

# 分子選択性を持つグラフェン共振センサによる高感度質量計測

## Highly sensitive mass measurement using graphene resonant sensor with molecular selectivity

豊橋技科大 °(M2)喜種 慎, 澤田 和明, 高橋 一浩

Toyohashi Tech., °Shin Kidane, Kazuaki Sawada, Kazuhiro Takahashi

E-mail: kidane.shin.co@tut.jp

### 1.はじめに

基板から自立させた架橋グラフェンを使った MEMS 共振型センサは、薄くて軽いグラフェンの特徴から極めて高い感度のセンサ実現が期待されている。グラフェン共振型センサの既報論文として、ペンタセンを蒸着して高感度に質量測定を行った報告があるが [1]、物理吸着による質量変化を測定していることから分子選択性をもつセンサとして機能しておらず、また蒸着されたペンタセンの膜厚はグラフェンの膜厚より数倍厚い事から、本質的なグラフェン共振器の質量感度を得た報告ではない。こうした課題のため本研究ではこれまでにキャビティを封止した架橋グラフェン構造を作製し (Fig.1)、架橋グラフェン上に分子を認識するレセプター修飾処理を行う事で、選択的分子検出を実現している [2]。本発表では架橋グラフェン上にレセプターの化学修飾を行い、抗原抗体反応によって分子吸着をさせた際の共振周波数シフトから、選択的に吸着した分子の質量測定を行った結果を報告する。

### 2.共振周波数測定方法

本研究では架橋グラフェンの共振周波数の計測手法としてレーザー励起を使う振動計測法を用いた [3]。Fig.2 にレーザー励起振動計測系の模式図を示す。プローブレーザーとして波長 638 nm の CW レーザーを用い、加振レーザーには周波数変調をかけた波長 405 nm のレーザーを用いた。本方式では架橋グラフェンの固有振動数と同じ周波数で、レーザーを照射すると、架橋グラフェンが共振する。本センサは架橋グラフェンと基板との間に光干渉計が形成されているため、グラフェンが振動することで光干渉ピークが変動する。この状態でプローブレーザーを照射すると共振周波数と一致した反射光強度の時間変化が得られるため、フォトディテクタ (PD) の出力をスペクトラムアナライザで測定する事で共振周波数を取得する。

### 3.共振周波数変化の測定結果

分子の選択的検出のため、抗原抗体反応を利用してグラフェン上にターゲット分子を吸着させて質量測定を行った。処理前に共振周波数測定をした後、グラフェンに抗体をつける架橋剤として 1-ピレンブタン酸スクシンイミジルエステル (PBSE) を溶液中で修飾し、PBSE を介して anti-HSA 抗体をグラフェン上に固定化した。その後 HSA 抗原溶液 (濃度 100 ng/mL) に 60 分浸漬させた後チップを乾燥して共振周波数を測定した。測定は圧力が  $3 \times 10^2$  Pa の真空チャンバー内にチップを入れて行った。共振測定の結果、処理前の共振周波数が 5.855 MHz、抗原抗体反応後の共振周波数が 4.970 MHz となり、-0.885 MHz の共振周波数シフトが得られた (Fig.3)。架橋グラフェンに吸着した質量  $\Delta m$  は次の式で表される。

$$\Delta m = -2m\Delta f/f_0 \quad (1)$$

$\Delta f$  が測定で得られた周波数シフト、 $f_0$  が処理前の共振周波数である。 $m$  は可動膜のグラフェンの質量で今回の測定で用いた架橋グラフェンの質量は 45.49 fg である。これらの値から吸着した質量は 13.7 fg であることが分かった。この値から質量感度を算出すると

15.5 zg/Hz となり、従来のシリコン共振センサの質量感度 ( $\sim 0.5$  ag/Hz) [4] より 10 倍以上優れた感度を示唆する結果が得られた。以上より架橋グラフェン上に選択的に吸着した分子の質量測定を実現した。

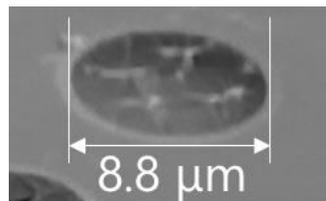


Fig.1 SEM image of graphene resonant sensor.

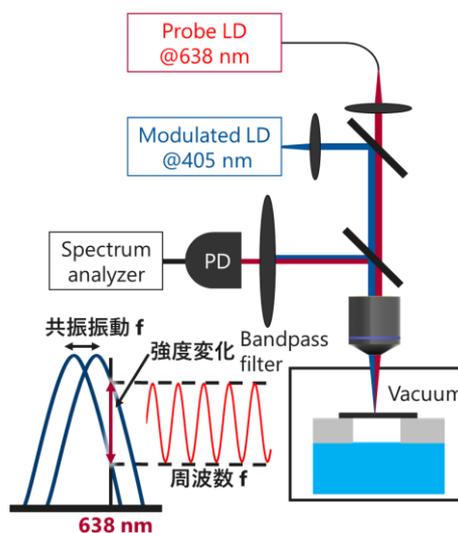


Fig.2 Schematic of the measurement system.

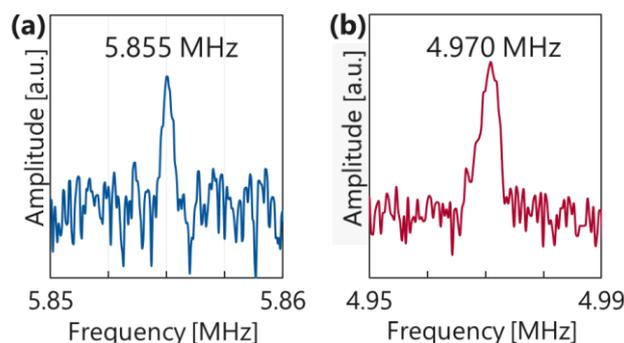


Fig.3 Measured resonance frequency of (a) initial condition and (b) after antigen-antibody reaction.

#### 参考文献

- [1] C. Chen, et al., *Nat. Nanotechnol.*, 4, pp.861-867 (2009)
- [2] S. Kidane, et al., *Proc. IEEE OMN2018*, Lausanne, Switzerland, TH3.4
- [3] J. LEE, et al., *ACS Nano*, 7, pp.6080-6091, (2013)
- [4] I.B Beak, et al., *Sci. Rep.*, 7, 46660, (2017)