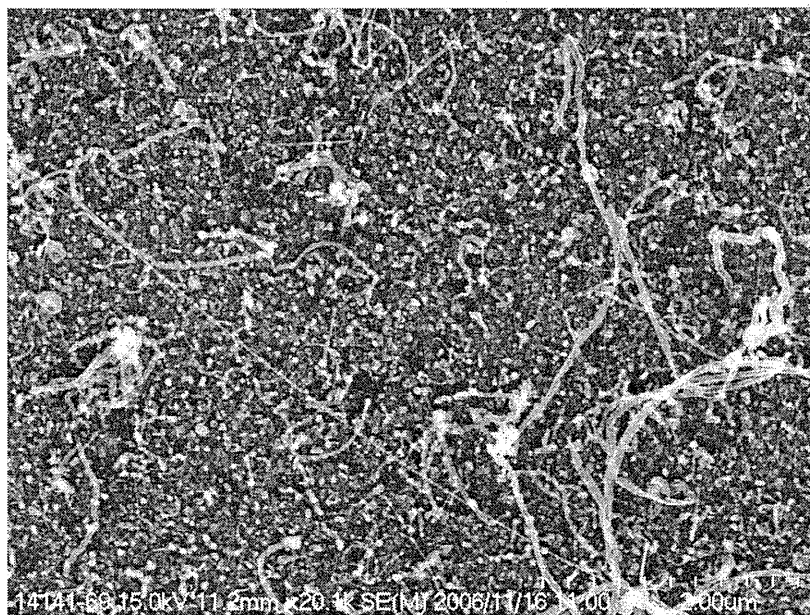


図 3.7 Fe 膜厚を変化させたときに生成した CNT の SEM 像

膜厚変化については 0.97 nm、1.08 nm 以外では密度、純度も低いものとなった。膜厚変化については、結果が安定せず CNT の成長との関係性があまり見出せなかった。原因としては蒸着用の金属ワイヤの長さを測定するときの誤差などが考えられる。

### 3.1.5 成長温度変化

実験方法□で CVD での CNT 成長時に成長温度を変化させ CNT を成長させた。その結果を以下に示す。

～実験条件～

- ・ 成長温度 700℃、800℃、900℃
- ・ 成長時間 10 min
- ・ 水素流量 500 sccm
- ・ メタン流量 1000sccm
- ・ 温度上昇下降中アルゴン 1000 sccm

(a)成長温度 700℃

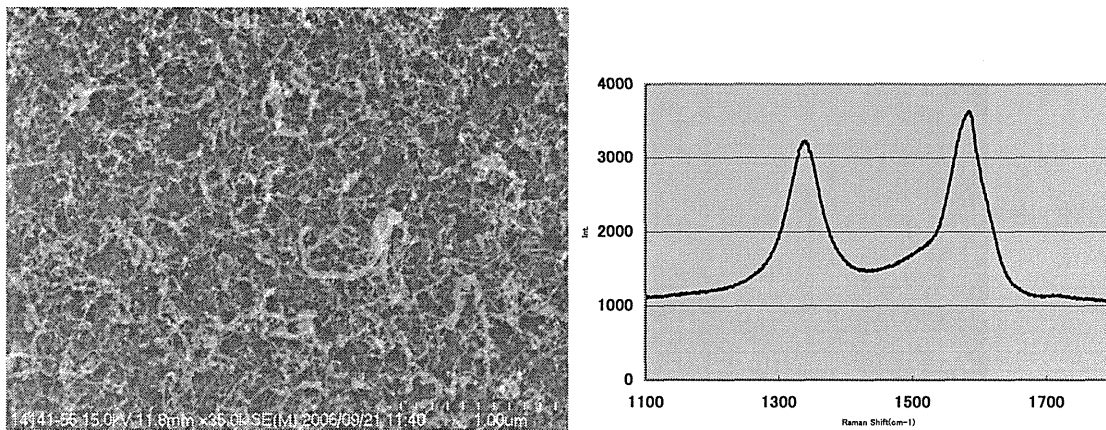


図 3.8 成長した CNT(700℃)の SEM 像とラマンスペクトル

(b)成長温度 800℃

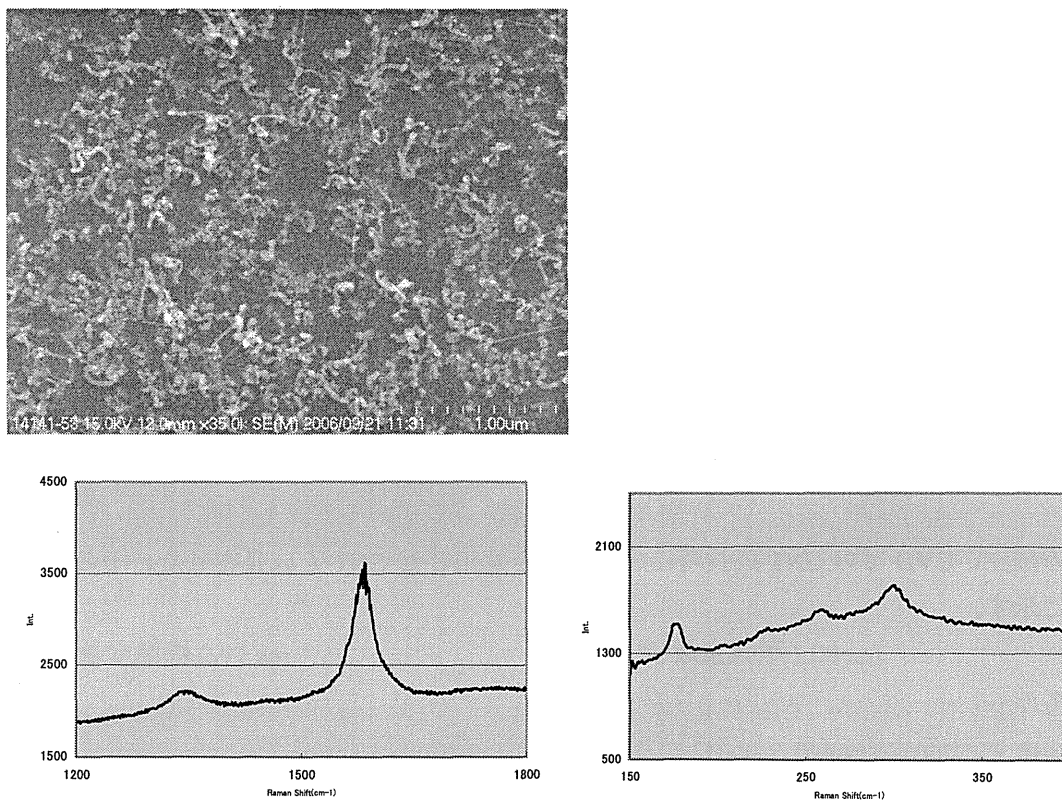


図 3.9 成長した CNT(800℃)の SEM 像とラマンスペクトル

(c)成長温度 900℃

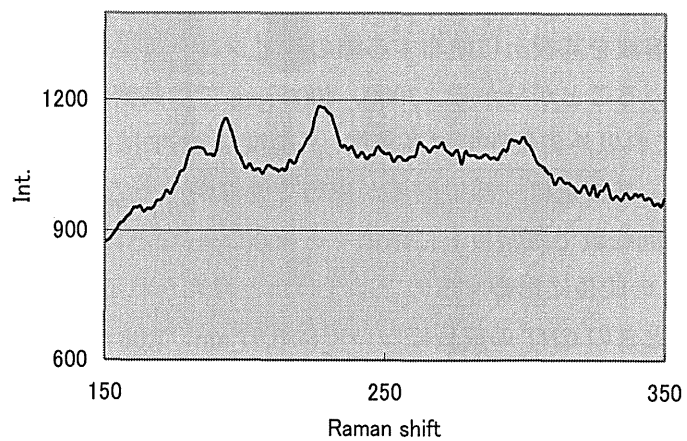
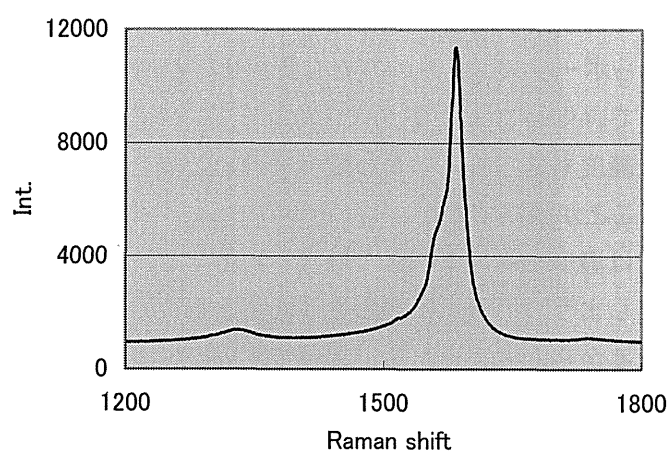
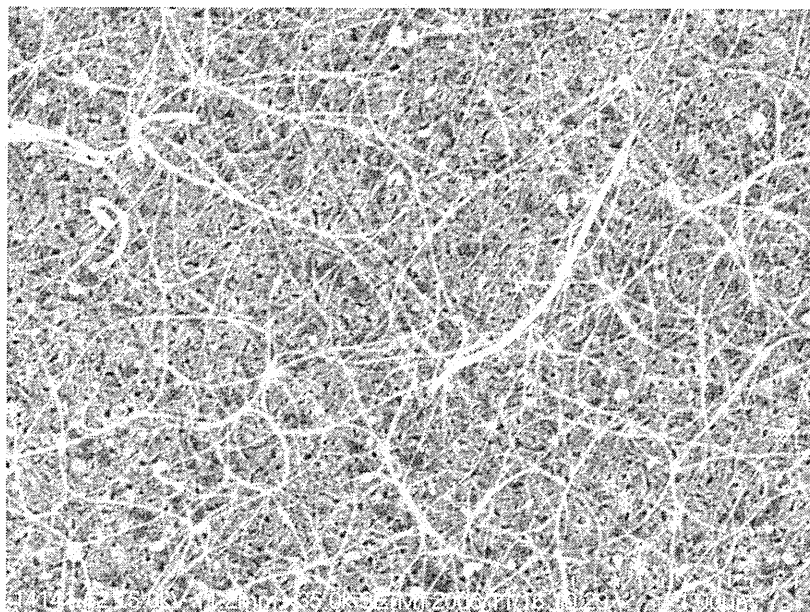


図 3.10 成長した CNT(800℃)の SEM 像とラマンスペクトル

以上の結果から 700℃のときは多層 CNT が多く生成していることが分かる。800℃で成長した CNT は SEM で観察する限りでは多層 CNT が成長し、純度があまり高くないように見える。ただしラマンスペクトルをみると D バンドが小さいものとなっている上、ブリーディングモードも観察できるので単層 CNT も成長していることが確認できる。900℃のときはラマンスペクトルの D バンドが非常に小さくなっている上に、ブリーディングモードにもピークが出ていますので単層 CNT が高密度に成長していることが分かる。

### 3.1.6 考察

#### (a) ポーラスシリカ溶液の濃度変化

Si 表面のみの画像と比べるとポーラスシリカがそれぞれの基板で形成されていることが確認できる。濃度が濃いときにはポーラスシリカが厚く堆積している。濃度を薄めていくと隙間のようなものができていくことが観察できる。

SEM 画像からポーラスシリカのみで成長させた CNT は非常に高密度であることが分かる。濃度を薄めていくと CNT の成長量が少なくなり密度が落ちている。1:50 の場合はポーラスシリカを用いずに成長した場合に近いものとなった。

ラマンスペクトルからポーラスシリカのみで成長させた CNT が高純度になっていることが分かる。濃度を薄めていくと D バンドが大きくなっていくことから、多層ナノチューブが混じるようになり、純度も落ちる。しかし濃度を薄めた場合もそれぞれ単層ナノチューブも少し成長していることが観察できた。

これらの原因としては濃度を薄めることで触媒を担持する孔が少なくなり、担持しきれない触媒粒子が出来てしまう、もしくは濃度を薄めると形成される孔の系が大きくなり触媒を担持しきれなくなるからと考えられる。よってポーラスシリカの濃度としてはあまり薄めない方が CNT の成長にはむいているということが分かる。

#### (b) スピナーの回転数、膜厚の変化

ポーラスシリカの溶液を基板上に塗布する際のスピニングの回転数により CNT の成長に違いが出ていくことが分かる。3000、4000 rpm では高密度、高純度な CNT が成長することが分かる。これ以外の条件では高密度、高純度な CNT は成長しなかった。2000 rpm では回転の力が弱く、基板上に様に溶液が塗布できなかったことが原因と考えられる。また 5000 rpm 以上の回転数では基板上に堆積する 3000 rpm などに比べポーラスシリカの層が薄くなるため CNT の成長に影響するのではないかと考えられる。

膜厚を変化させたときの CNT の成長については 0.97 nm、1.08 nm のとき高密度、高純度な CNT が成長した。膜厚変化については、結果が安定せず CNT の成長との関係性があまり見出せなかった。原因としては蒸着用の金属ワイヤの長さを測定するときの誤差などが考えられる。

### (c)成長温度変化

SEM 画像、ラマンスペクトルから 700℃のときは多層 CNT が多く生成していることが分かる。800℃で成長した CNT は SEM で観察する限りでは多層 CNT が成長し、純度があまり高くないように見える。ただしラマンスペクトルをみると D バンドが小さいものとなっている上、ブリージングモードも観察できるので単層 CNT も成長していることが確認できる。900℃のときはラマンスペクトルの D バンドが非常に小さくなっている上に、ブリージングモードにもピークが出ているので単層 CNT が高密度に成長していることが分かる。やはりポラスシリカを用いた CNT 成長でもこれまでの CNT 成長と同じように低温成長では多層 CNT が多く、高温では単層 CNT が成長する特徴が見られる。

## 3.2 CNT シートの抵抗値測定

作成した CNT シートのバイオセンサーなどへの応用を考え、抵抗値の測定を行った。測定時には基板上の数点についてはかり、その平均値を抵抗値とした。

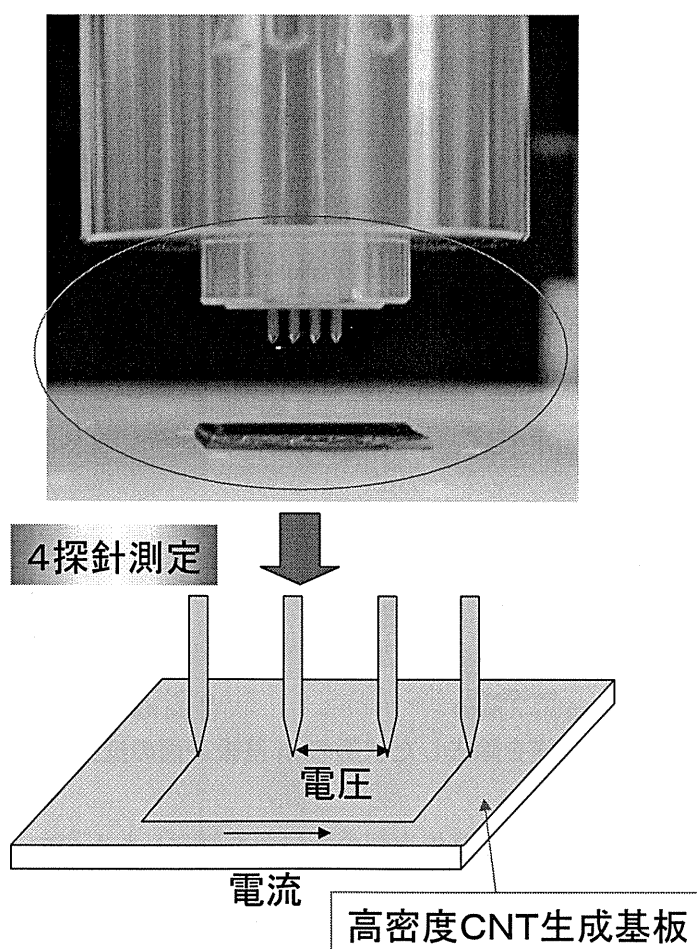


図 3.11 4 探針測定



探針・・・針先 R : 40  $\mu$ R

針圧 : 約 800 g

材質 : タングステンカーバイト

まず比較対象として酸化膜を除去したシリコン基板と、酸化炉において酸化膜を形成した基板表面、ポーラスシリカを形成した基板表面の抵抗値を測定した。その際の実験条件は以下の通り。

～実験条件～

- SiO<sub>2</sub> 膜の除去

フッ酸:純水=1:10 の溶液に 10 分間基板を浸す。その後取り出した基板の抵抗値を測定。

- 酸化膜形成手順

フッ酸溶液で酸化膜を除去した基板を酸化炉を用いて 800℃, 1 時間で反応させた。

- ポーラスシリカ表面

ポーラスシリカ溶液を 10  $\mu$ l 滴下し、3000 rpm でスピナーコーティングした。その後 500℃, 1 時間で焼成したものを測定した。

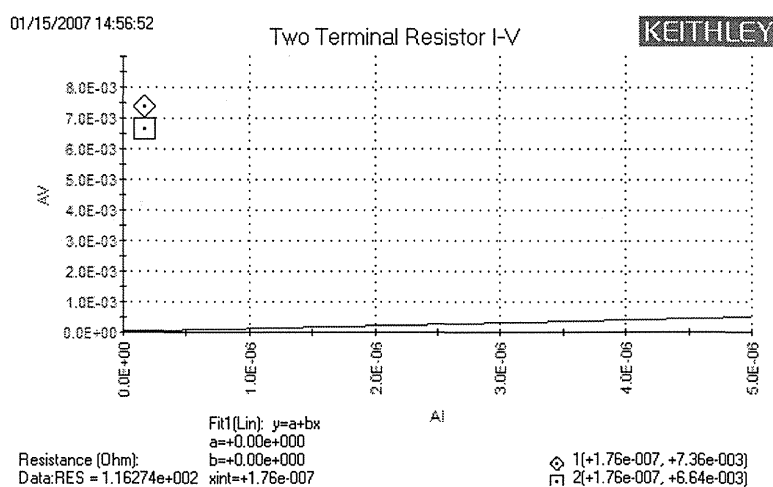


図 3.12 酸化膜を除去した状態の Si 基板表面の抵抗値測定

図 3.12 は酸化膜を除去した状態で基板表面の抵抗値を測定したものである。これから分かるように抵抗値は低いものとなっており、その値は約 1200 程度となっていた。酸化膜を作成した基板は抵抗値が約 540MO となっており、非常に高い抵抗値を示した。またポーラスシリカを形成した表面は約 380 MO となった。

### 3.2.1 スピナーの回転数による抵抗値の変化

3.1.3 において作成した CNT の抵抗値を測定した。ポーラスシリカを塗布する際のスピナーの回転数を変化させ CNT を作成した。以下がそれらの SEM 像と抵抗測定結果である。

(a) 2000 rpm

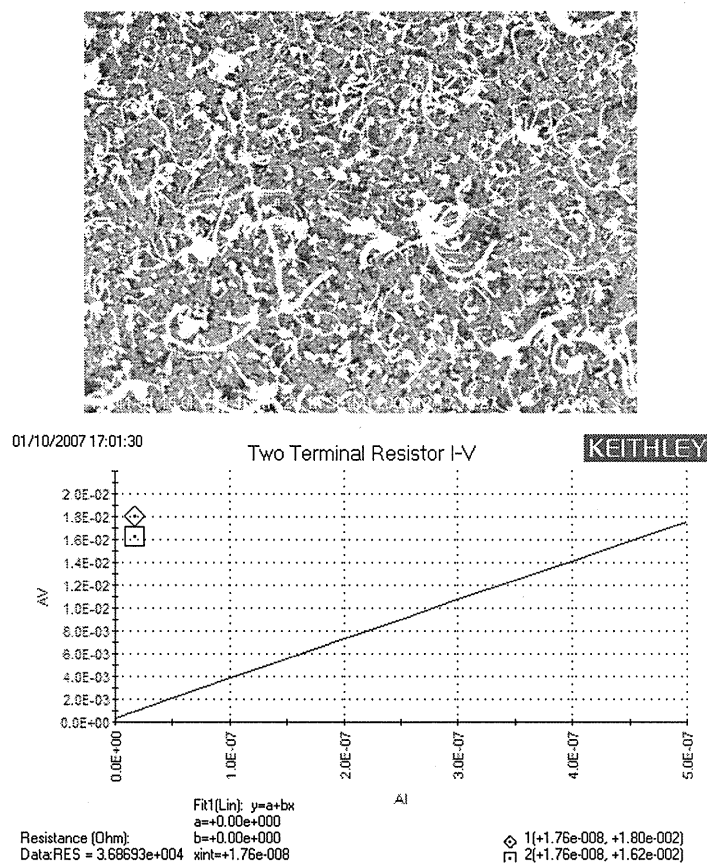


図 3.13 抵抗値測定結果 (2000rpm)

あまり純度の高くない CNT が成長している。抵抗値としては 35kΩ となった。



(b) 3000 rpm

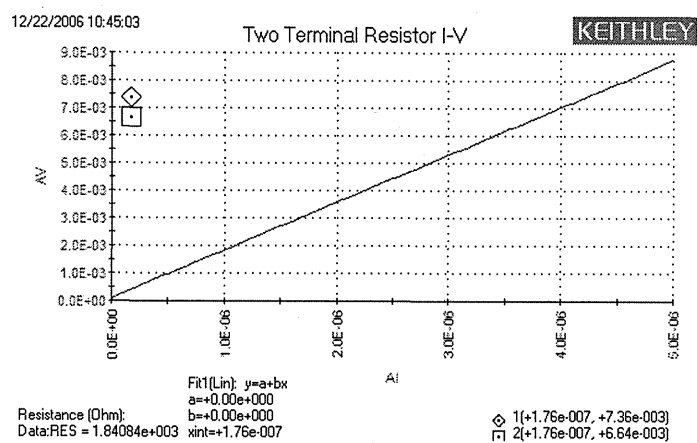
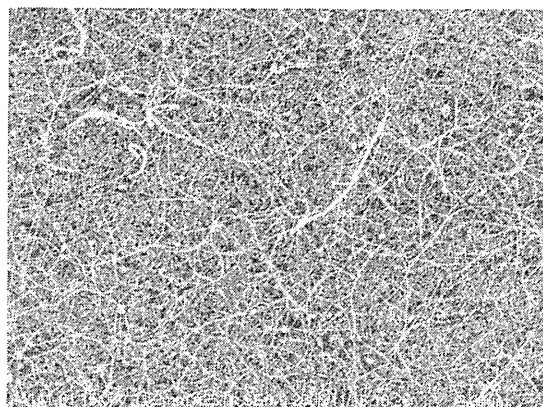
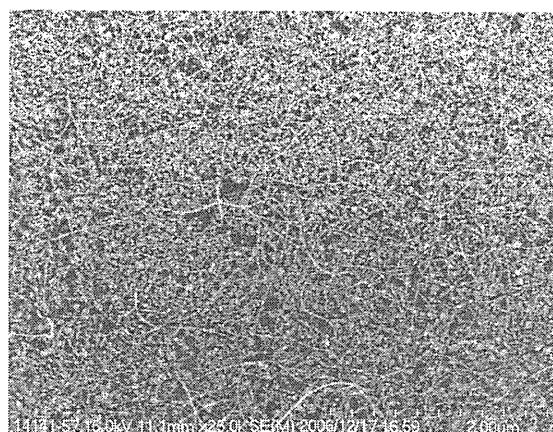


図 3.14 抵抗値測定結果 (3000rpm)

非常に高密度、高純度な CNT が成長している。抵抗値としては 1.8k $\Omega$  となった。

(c) 4000 rpm



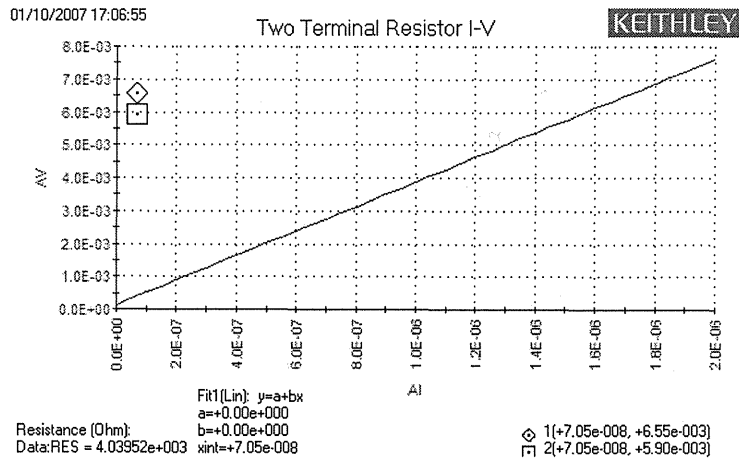


図 3.15 抵抗値測定結果 (4000 rpm)

3000 rpm での CNT に比べると少し純度の低い CNT となっている。抵抗値は 4 kΩ となり 3000 rpm より少し高い抵抗となった。

(d) 5000 rpm

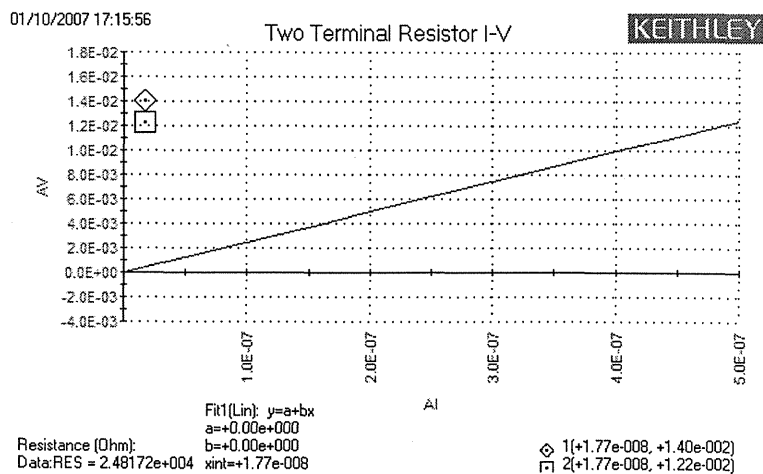
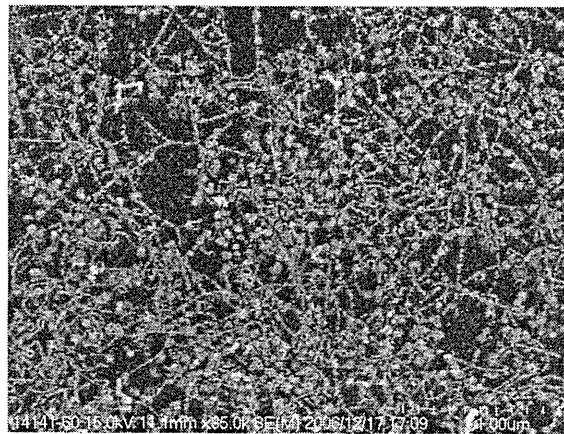


図 3.16 抵抗値測定結果 (5000 rpm)

抵抗値は 25 k $\Omega$  と高い値となった。これは CNT の密度が低いことや、CNT に大量に付着した触媒のかたまりの影響かと考えられる。

(e) 6000 rpm

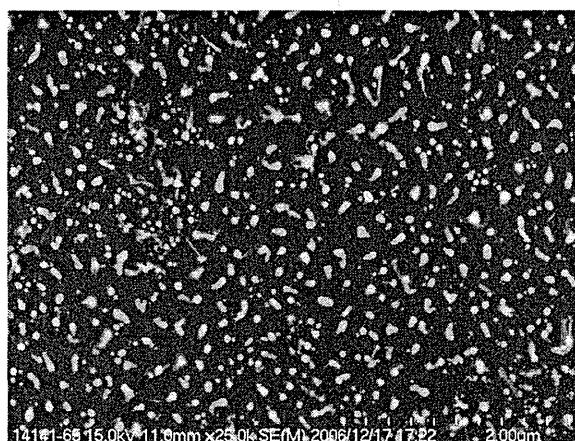


図 3.17 生成した CNT(6000 rpm)

6000 rpm ではほとんど CNT が成長していない。抵抗値を測定するとポーラスシリカを測定した結果と同じように抵抗値は非常に大きな値となった。

表 3.1 抵抗測定結果のまとめ

回転数	2000 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm	6000 rpm
抵抗値	35 k $\Omega$	1.8 k $\Omega$	4 k $\Omega$	25 k $\Omega$	数百 MO

以上の結果から分かるように一番高密度に CNT が成長している 3000 rpm で作成したシートが最も低抵抗となった。4000 rpm、5000 rpm と抵抗値は徐々に上がっていく。2000 rpm で作成した CNT は基板上にまばらに生成していたが抵抗値はやはり高いものとなった。また、CNT がほとんど成長しなかった 6000 rpm では抵抗値が非常に大きい値となった。ほとんど CNT が成長していないのでポーラスシリカの表面を測定しているのとあまり変わらない状態になっているためだと考えられる。

### 3.2.2 酸処理の影響

センサー応用を考えたとき、CNT に付着している触媒を除去、またカルボキシル基を形成するなどの必要性がある。そこで CNT の酸処理の影響を調べた。

～実験条件～

この実験では触媒として Fe を溶解した溶液触媒を用いた。

- ・ CNT 成長
- ・ Si 基板を 5 分間ソニケーションする。

- ・ ポーラスシリカ溶液を 10 $\mu$ l 滴下。
- ・ スピナーで溶液をスピンコーティングする。
- ・ 酸化炉を使用して、500℃1 時間で乾燥させる。
- ・ 触媒溶液を 20 $\mu$ l 滴下し、5 分間放置。その後 3000rpm でスピンコーティング。
- ・ CVD 法により CNT を成長させる。
- ・ SEM、ラマンにより観察。

Fe 触媒溶液・・・エタノール 30ml に硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 40mg を混合したもの。また、この溶液にモリブデンを追加したものを使用した。

#### ・ 酸処理

硫酸：硝酸＝3：1 の混酸に CNT が生成した基板を 6 時間、4 時間、2 時間浸した。以下に実験結果を示す。

#### (a) 酸処理 6 時間

酸処理 6 時間の実験は Fe+Mo 溶液触媒で成長した CNT を用いて行った。

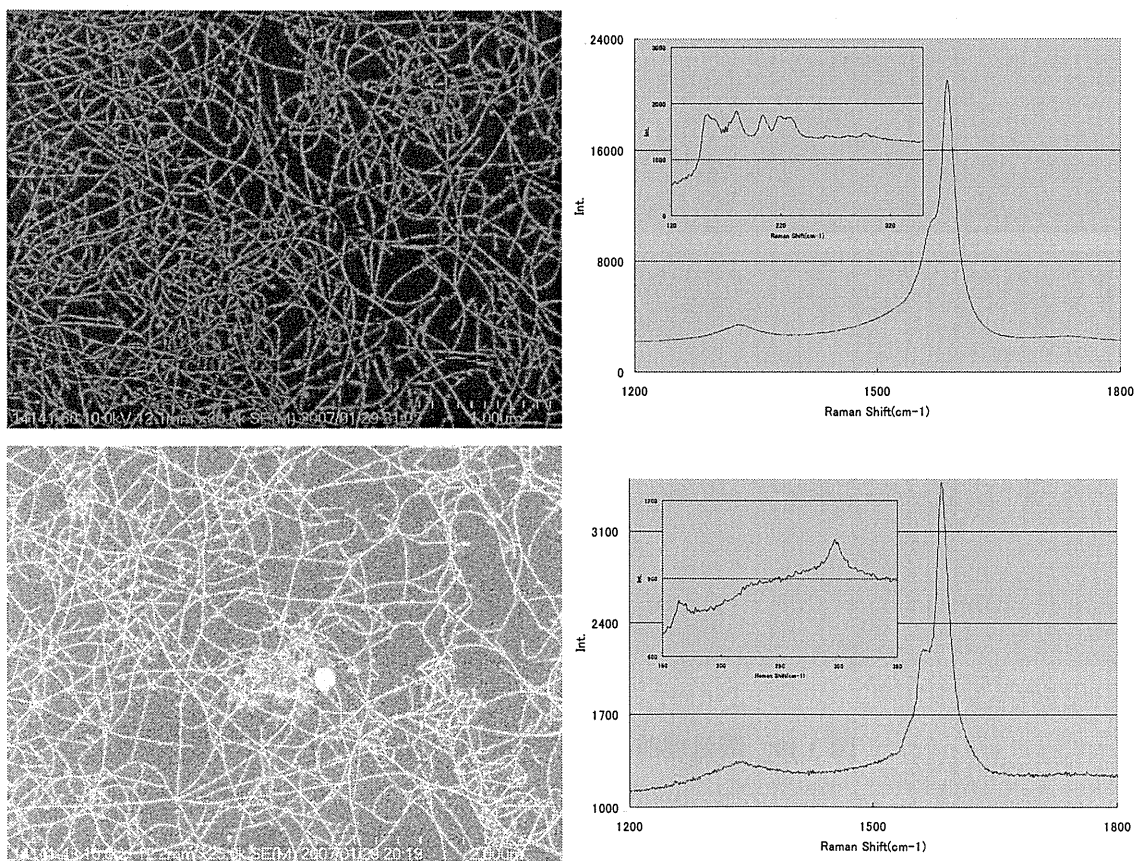


図 3.18 酸処理 6 時間前後の CNT の SEM 像とラマンスペクトル  
(上段：酸処理前、下段酸処理後)

SEM 像、ラマンスペクトルからも非常に高純度、高密度な CNT が成長していることが分かる。酸化処理前にはブリージングモードのピークが現れているので単層 CNT が多く成長していることが分かる。酸化処理後もラマンスペクトルの形状からは純度が落ちたようには見えないが、ピークの強度は下がっている。また、SEM 像から見る限り CNT の密度が落ちているように見えるので、酸処理によってある程度の CNT がなくなったのではないかと考えられる。

続いて抵抗測定を行った。酸処理前では 8k $\Omega$  程度であった。ところが酸処理を行うと抵抗値がメガ  $\Omega$  オーダーとなり非常に高くなった。そこで抵抗測定の際に 4 探針の針を当てた部分を SEM で観察すると以下のような状態となっていた。比較のために酸処理前に探針を当てた部分についての SEM 像を次ページにのせる。

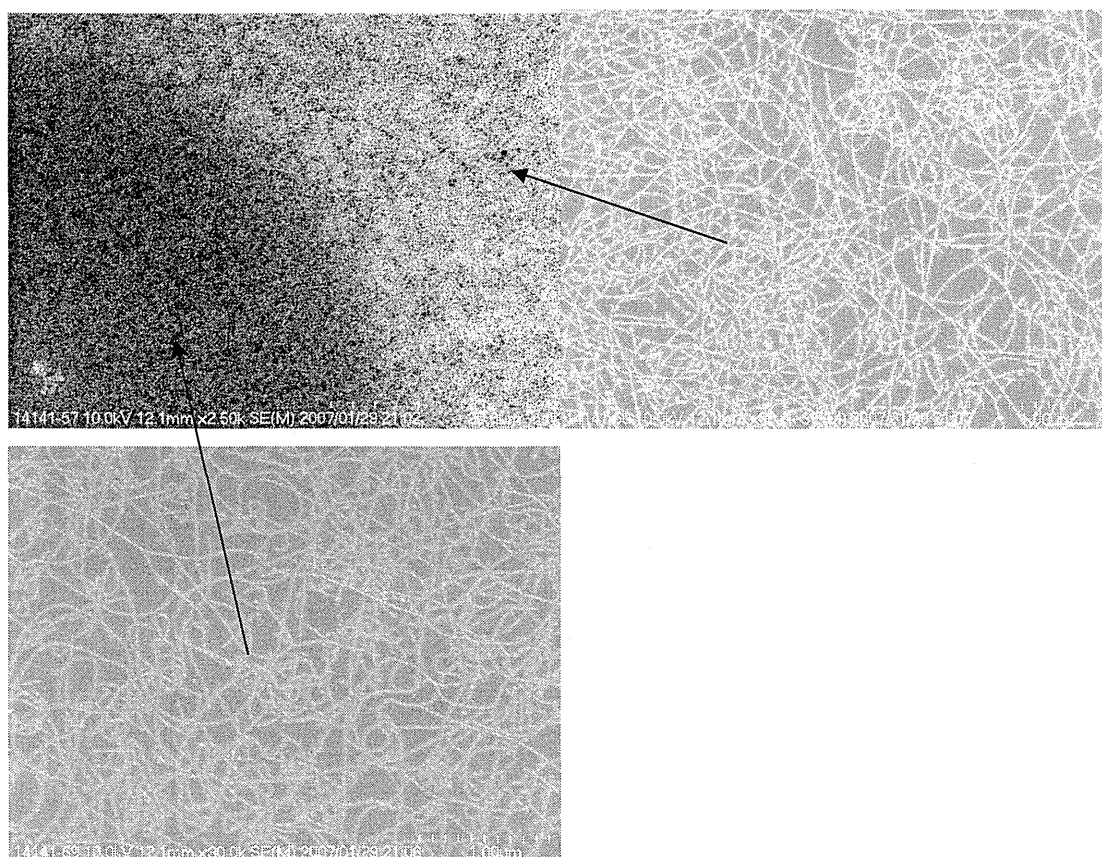


図 3.19 酸処理前の CNT (探針接触部分)

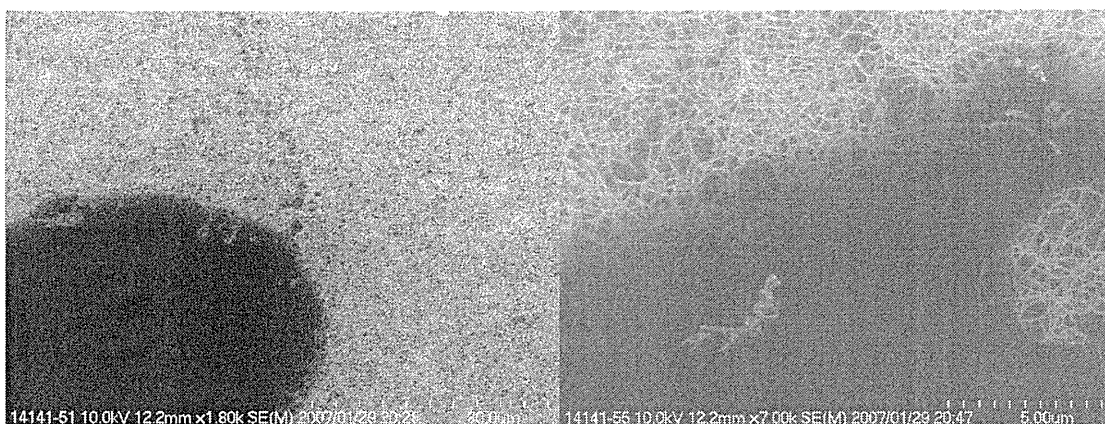
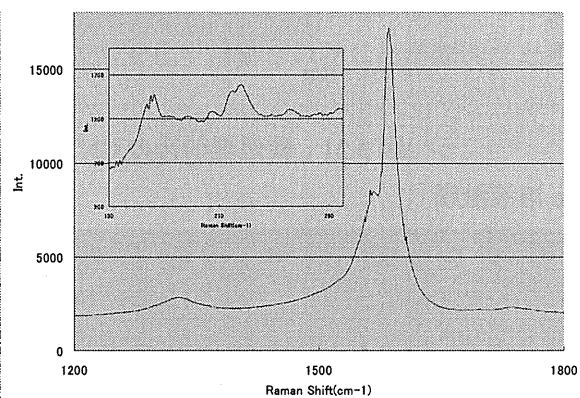
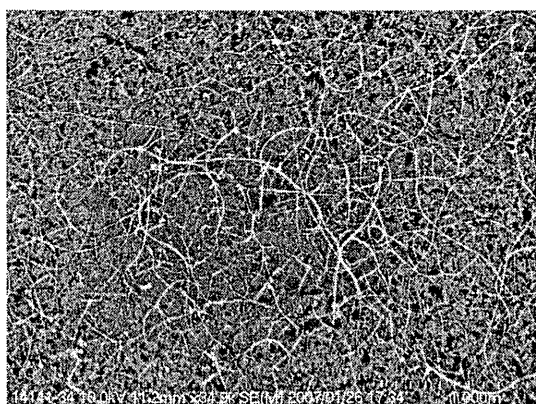


図 3.20 酸処理後の CNT (探針接触部分)

探針の接触部分を酸処理前後で比較した。酸処理前の SEM 像では探針を押し当てた部分は CNT がしっかりと残っている。一方酸処理後は探針を押し当てた部分の CNT が壊れ、穴が開いたようになってしまっていることが分かる。壊れた CNT の残骸のようなものも観察できる。この結果 CNT のシートが途切れ、探針の先がポラスシリカの層に到達し抵抗が非常に高くなってしまったと考えられる。そこで酸処理の時間をもう少し短くすることで酸処理後も CNT が抵抗測定に耐えられるような条件を求めることが必要となった。続いて酸処理の時間を 4 時間で実験を行った。

(b) 酸処理 4 時間

・ Fe+Mo 溶液触媒 (上段：酸処理前、中下段酸処理後)





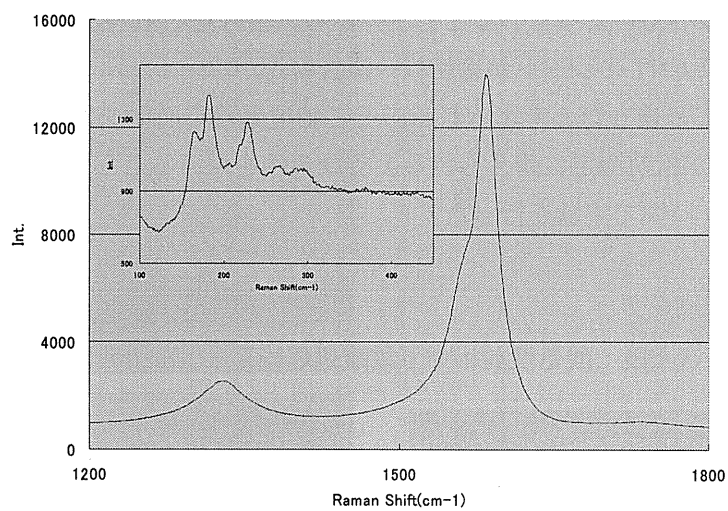
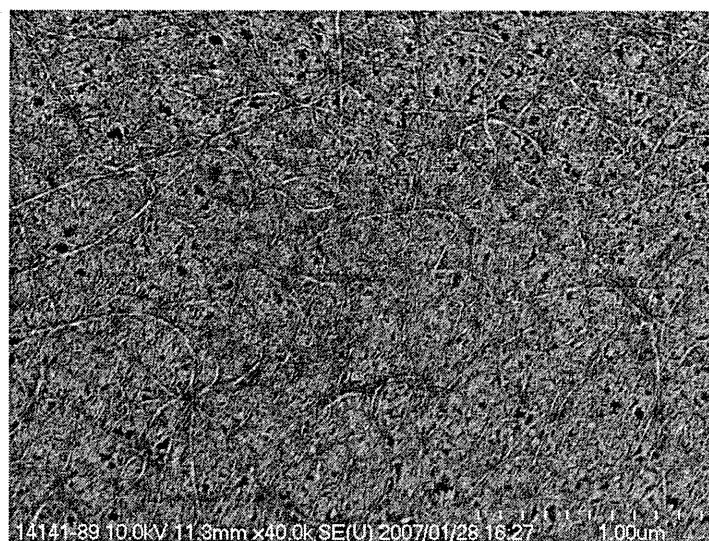
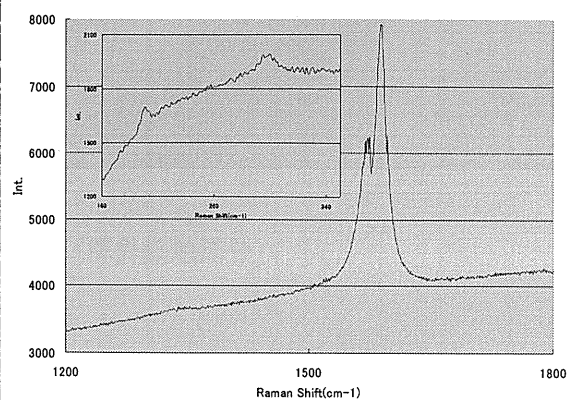
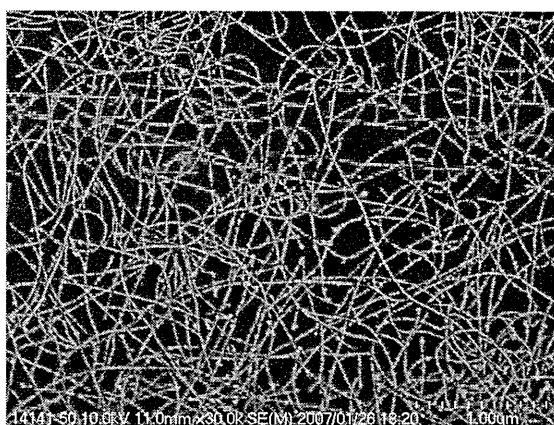


図 3.21 酸処理前後の CNT の SEM 像とラマンスペクトル

・ Fe 溶液触媒



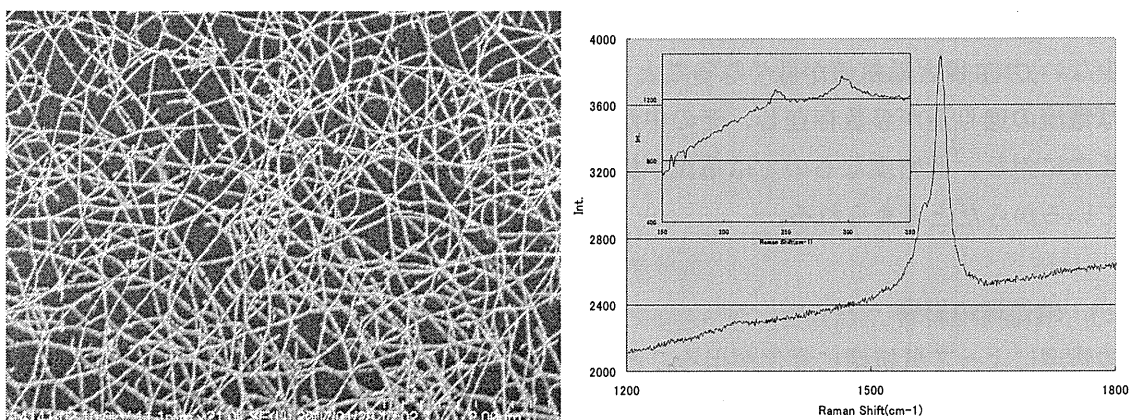


図 3.22 酸処理前後の CNT の SEM 像とラマンスペクトル

図 3.21 は Fe+Mo 溶液触媒を用いて CNT を成長させ、酸処理を行った前後の結果を示したものである。図 4.22 は Fe 溶液触媒での結果である。ともに生成した CNT は非常に純度が高いものとなった。Fe+Mo 溶液触媒で成長させた CNT はプリージングモードのスペクトルが現れていることから単層 CNT が成長していることが分かる。また酸処理後もプリージングモードのスペクトルが現れていることから、6 時間での結果と比べると CNT の欠陥が少なく抑えられていると考えられる。Fe 溶液触媒は酸処理の前後であまりスペクトルに変化が見られなかった。SEM から判断すると非常に高密度、高純度の CNT が成長している。

抵抗値を酸処理の前後で測定すると Fe+Mo 溶液触媒の抵抗は約 6kΩ から約 2kΩ へ下がった。また Fe 触媒の方は約 6.2kΩ から約 2.7kΩ へと変化した。これは CNT に付着していたアモルファスカーボン等の不純物を取り除かれたことで CNT 同士の接触抵抗が下がったこと、また CNT にカルボキシル基が形成されるなど、表面を化学修飾されたことが原因だと考えられる。

#### ・酸処理 2 時間

続いて 2 時間酸処理し結果を観察、測定した。

CNT の様子については Fe+Mo 触媒溶液で生成したものとはほぼ同じ様子となった。

抵抗測定の結果としては酸処理前が約 3.2kΩ であり、酸処理後は約 2.6kΩ となった。4 時間での結果と比べると抵抗の変化が小さいものとなっており、CNT に付着した触媒などの処理や、欠陥の入り方は酸処理の時間に関係していると考えられる。また混酸を作成する際に硫酸、硝酸の量に誤差が生じていると考えられるので、そこで酸の強さに違いが生じるとそれも結果に多少影響を与えようと考えられる。

### 3.2.3 考察

#### (a)スピナーの回転数による抵抗値の変化

これらの結果から CNT の成長の様子によって抵抗値に違いが出てくることが分かる。け



いこうとしては高密度に成長しているものほど抵抗値は低くなる。また不純物などの付着が少ない CNT ほど抵抗値が低くなるのが分かる。この原因は高密度、高純度のものでは電流の通り道が多数存在し、その中から抵抗の低いものを選んで流れていくと考えられるのに対し、低密度なものでは電流が抵抗の高い部分を通らなくてはならない状況になっているからだと考えられる。

### (b) 酸処理の影響

酸処理によって抵抗値に変化が出ることが分かる。6 時間酸処理した CNT は酸処理前後で約 8k $\Omega$  からメガ  $\Omega$  オーダーとなり非常に高くなった。そこで抵抗測定の際に 4 探針の針を当てた部分を SEM で観察すると探針を押し当てた部分の CNT が壊れ、穴が開いたようになってしまっていた。これは酸処理の時間が長すぎたために CNT に多くの欠陥が入り、CNT が探針を押し当てる力によって壊れてしまい、針先がポーラスシリカの層に到達してしまっているからだと考えられる。この実験より CNT が測定に耐える酸処理の時間を捜す必要があることが分かる。

そこで酸処理の時間を 4 時間、2 時間と変化させたところ、抵抗値をしっかりと測定でき、それぞれ約 6k $\Omega$  から約 2k $\Omega$ 、約 3.2k $\Omega$  から約 2.6k $\Omega$  と変化した。やはり 4 時間と 2 時間では CNT の周りに付着したアモルファスカーボンなどを除去する量も、表面にカルボキシル基が形成される量も 4 時間の方が長いために抵抗が大きく変化しているものと考えられる。

## 3.3 CNT シートへの DNA の固定

ここまでで作成した CNT シートの応用として DNA の固定実験を行った。今回は蛍光色素が結合した DNA を用いることで CNT 上に DNA が固定したことを確認した。

### 3.3.1 実験方法

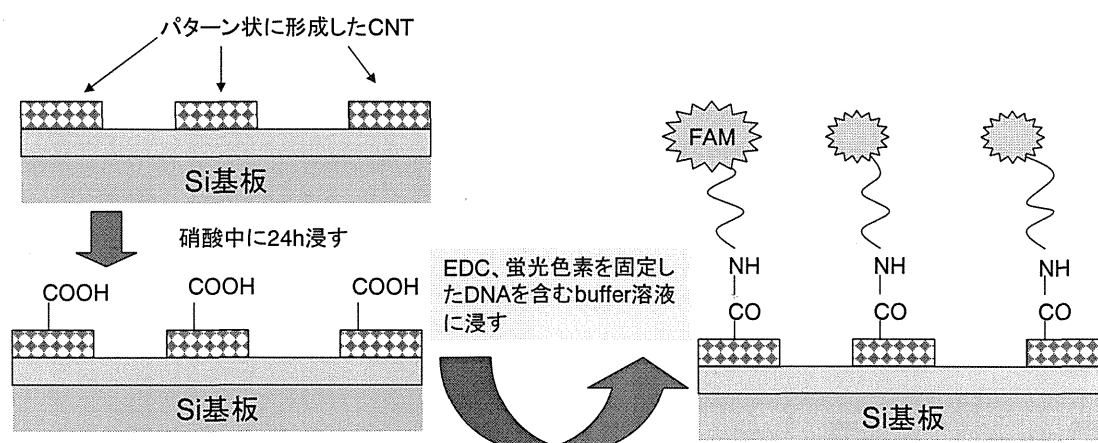


図 3.23 CNT への DNA の固定実験

以下の手順で実験を行った。

- ① Si 基板にポーラスシリカ溶液を 10 $\mu$ l 滴下し、エアガンで余計な溶液を飛ばす。
- ② 酸化炉で 500℃で 10 分間焼く。
- ③ マスクを使い Fe を蒸着する。
- ④ CVD 装置により CNT を生成する。
- ⑤ 基板を硝酸溶液中に 24h 浸しカルボキシル基を形成。
- ⑥ 1-ethyl-3-carbodiimide(EDC、1mM)と 0.1M HEPES/NaOH buffer(pH7.0)の混合溶液中に 1h 浸す。
- ⑦ ⑥の溶液に DNA を加え、24h 浸す。

以下ハイブリダイゼーションの検出

①～⑤同じ

⑥蛍光色素の結合していない DNA を加え 24h 浸す。

⑦buffer 溶液中に□で使用した DNA と完全に相補的な DNA で蛍光色素を結合したものを溶かした溶液に 24h 浸す。

1-ethyl-3-carbodiimide(EDC)・・・カルボキシル基とアミノ基間の脱水縮合反応を促進する物質。

使用した DNA・・・5'-NH<sub>2</sub>-AGCTAGCTAGCTAGCT FAM-3'

#### ○ 緩衝液の作成

緩衝液とは、酸やアルカリが増減しても pH が変化しにくい溶液のことである。生体分子を扱うにあたって溶液内の pH を一定に保つ必要がある。適当な弱酸とその強塩基の混合溶液が pH 緩衝液として利用される。陸生生物の生体成分の pH は普通 6.5~7.5 で、海生生物とくに海藻類は pH8 程度であるから、生化学用途としては pH6~8 の範囲を緩衝できるものでなければならない。Good らは双生イオン構造をもつ各種のアミノエタンスルホン酸、アミノプロパンスルホン酸誘導体を合成し、中性付近に緩衝作用をもつ緩衝液を考案し、その性質を明らかにした。これらは次に示すような特徴をもっている。

- (1) 水によく溶け、濃厚な緩衝液が作成できる。
- (2) 生体膜を透過しにくい。
- (3) 酸解離平衡が濃度、温度、イオン組成の影響を受けにくい。
- (4) 金属イオンとの錯形成能が小さい。
- (5) 化学的に安定で、再結晶による高純度精製が可能。
- (6) 可視部、紫外部に吸収を持たないために、目的成分の検出が容易である。

今回の実験には Good の緩衝液である HEPES(N-2-ヒドロキシエチルピペラジン-2-エタンスルホン酸、pH 6.8~8.2 )を使用した。0.1M HEPES/NaOH buffer の作成手順としては以下の通りである。

- ① HEPES 2.3831g を 60ml 程度の純水に溶解する。
- ② NaOH 溶液を滴下していき、目的の pH にする(今回は pH7.0、7.4 を使用)。
- ③ この溶液に純水を加え 100ml にする。
- ④

○ 蛍光色素について

表 3.2 使用した蛍光色素

蛍光色素	励起波長(nm)	蛍光波長(nm)
6-Fam	495	517

### 3.3.2 パターン状に成長した CNT

DNA が CNT のみに固定されることを確認するために蒸着用メタルマスクを用いて CNT を円状のパターン内のみに成長させた。その結果を以下に示す。

○ 蒸着マスク

今回の実験は図 3.24 のようなマスクを用いて基板上に Fe の蒸着パターンを作成して行った。

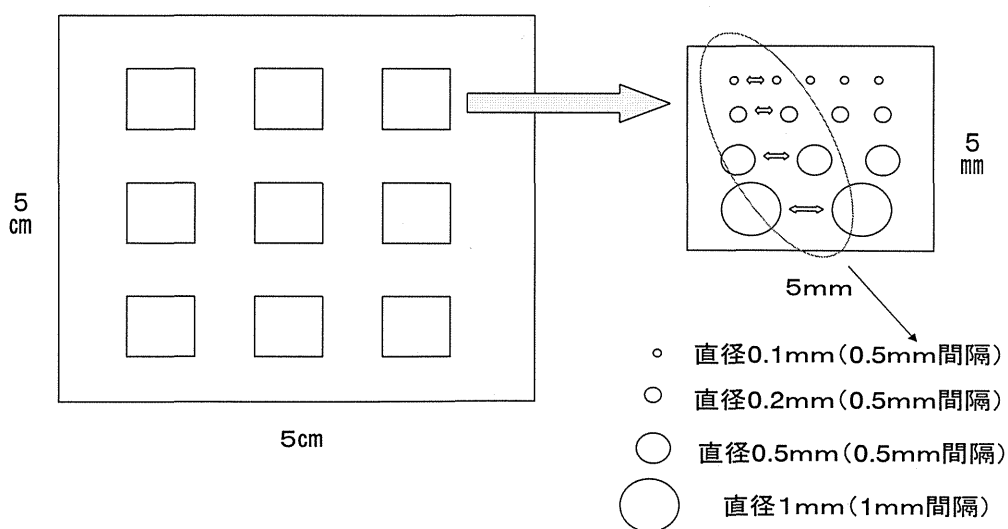


図 3.24 蒸着マスク

～実験条件～

- Fe 推定膜厚・・・0.76nm
- CNT 成長条件・・・CH<sub>4</sub>、900℃、10 分

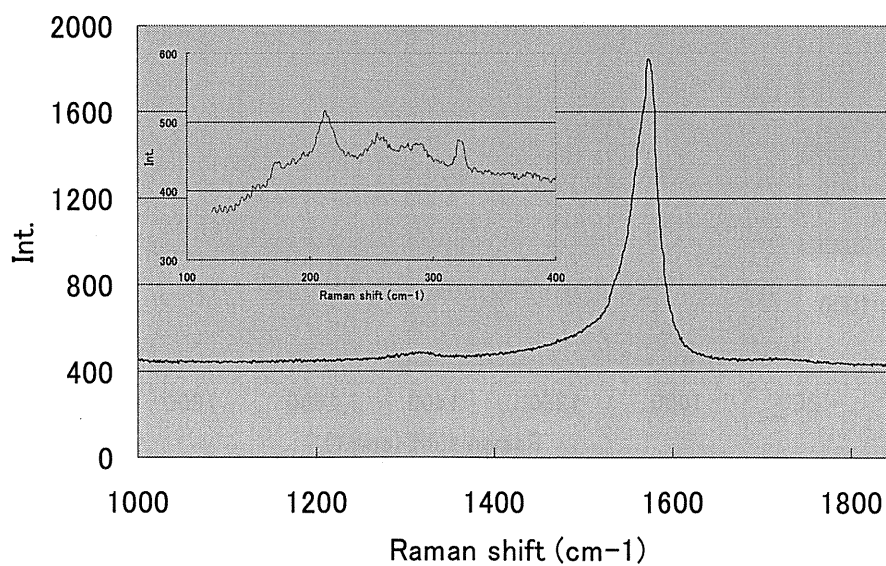
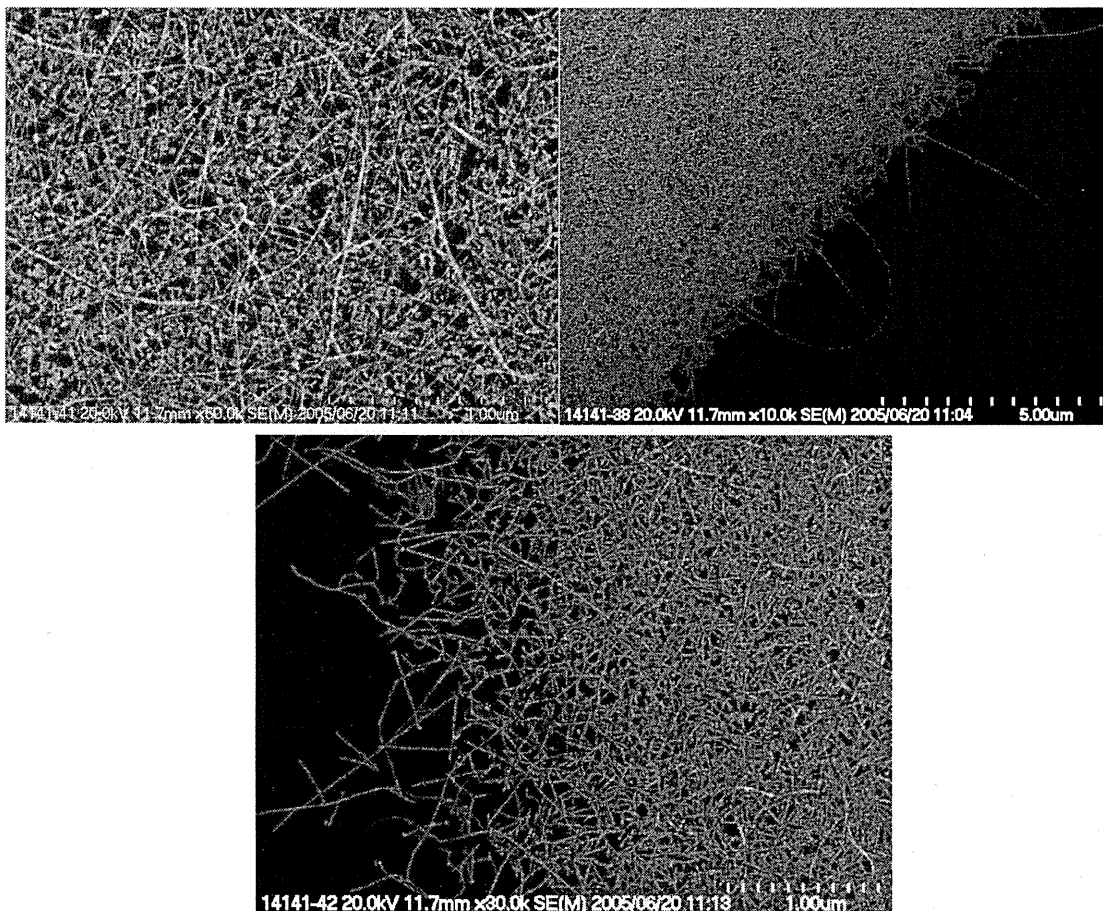


図 3.25 生成した CNT の SEM 画像とラマンスペクトル

Fe を真空蒸着する際に円形のメタルマスクを用いることで、蒸着の範囲を限定した。これにより円形のパターン内のみに CNT を成長させることができた。SEM 画像を見ると非常にきれいに円形のパターン内に CNT が成長していることが分かる。また純度としてはラマンスペクトルから分かるように非常に D バンドが小さく、高純度のものができたといえる。またブリージングモードのスペクトルがいくつかあらわれていることから直径の異なる単層 CNT が生成していることが分かる。

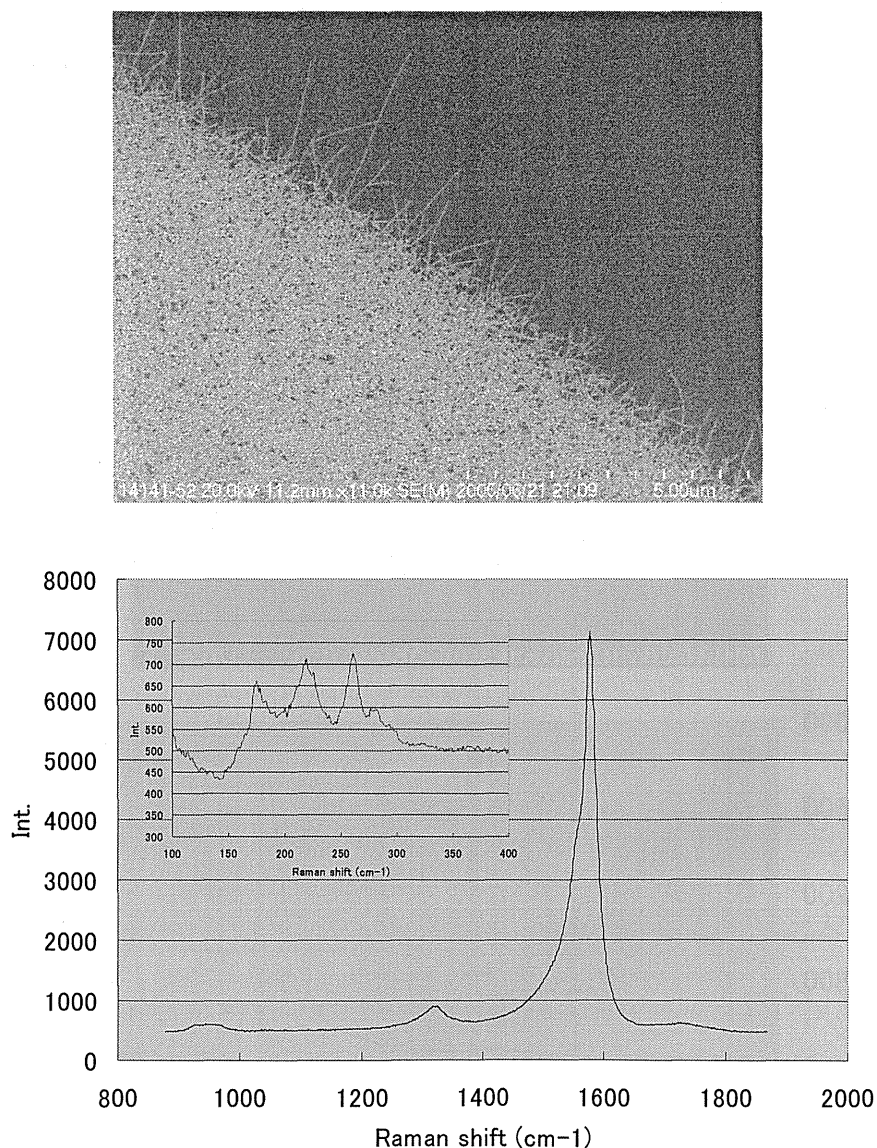


図 3.26 硝酸処理後の CNT の SEM 画像とラマンスペクトル

図 3.26 は図 4.25 の CNT を硝酸に 24 時間浸したあとの SEM 画像とラマンスペクトルで

ある。多少 D バンドの大きさが硝酸に浸す前のものよりも大きくなっている。これは硝酸によって CNT に欠陥が入ったためだと考えられる。ただし GD 比として考えるとかなり高純度なものとなっている。またブリージングモードが非常に良く現れているので多数の単層 CNT が成長していることが確認できる。ラマンスペクトルはレーザを当てた部分にある CNT を観察するので一概には言えないが、硝酸に浸すことによって多層 CNT が単層 CNT になったと考えることもできる。

### 3.3.3 蛍光顕微鏡での観察

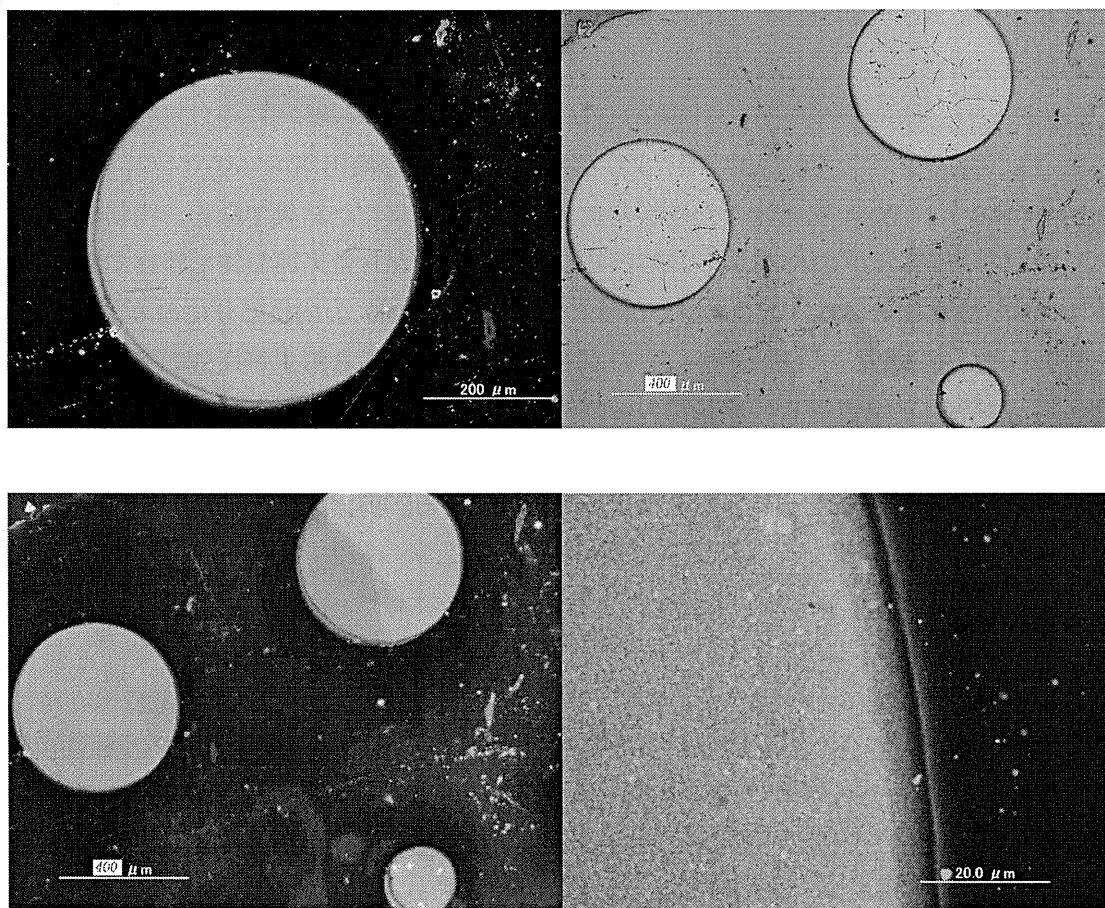


図 3.27 蛍光顕微鏡での観察結果

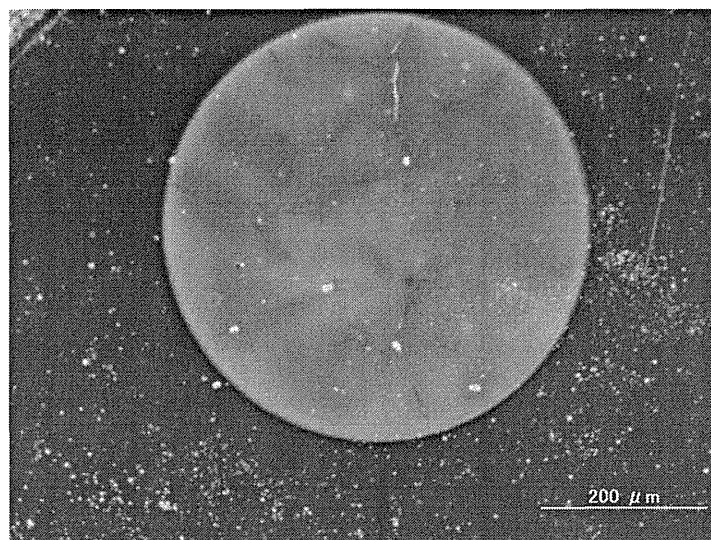


図 3.28 ハイブリダイゼーションの検出

以上は CNT 上へ DNA を固定した基板を蛍光顕微鏡で観察した結果である。円状のパターンとなっている部分が CNT の成長している範囲となっており蛍光顕微鏡で観察するとその円内のみが蛍光を発していることがわかる。これにより CNT の成長部分にのみ DNA を固定することができたといえる。図 3.27 の右下の拡大図を見ると輝点が集合して円形に光っていることが分かる。CNT の成長量の低い基板で同様の実験を行うと輝点がまばらになることから、傾向の強さによって CNT の量もある程度は判断できると考えられる。

図 3.28 はハイブリダイゼーションを検出したものである。円内に蛍光色素の結合していない DNA をまず結合させ、その後完全に相補的で蛍光色素の結合された DNA と反応させた。

### 3.3.4 抵抗値測定

3.3.3 では蛍光タンパクを使用して CNT への DNA の固定を検出したが、ここでは抵抗値の変化から DNA の固定、ハイブリダイゼーションを検出できるかどうか実験を行った。

抵抗値測定では 3.2.2 で酸処理を行った基板を用いて実験を行った。

～実験手順～

- ①Si 基板を 5 分間ソニケーションする。
- ②ポーラスシリカ溶液を 10 $\mu$ l 滴下。
- ③スピナーで溶液をスピンコーティングする。
- ④酸化炉を使用して、500℃ 1 時間で乾燥させる。
- ⑤触媒溶液(Fe+Mo)を 20 $\mu$ l 滴下し 5 分間放置。その後 3000 rpm でスピンコーティング。
- ⑥CVD 法により CNT を成長させる。
- ⑦硫酸：硝酸=3:1 の混酸に 4 時間浸してカルボキシル基を形成。



- ⑧EDC を含む buffer 溶液にアミノ基終端の DNA を混ぜたものに 12 時間浸す。  
 →buffer 溶液で洗浄した後エアガンで余分な水分を飛ばす。  
 →50℃で 15 分乾燥させる前後で抵抗測定。
- ⑨続いて⑧で結合した DNA と完全に相補的な DNA を含む buffer 溶液に 12 時間浸す。  
 Buffer 溶液で洗浄した後エアガンで余分な水分を飛ばす。  
 →50℃で 15 分乾燥させる前後で抵抗測定

buffer 溶液・・・0.1M HEPES/NaOH buffer (pH 7.0)

EDC の濃度・・・1 mM

DNA の濃度・・・10  $\mu$ M

手順□で使した DNA・・・5'-(Amine)-GGAGACTGTTATCCGCTCACAATTCCACAC-3'

手順□で使した DNA・・・5'-(FAM)-GTGTGGAATTGTGAGCGGATAACAGTCTCC-3'

～実験結果～

表 3.3 抵抗値測定結果

実験 段階	酸処理前	酸処理後	DNA 結 合直後	DNA 結 合後乾燥	ハイブリダイ ゼーション後	ハイブリダイゼー ション後乾燥
抵抗 値	約 6kO	約 2kO	約 1.5kO	約 2.5kO	約 2000	約 2500

表 3.3 はそれぞれの実験段階における基板表面の抵抗値を測定した結果のまとめである。DNA の結合直後の抵抗値は約 1.5 kO、乾燥後は約 2.5 kO となった。またハイブリダイゼーション後は約 2000、乾燥後は 2500 となった。これらの結果から DNA を結合すると抵抗値が変化していることがわかる。ただし、基板上には反応時に使用した buffer 溶液が残っていると考えられる。そこで buffer 溶液の抵抗値を測定してみたところ 200~3000 程度の抵抗値を示した。これよりハイブリダイゼーション後の抵抗値は buffer 溶液を測定している可能性が高い。また乾燥させた後も buffer 溶液が完全に取り除けていないと考えられる。

DNA 結合直後の値は約 1.5 kO とハイブリダイゼーション後に比べると高い値を示している。ただしこれも buffer 溶液が基板上に残っていると考えられ、DNA によって抵抗値が変化したのかどうか判断が難しい。ハイブリダイゼーション後よりも抵抗値が高いのは、残った buffer 溶液が探針間に広がらず点在していたからと考えられる。また DNA は親水性なのでその周りに水分を保持していると考えられ、単純に DNA の量がハイブリダイゼーション後に比べて少ないので基板上に残る水分も少なくなっているからとも考えられる。



### 3.3.5 考察

#### (a) CNT への DNA の固定

Fe を真空蒸着する際に円形のメタルマスクを用いることで、蒸着の範囲を限定した。これにより円形のパターン内だけに CNT を成長させることができた。SEM 画像を見ると非常にきれいに円形のパターン内に CNT が成長していることが分かる。また純度としてはラマンスペクトルから分かるように非常に D バンドが小さく、高純度のものができたといえる。またブリージングモードのスペクトルがいくつかあらわれていることから直径の異なる単層 CNT が生成していることが分かる。

CNT を硝酸に 24 時間浸す前後では多少 D バンドの大きさが硝酸に浸す前のものよりも大きくなっている。これは硝酸によって CNT に欠陥が入ったためだと考えられる。ただし GD 比として考えるとかなり高純度なものとなっている。またブリージングモードが非常に良く現れているので多数の単層 CNT が成長していることが確認できる。ラマンスペクトルはレーザを当てた部分にある CNT を観察するので一概には言えないが、硝酸に浸すことによって多層 CNT が単層 CNT になったと考えることもできる。

DNA の固定実験では円状のパターンとなっている部分が CNT の成長している範囲となっており蛍光顕微鏡で観察するとその円内のみが蛍光を発していることがわかる。これにより CNT の成長部分にのみ DNA を固定することができたといえる。図 4.27 の右下の拡大図を見ると輝点が集合して円形に光っていることが分かる。CNT の成長量の低い基板で同様の実験を行うと輝点がまばらになることから、傾向の強さによって CNT の量もある程度は判断できると考えられる。さらにハイブリダイゼーションの検出に成功した。

#### (b) 抵抗値測定

DNA の結合直後の抵抗値は約 1.5 k $\Omega$ 、乾燥後は約 2.5 k $\Omega$  となった。またハイブリダイゼーション後は約 2000、乾燥後は 2500 となった。これらの結果から DNA を結合すると抵抗値が変化していることがわかる。ただし、基板上には反応時に使用した buffer 溶液が残っていると考えられる。そこで buffer 溶液の抵抗値を測定してみたところ 200~3000 程度の抵抗値を示した。これよりハイブリダイゼーション後の抵抗値は buffer 溶液を測定してしまっている可能性が高い。また乾燥させた後も buffer 溶液が完全に取り除けていないと考えられる。

DNA 結合直後の値は約 1.5 k $\Omega$  とハイブリダイゼーション後に比べると高い値を示している。ただしこれも buffer 溶液が基板上に残っていると考えられ、DNA によって抵抗値が変化したのかどうか判断が難しい。ハイブリダイゼーション後よりも抵抗値が高いのは、残った buffer 溶液が探針間に広がらず点在していたからと考えられる。また DNA は親水性なのでその周りに水分を保持していると考えられ、単純に DNA の量がハイブリダイゼーション後に比べて少ないので基板上に残る水分も少なくなっているからとも考えられる。

これらの結果から今回の 4 探針を用いた抵抗測定法では DNA の電気的な検出は難しいと

いえる。どうしても DNA を CNT に結合するためには buffer 溶液が必要となるので、基板上に残る buffer 溶液をどう除去するのが大きな問題である。これをクリアするためには新しい測定手法や、構造を考える必要がある。

### 3.4 まとめ

本章ではセンサ応用へ向けた高密度、高純度の CNT シートの形成の研究を記述した。またこれら作成した CNT シートに対する酸処理などの影響を調査した。さらには応用例として CNT へ DNA を固定する実験を行った。ここで、DNA はそのままだでも CNT に吸着することが知られている。ここでは、超音波処理などによってはがれないことから、化学結合によって固定されていると結論した。しかし、ハイブリダイゼーションについては、蛍光観察が必ずしも直接の証明とはなっていない(CNT に直接吸着しても蛍光は観察される)ので、今後の検証が必要である。

本章で得られた結果を以下に示す。

(1) ポーラスシリカを担持物質として用いることで高密度、高純度の CNT を成長させることに成功した。これまで真空蒸着法を用いた CNT 成長では成長量があまり多くなかったが、ポーラスシリカを用いることで基板上に高密度な CNT を形成できることが分かった。またポーラスシリカ溶液の濃度など様々な条件を変化させたときの CNT の成長の違いについても調査し、その関係性を見出した。さらに高密度、高純度な CNT を成長させる最適な条件を求めた。

(2) 作成した CNT シートの抵抗値測定を行ない、CNT の成長の様子によって抵抗値が変化することが分かった。高密度、高純度な CNT ほど抵抗値は低く、反対に密度、純度の低い CNT の抵抗値は高くなる。

CNT を酸処理すると抵抗値は下がる。この場合酸処理の時間が長いほど抵抗値の下がり方は大きくなる。また酸処理の時間が長すぎると CNT が測定の際に探針により破壊されることがある。

(3) パターン内に成長させた CNT 上へ DNA を固定することに成功した。また CNT 上でハイブリダイゼーションの検出もあわせて行いこれに成功した。

DNA の固定を抵抗値の測定により検出しようと試みたが、buffer 溶液の影響が大きいことが分かった。これにより buffer 溶液の除去の手段、新しい測定法などを考案することが重要であることが明らかとなった。

## 第4章 アビジン吸着

本基盤研究の目的は、CNTのネットワーク形成と、CNTへの生体分子吸着特性の評価である。ここでは、CNTへのアビジン(タンパク質分子)の吸着特性を、主として赤外振動分光を用いて調べた結果を述べる。アビジンは、タンパク質の一つであるが、ビオチン(ビタミンの一種)と特異的な反応を示すことから、生体分子反応の代表としてしばしば取りあげられる。

### 4.1 実験方法

#### 4.1.1 CNT表面へのアビジン吸着

CNT表面へのアビジンの吸着は、IR-ATR および IR-RAS を用いて評価した。以下に実験手順を示す。実験はすべて室温で行った。

- ① アビジン 10 mg を重水 50 ml に溶かし、アビジン溶液を準備する。
- ② ①の溶液 2 ml に CNT 2 mg を投入。
- ③ 5 min 超音波攪拌した後、1 h 静置。1 h 後、CNT は不溶であるのでほぼ沈殿する。
- ④ 溶液の上澄みを IR-ATR で測定。
- ⑤ 沈殿した CNT を純水で洗浄し適当量を基板に滴下、乾燥させる。その後 IR-RAS で測定。

上記手順で、アビジン溶液の溶媒に水でなく重水を使う理由は、水の赤外吸収領域が  $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  にありタンパク質の強い吸収領域と重なるからである。重水の吸収バンドは  $1300\text{ cm}^{-1}$  付近にあり、タンパク質の強い吸収領域とは重ならない。

実験にはすべて、以下のものを用いた。

#### ○ 使用 CNT

今回使用した CNT は Carbon Nanotechnologies Inc. (CNI 社) 製造の、残留触媒粒子を 15 wt% 以下まで精製除去した HiPco 単層カーボンナノチューブを使用した。

#### ○ 使用基板

(12×12) mm の大きさにカットしたシリコンウェハー上に金を膜厚約 100 nm スパッタリングしたものを使用した。

#### 4.1.2 CNT の酸処理

硫酸と硝酸の混酸を用いて CNT に酸処理を施した。以下に手順を示す。実験はすべて室温で行った。

- ① 硫酸/硝酸=3:1 の混酸に SWCNT 4 mg を投入し、超音波処理を任意の時間施す。
- ② 細孔サイズ  $0.5\ \mu\text{m}$  でろ過をし、ろ紙上に CNT を回収。
- ③ 回収した CNT をろ紙ごと純水中で 5 min 超音波洗浄し、再びろ過を行う。
- ④ 回収した CNT をエタノール 20 ml 中に超音波分散させ、酸処理 CNT 分散液を得る。
- ⑤ 上記の酸処理 CNT 分散液 30  $\mu\text{l}$  を基板に滴下乾燥し、IR-RAS およびラマン分光により観測。

また、このときの 1 h 酸処理した CNT を減圧下において乾燥させ、アビジン溶液に投入して 5.1.1 と同様の吸着実験を行った。酸処理 CNT を用いた場合について、アビジン溶液の濃度減少を IR-ATR を用いて観測した。

#### 4.2 結果と考察

図 4.1 にアビジン溶液の ATR スペクトルを示す。図 4.1(a)は CNT 混合前の元の溶液のスペクトルである。 $1640\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1540\ \text{cm}^{-1}$  付近にそれぞれアミド I、アミド II と呼ばれるタンパク質中のペプチド結合に由来する吸収が見られる。図 4.1(b)は CNT 混合後、溶液の上澄みを測定したスペクトルである。アミド I、アミド II 吸収帯域にピークが見られるが CNT 混合前と比べるとかなり吸光度が減少している。このことから溶液中のアビジンが CNT に吸着し濃度が減少したことが分かる。

また、このときのアビジンが吸着した CNT の RAS スペクトルを図 4.2 に示す。図 4.2(a)はアビジン溶液に投入する前、図 4.2(b)は投入後の CNT の赤外吸収スペクトルである。アビジン溶液への投入後、アミド I、アミド II 吸収帯にピークが現れ CNT 表面にアビジンが吸着していることが確認できた。

図 4.3 に酸処理 CNT の RAS スペクトルを示す。未処理の CNT には大きなピークが観測されず、表面にはほとんど官能基がないことが分かる。その後、酸処理を施すと CNT 表面が酸化され  $1740\sim 1750\ \text{cm}^{-1}$  付近にカルボキシル基に由来する  $\text{C=O}$  伸縮振動のピークが観測された。酸処理時間が長くなるにつれピーク強度が増大し、酸化が進行していることが分かる。また、図 4.4 にこのときのラマンスペクトルを示す。酸化が進むにつれ  $1350\ \text{cm}^{-1}$  付近にある欠陥由来のシグナルである D-バンドが増大し、 $200\sim 280\ \text{cm}^{-1}$  付近の RBM が減少している。このことから CNT 表面に欠陥が導入され構造が破壊されていることが分かる<sup>7)</sup>。参考として以下にラマンスペクトルの D/G 比を示す。この値は、同一基板上の異なる三点について計測した値の平均を取ったものである。

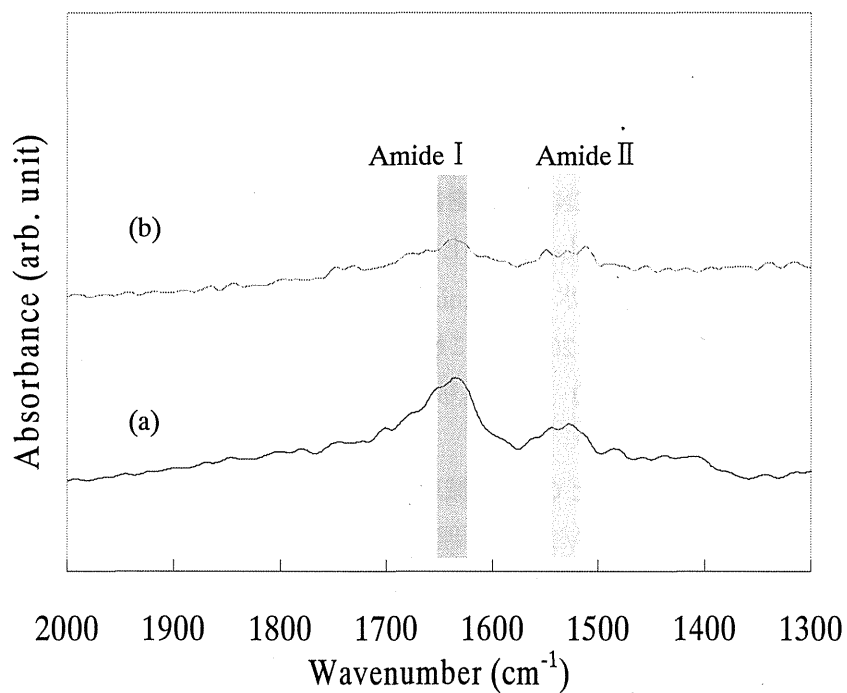


図 4.1 アビジン溶液の ATR スペクトル

(a) 元の溶液 (CNT 混合前) (b) CNT 混合、分離後の溶液

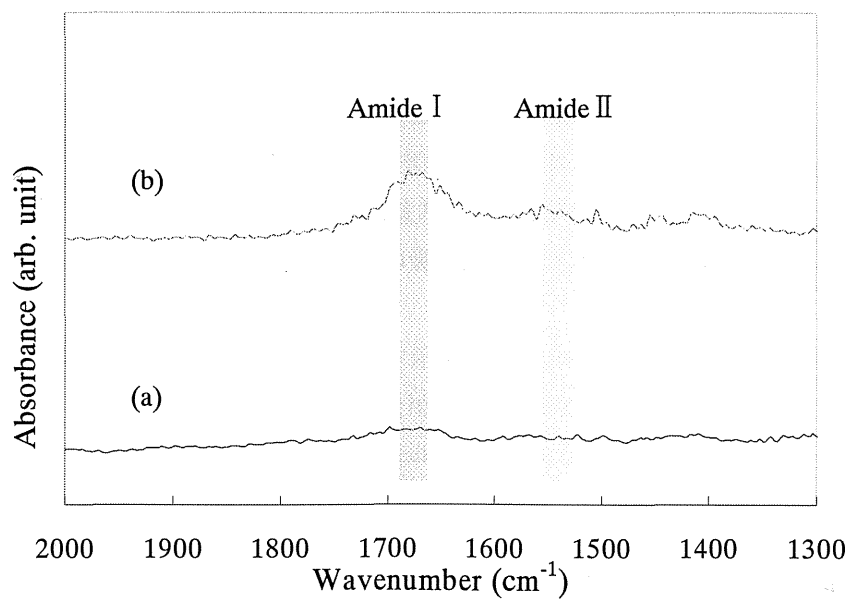


図 4.2 アビジン吸着 CNT の RAS スペクトル

(a) 未処理 CNT (b) アビジン吸着 CNT

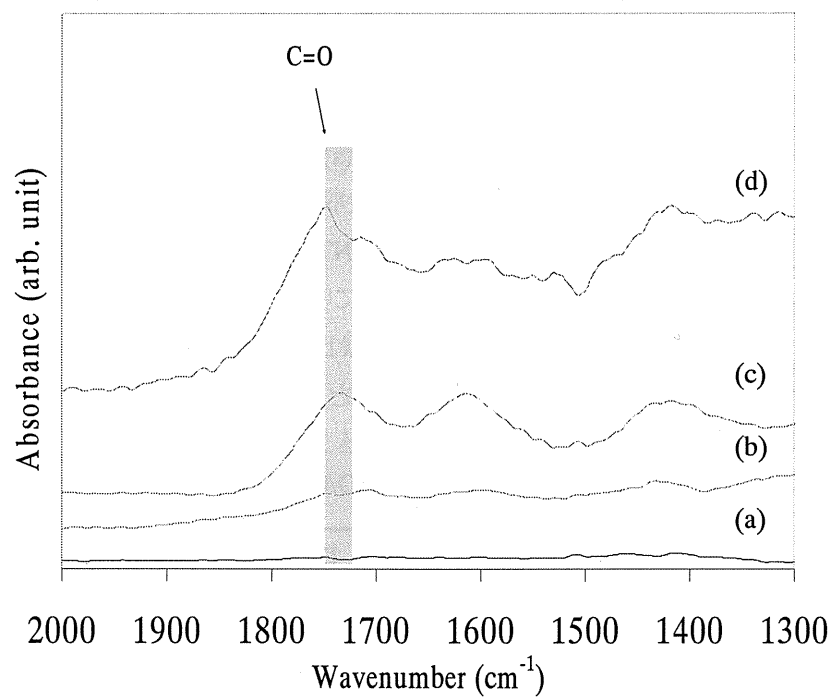


図 4.3 酸処理 CNT の RAS スペクトル  
酸処理時間：(a) 未処理 (b) 30 min (c) 1 h (d) 4 h

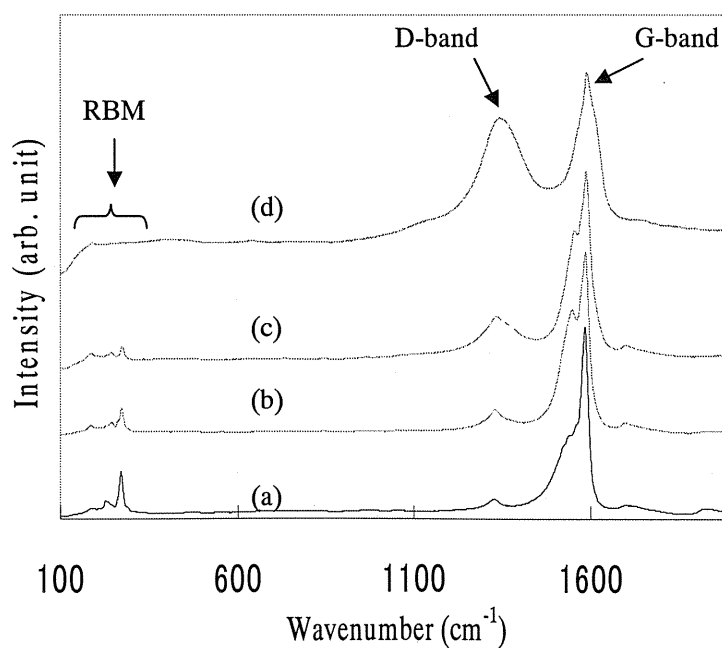


図 4.4 酸処理 CNT のラマンスペクトル  
酸処理時間：(a) 未処理 (b) 30 min (c) 1 h (d) 4 h

この酸処理した CNT を用いて同様の手順でアビジンの吸着を行った。測定したアビジン溶液の ATR スペクトルを図 4.5 に示す。比較のため、未処理 CNT を用いたときの結果も合わせて示す。このときアミド I、アミド II 吸収帯に現れるピーク強度から溶液中のアビジン濃度および CNT の分子吸着力を比較した。未処理 CNT を用いて吸着を行った場合（図 4.5(b)）、CNT を投入しないときのスペクトル(図 4.5(a))と比べてアビジン濃度はかなり減少しているが、アミド I、アミド II 吸収帯にはまだ吸収が見られ、溶液中に未反応のアビジン分子が残留していることが判る。一方、酸処理 CNT を用いた場合（図 4.5(c)）はピークがほぼ消失しており、ほとんどのアビジンが CNT に吸着したと思われる。また図 4.5(c)において  $1730\text{ cm}^{-1}$  付近にピークが観測されるが、これは溶液中に一部混じった酸処理 CNT のカルボキシル基由来の赤外吸収が観測されたものと思われる。

表 4.1 酸処理 CNT の D/G 比

酸処理時間	D/G 比
0 min(未処理)	0.0426
30 min	0.0896
1h	0.162
4h	0.630

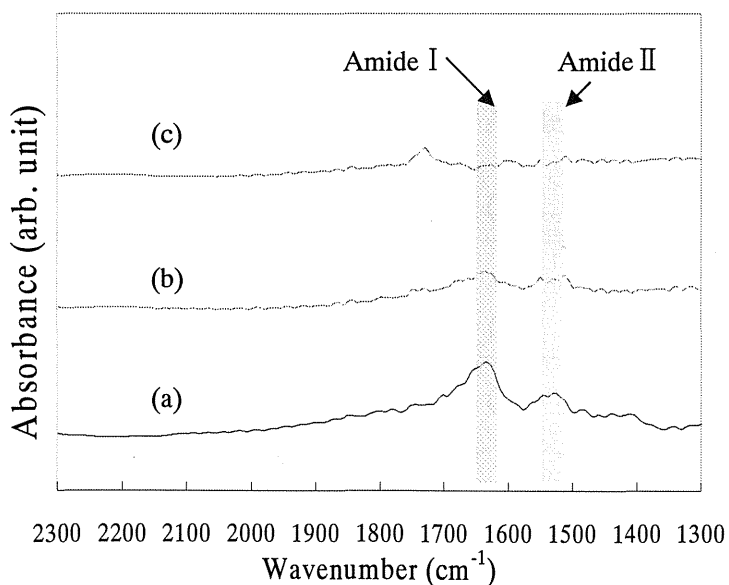


図 4.5 アビジン溶液の ATR スペクトル

- (a) 元の溶液 (CNT 混合前)    (b) 未処理 CNT 混合後  
(c) 酸処理 CNT 混合後

以上のことから酸処理 CNTの方がアビジンを多量に吸着することが示された。理由として、カルボキシル基などで終端された電荷を有する表面は電荷の正負によらず多くのタンパク質を吸着することが報告されており、この場合も酸化によって CNT 表面へカルボキシル基が修飾されたことが影響していると思われる。

#### 4.3 まとめ

本章では、タンパク質吸着の代表として、アビジンの吸着に伴う赤外振動分光の結果を述べた。次章でアルブミン吸着を扱うが、タンパク質分子の吸着と言う点では共通するので、次章の最後にまとめて考察することにする。



## 第5章 血清アルブミン吸着

アルブミンは、血液中に含まれるタンパク質である。ここで、肝臓疾患の病因物質であるビリルビンを血漿吸着療法により除去する場合を考える。ビリルビンの多くは、アルブミンに吸着しており、吸着療法で除去する場合を考えると、アルブミンの吸着特性が重要となる。ここでは、CNT を血漿吸着療法の吸着剤として用いる場合を想定し、アルブミンの吸着特性を赤外振動分光により評価した。

### 5.1 実験方法

#### 5.1.1 未処理 CNT・酸処理 CNT への血清アルブミン吸着

未処理 CNT、および反応時間の違う数種類の酸処理 CNT について血清アルブミンの吸着を行った。測定は IR-RAS を用いて行い、ピーク強度の違いから血清アルブミン吸着量についての評価を行った。以下に実験手順を示す。実験はすべて室温で行った。

- ① CNT 標準分散液および 4.1.2 で作成した酸処理 CNT 溶液を 30  $\mu$ l 取り、金スパッタ基板に滴下乾燥させる。
- ② ①の基板を血清アルブミン溶液 5 ml に浸して 20 min 静置。
- ③ 余分な分子を洗い落とすため、純水中で vortex 洗浄。
- ④ エアガンで水分を飛ばした後、IR-RAS で観測。

また血清アルブミン単体でのスペクトルを確認するため、血清アルブミン溶液数滴を基板に滴下乾燥させたものを IR-RAS で観測した。さらに、上記手順③の操作によって基板に付着した余分なアルブミンが洗い落とされていることを確認するため、CNT を付けていないさらの基板を用いて手順②~④の操作を行った。

#### ○ CNT 標準分散液

未処理の HiPco 単層 CNT 4 mg をクロロホルム 20 ml にプローブ型超音波分散機を用いて分散させたものを CNT 標準分散液として用いた。実験では、これを適量取って基板に滴下乾燥させて用いた。

#### ○ 血清アルブミン溶液

体内における環境を想定して血清アルブミン濃度 50 g/l、食塩濃度 9 g/l となるよう混合し

た水溶液を実験試料として用いた。

### 5.1.2 高分子を用いた CNT 表面のコーティング

CNT 表面を高分子でコーティングする手法は現在主に CNT 分散に用いられている。本実験では分散と同時に、表面状態を変化させた場合の吸着について調べることを目的として、CNT の高分子コーティングを行った。得られたコーティング CNT を用いて 4.1.1 と同様に血清アルブミンの吸着を行った。以下に手順を示す。実験はすべて室温で行った。

- ① 濃度 0.5 mg/ml の任意のポリマー溶液 10 ml に CNT 2 mg を投入。
- ② プロブ型超音波分散機を用いて①の溶液を 5 min 攪拌。
- ③ 細孔サイズ 0.5  $\mu\text{m}$  のろ過をし、ろ紙上に CNT を回収。
- ④ 回収した CNT をろ紙ごと純水中で 5 min 超音波洗浄し、再びろ過を行う。
- ⑤ 回収した CNT を純水 20 ml 中に超音波分散させ、ポリマーコート CNT 分散液を得る。
- ⑥ ⑤の CNT 分散液 200  $\mu\text{l}$  を基板に滴下し、100  $^{\circ}\text{C}$  の大気中で 10 min 加熱乾燥させる。
- ⑦ 上記 CNT 分散基板を血清アルブミン溶液 5 ml に浸して 20 min 静置。
- ⑧ 余分な分子を洗い落とすため、純水中で vortex 洗浄。
- ⑨ エアガンで水分を飛ばした後、IR-RAS で観測。

ろ過をすると、ろ紙に CNT がある程度付着するため少し量が減ってしまう。ろ過を 2 回行った後の CNT の収率を別途測定すると重量比約 70 %であった。そこで、2 回ろ過後の CNT が 70 %に減ったと仮定すると、上記分散液 200  $\mu\text{l}$  中に CNT は 14  $\mu\text{g}$  含まれている。そこで、クロロホルム溶媒の未処理 CNT 14  $\mu\text{g}$  を基板に滴下分散し、これに⑦~⑨の手順でアルブミンを吸着させて比較対照とした。

また、CNT の分散度が吸着に及ぼす影響を調べるため、CMC-CNT を 300  $^{\circ}\text{C}$  で 15 min 熱処理して CMC を焼却除去した。これについて同様に⑦~⑨の手順でアルブミンを吸着させて吸着量を測定した。

#### ○ 使用した高分子

本実験には次に示すような両親媒性の高分子を用いた。一般に CNT は疎水性であるため、界面活性剤のような両親媒性の高分子と共に攪拌すると、疎水性相互作用によって高分子の疎水部が同じく疎水性の CNT を包み込みミセル形成して水に溶解する。特性の違いを見るため、今回は異なる 3 種類の高分子を用いて実験を行った。以下に、本実験に使用した高分子を示す。

(a) カルボキシメチルセルロース (carboxymethylcellulose, CMC)

アルカリセルロースにクロロ酢酸を反応させて作られる。カルボキシメチル基 ( $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) の存在により陰イオン性の高分子であり、水に可溶である。

(b) キトサン

カニやエビなどの甲殻類の外骨格から得られるキチンを、濃アルカリ中での煮沸処理等により脱アセチル化して作られる。アミノ基の存在により陽イオン性の高分子である。希酸に可溶であるが、水にはほぼ不溶。本実験ではまずキトサン 20 mg を純水 10 ml、硝酸 1 滴と共に混合し、1 h 程度かけて溶解させた。その後、水を足して任意の濃度に調整した。

(c) Brij 700

親水部が非電解質、つまりイオン化しない親水性部分を持つもので、それに疎水性のアルキル鎖がつながった非イオン性の界面活性剤。また親水部は PEG 構造をしており、タンパク吸着を阻害する。

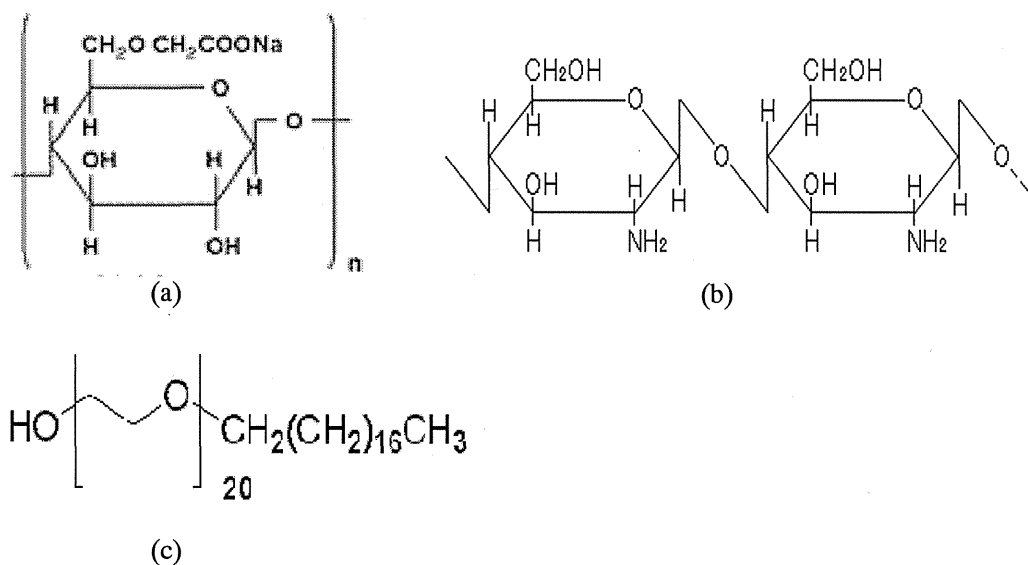


図 5.1 実験に使用した高分子

(a) CMC (陰イオン性)    (b) キトサン (陽イオン性)    (c) Brij 700 (非イオン性)

## 5.2 結果と考察

図 5.2(a)はアルブミン溶液数滴を基板上に滴下乾燥させたものの RAS スペクトルである。アビジンと同様  $1640\text{ cm}^{-1}$ 、 $1540\text{ cm}^{-1}$  付近にそれぞれアミド I、アミド II と呼ばれる領域にタンパク質中のペプチド結合に由来する吸収が見られる。図 5.2(b)はアルブミン溶液に浸漬する前の単体の CNT であり、特に目立ったピークは見られない。図 5.2(c)はアルブミン溶液に浸した後の CNT であり、タンパク由来と思われるピークが新たに出現している。このことから CNT 表面にアルブミンが吸着したことが確認できた。また、図 5.3 は基板自体への吸着が無いかどうかを確認した実験の RAS スペクトルである。CNT 分散基板への吸着タンパク (図 5.3(a))、および基板自体へ吸着しているタンパクのスペクトル (図 5.3(b)) を見ると、基板のみの表面にはほとんどタンパクが無いことが分かる。よって、CNT へ吸着したものの以外の余分なアルブミンは洗い落とされていることが確認できた。さらに、CNT は吸着量が多いだけでなく、吸着保持力に優れていることも示された。

酸処理 CNT を用いて同様の吸着実験を行ったときの結果を図 5.4 に示す。比較のため図 5.4(a)に未処理 CNT を用いた場合の図を示す。このときアミド I およびアミド II 吸収帯のピーク強度からタンパクの存在量、すなわち CNT へのアルブミン吸着量を評価した。図 5.4 より、CNT の酸化が進むほどタンパク吸着量が増大していることが分かる。参考のため、未処理 CNT を用いた場合のアミド I ピーク強度を 1.00 として、それぞれのスペクトルにおけるアミド I ピークの強度比を求めた (表 5.1)。

CNT を酸処理したとき表面に導入される COOH 基は中性溶液中では負電荷を有する官能基であり、5.1.2 では負電荷を持つ酸処理 CNT が正電荷のアビジンを多量に吸着することが確認された。ここでは、負電荷をもつ酸処理 CNT が同じく負電荷のアルブミンを多量に吸着している。このことから、電荷を有する表面は電荷の正負によらず多くのタンパク質を吸着するということと言える。

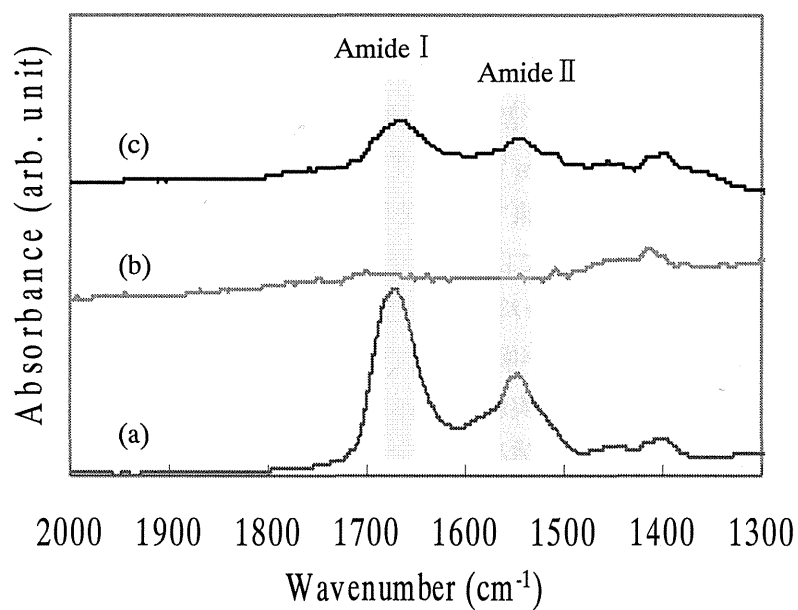


図 5.2 アルブミン吸着 CNT の RAS スペクトル

(a) 滴下乾燥アルブミン (b) 未処理 CNT (c) アルブミン吸着 CNT

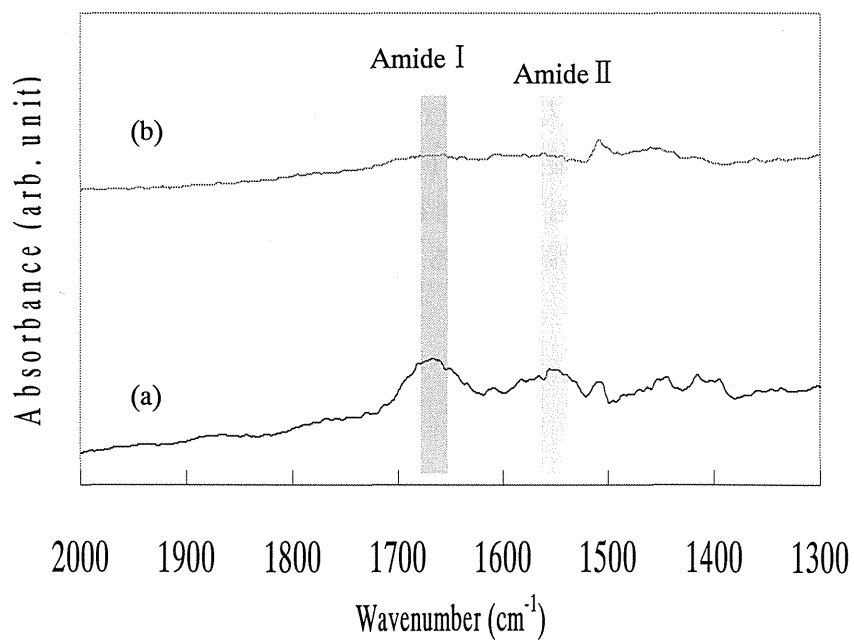


図 5.3 CNT および基板へのアルブミン吸着 (RAS スペクトル)

(a) CNT (b) 基板単体

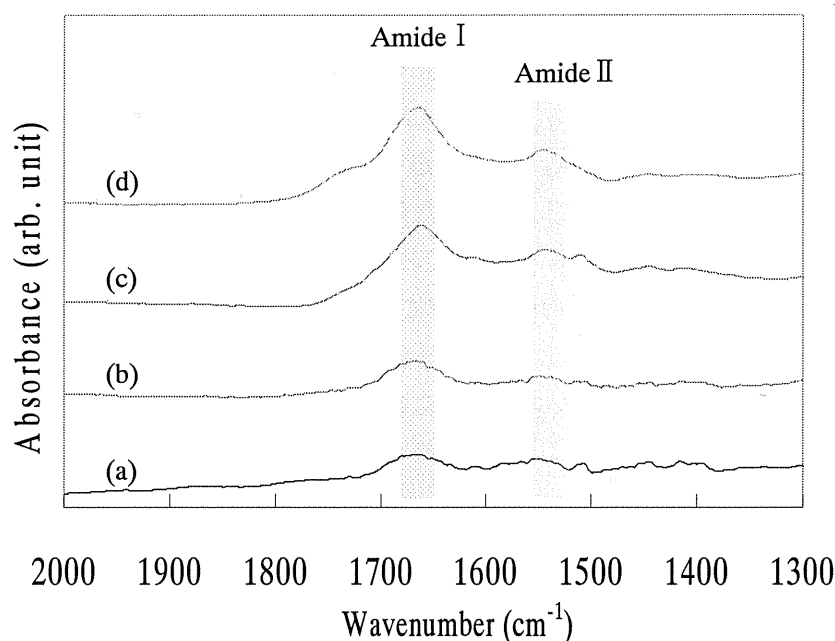


図 5.4 酸処理 CNT へのアルブミン吸着 (RAS スペクトル)  
酸処理時間 : (a) 未処理 (b) 30 min (c) 1 h (d) 4 h

表 5.1 酸処理 CNT へのタンパク吸着量の比較

使用 CNT(酸処理時間)	アミド I ピーク強度比
0 min (未処理)	1.00
30 min	1.30
1 h	1.92
4 h	3.31

図 5.5 はそれぞれの高分子コート CNT を水に溶かした分散液の写真である。比較のため、未処理 CNT を水に入れたものを図 5.5(a) に示す。図 5.5 より、高分子でコーティングすることによって、水によく溶けて分散することが分かる。図 5.6 はそれらの分散液を基板に滴下乾燥させた、CNT 分散基板の SEM 像である。ただし、図 5.6(a) 未処理 CNT 分散基板は 5.1.2 の実験手順で示したとおり、クロロホルム溶媒を用いた分散である。また図 5.6(e) は CMC-CNT を分散させた後、CMC のみを焼却除去した基板である。未処理 CNT はその大部分がバンドル上で固まって存在していたが、その他の CNT は完璧な単分散とは行かないまでも概ね満遍なく基板上に分散していた。

図 5.7 はそれぞれの分散 CNT にアルブミンを吸着させたものの RAS スペクトルである。

吸着量の参考として、未処理 CNT を用いた場合のアミド I ピーク強度を 1.00 とした時の各スペクトルにおけるアミド I ピークの強度比を求めた（表 5.2）。CMC およびキトサンのようなイオン性高分子でコーティングされた CNT は、未処理のものに比べてかなり吸着量が増大していることが分かる。逆に、PEG 構造を持つ Brij-CNT は吸着量が減少しており、確かにタンパク質の吸着を阻害している。また熱処理後の CMC-CNT 基板は、CMC 除去後も分散度において未処理 CNT 基板より優っており、より多くのタンパク質を吸着できている。

以上のことから、CNT 表面における吸着には、CNT の表面化学状態・CNT の分散度の 2 点が重要であることが示唆された。このように、従来は CNT の分散のみに用いられてきた高分子コーティングの手法をタンパク吸着に応用できることを見出した。

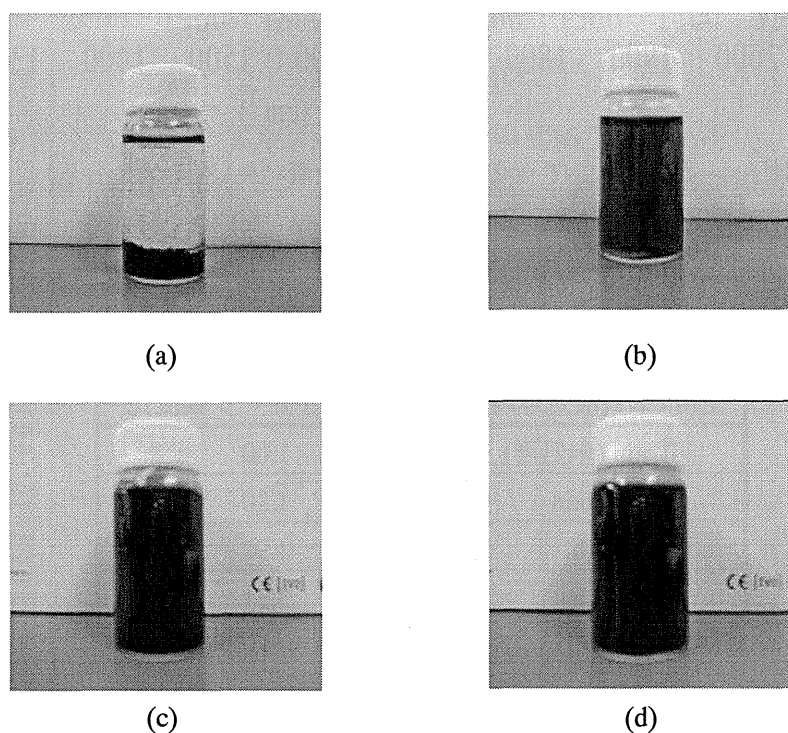
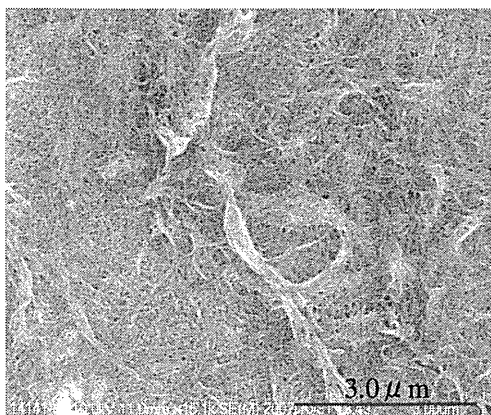
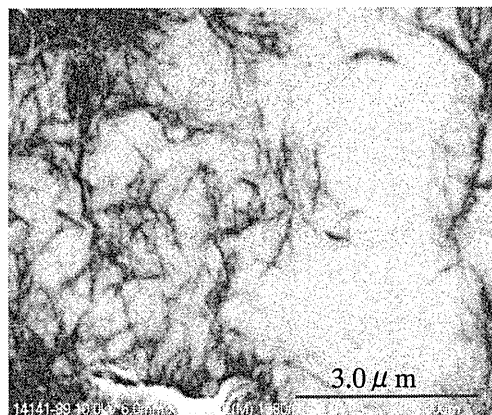


図 5.5 CNT 分散液（溶媒：水）

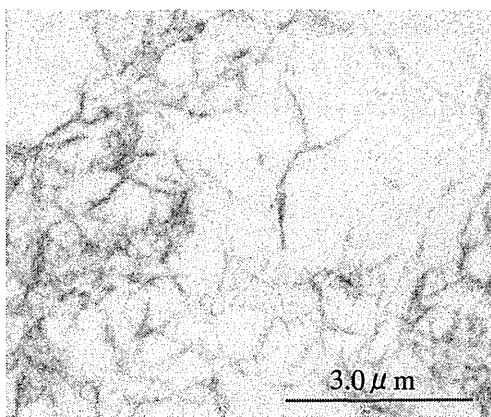
(a) 未処理 CNT (b) CMC-CNT (c) キトサン-CNT (d) Brij-CNT



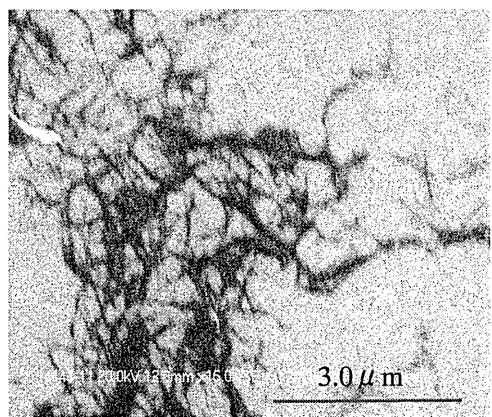
(a)



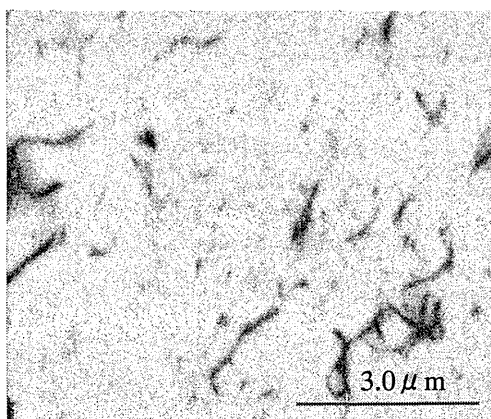
(b)



(c)



(d)



(e)

図 5.6 CNT 分散基板の SEM 像

(a) 未処理 CNT (b) CMC-CNT (c) キトサン-CNT (d) Brij-CNT  
(e) CMC-CNT (300℃熱処理後)



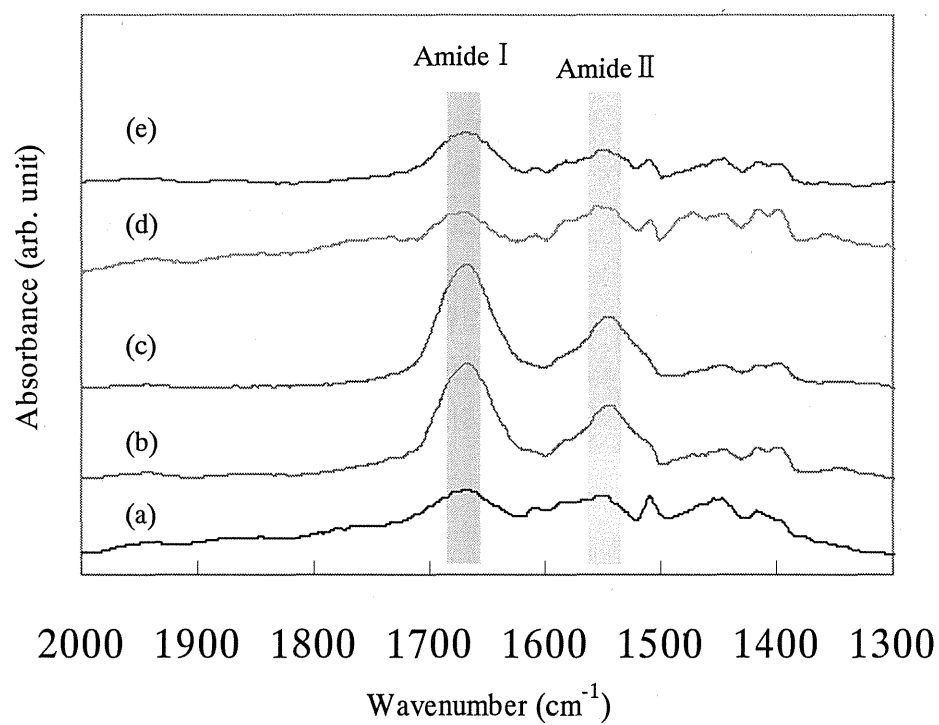


図 5.7 高分子コート CNT へのアルブミン吸着 (RAS スペクトル)  
 (a) 未処理 CNT (b) CMC-CNT (c) キトサン-CNT (d) Brij-CNT  
 (e) CMC-CNT (300℃熱処理後)

表 5.2 高分子コート CNT へのタンパク吸着量の比較

使用 CNT	アミド I ピーク強度比
未処理 CNT	1.00
CMC-CNT	3.13
キトサン-CNT	3.43
Brij-CNT	0.89
CMC-CNT (熱処理後)	1.37

### 5.3 タンパク質吸着のまとめ

本基盤研究では、CNT の分子吸着特性について FT/IR を用いて評価した。前章と本章で述べた CNT 表面への 2 種のタンパク吸着について、まとめる。

まずアビジンの吸着に関しては、粉末状の CNT をアビジン溶液に混合・分離することによって、溶液中のアビジン濃度の減少および CNT への吸着を確認した。このとき、溶液の ATR スペクトルにおけるタンパク質のピーク強度減少と、CNT の RAS スペクトルにおけるピーク強度増大は互に対応していた。このように IR-ATR と IR-RAS を組み合わせることで分子の動向を逐一評価でき、タンパクが確かに CNT へ吸着していることが確認できた。また今回、酸処理を施した CNT を用いて同様の実験を行った。その結果、酸処理 CNT の方がアビジンを多量に吸着することが示された。

次に血清アルブミンの吸着については、基板上に CNT を滴下分散し基板ごとアルブミン溶液に浸漬して CNT へのタンパク吸着を行った。ここでは未処理の CNT 以外に、反応時間の違う数種類の酸処理 CNT、高分子でコーティングした CNT を用いてそれぞれに血清アルブミンを吸着させた。タンパク質に起因する吸収帯のピーク強度からタンパクの存在量、すなわち CNT へのアルブミン吸着量を評価した。酸処理 CNT を用いた実験では、CNT の酸化が進むほどタンパク吸着量が増大することを確認した。

また高分子コート CNT のタンパク吸着には実験試料として次の 3 種を用いた：① CMC-CNT、②キトサン-CNT、③Brij-CNT。さらに CNT の分散度が吸着に及ぼす影響を調べるため、CMC-CNT を基板に分散させた後 CMC のみを焼却除去したもの（即ち表面修飾なしで分散度が未処理 CNT よりも良いもの）についても調べた。実験の結果、CMC およびキトサンのようなイオン性高分子でコーティングされた CNT は、未処理のもの比べてかなり吸着量が増大した。逆に、PEG 構造を持つ Brij-CNT は吸着量が減少しており、タンパク質の吸着を阻害していることを確認できた。また熱処理後の CMC-CNT 基板は、もとの CMC-CNT よりは吸着量が少ないが、未処理 CNT よりも多くのタンパク質を吸着していた。以上のことから CNT 表面における吸着には、CNT の表面化学状態・CNT の分散度の 2 点が重要であることが示唆された。このように、従来は CNT の分散のみに用いられてきた高分子コーティングの手法をタンパク吸着に応用できることを見出した。

以上のように CNT 表面は生体分子の吸着に有力な材料であることから、微量生体分子の収集・検知、あるいは有害物質除去等の医療への応用が期待される。またそのような応用へ向けては、CNT 表面の状態制御が重要な技術であることが示された。

## 第6章 結論

カーボンナノチューブ(CNT)は、機械的、化学的、電氣的に優れた特性を持つナノワイヤである。本研究により、CNTの架橋成長とCNTの接木は、CNTの三次元的ネットワークを形成するのに有力な手段であることが確認された。こうしたCNTネットワークは、生体分子と同スケールの表面を持つため、生体環境、すなわち溶液環境でさまざまな生体分子と効率よく相互作用することが期待される。実際、ポーラスシリカを用いたCNTシートは、DNAの高効率固定の場として有望であることが示された。CNTはネットワークを構成しているので、ネットワークに吸着した生体分子の高感度検出にも有望である。

CNTへのタンパク分子の吸着挙動については、赤外振動分光法により、直接確認することができた。このとき、吸着はCNT表面の処理に敏感であり、CNTの生体分子検出や吸着剤応用においては、CNT表面制御技術が重要であることが明らかとなった。

以上の成果に基づき、今後の研究の展開を述べる。まず、タンパク質分子吸着については、高効率の吸着が可能になったことが明らかとなったので、今後は医療応用を中心に研究を進める。また、ここで明らかとなったように、CNTのネットワーク形成技術は、生体物質間反応を用いても可能であることが分かったので、生体分子反応によるCNT接続などへ展開する。さらに、CNTとタンパク質の相互作用は、CNTネットワークと細胞との相互作用の基礎であり、今後はCNTと細胞との相互作用検出、CNTによる細胞内シグナルの検出、などへも研究を進める予定である。