

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2012～2014
課題番号：24651141
研究課題名(和文) SPMを用いたグラフェンのナノポア加工

研究課題名(英文) Nanopore processing of graphene using SPM

研究代表者
田中 裕行(Tanaka, Hiroyuki)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：20314429
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：たった1原子の厚さの蜂の巣状の炭素原子のシートであるグラフェンを利用し、次々世代DNAシーケンシング技術の一つとして開発が期待されているグラフェンナノポアの作成を試みた。大がかりで高価な装置の代わりに独自の手法を開発し、ニッケルの蒸着に成功し、一方で、新たな結晶成長基板を採用するなどの工夫をすることで、原子レベルで平坦なニッケル(111)及び白金(111)基板を安価で簡便に作成することに成功した。さらに、それらの表面の上にグラフェンをそれぞれ成膜することに成功した。現在も共同研究継続中であり成果は発展しつつある。

研究成果の概要(英文)：By using graphene (a sheet having a thickness of honeycomb carbon atoms of only one atom) as a pore material, it was attempted to create a graphene nanopore for a next generation DNA sequencing technology. A unique technique is developed to deposit nickel, instead of using expensive equipment. A new crystal growth substrate is also adopted. Consequently, atomically flat nickel (111) and it succeeded in platinum (111) are created at low cost and in convenient manner. Furthermore, it succeeds in making the graphene respectively formed on their surfaces. The results are being developed in joint research.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 走査プローブ顕微鏡 走査トンネル顕微鏡 超高真空 清浄表面 Ni(111) Pt(111)

1. 研究開始当初の背景

近年、ゲノムの研究だけでなく、いわゆるテラーメイド医療や、パンデミック防止やセキュリティ・鑑識などで重要となる次々世代シーケンシング技術の開発は、国内外で熾烈な競争になっている。米国の NIH は、この最終目標を(ゲート電極型)固体ナノポア(右図)に設定し\$1000 シーケンシングを実現する計画を進め、ハーバードのグループに多額の研究費の多くが割り当てられている。申請者も、単一分子シーケンシングの実現を目指し、独自の DNA 分子の伸張固定方法(成立特許第 4318978 号)を開発し、世界で初めて走査トンネル顕微鏡(STM)で、実際の単分子 DNA の塩基識別を実現している(Nature Nanotechnology 4 (2009) 518)。残念ながら固体ナノポアでは DNA の塩基が読まれた報告例は未だに皆無である。いわゆるシリコンテクノロジー(微細加工技術)を駆使しても、DNA が通過するポアを適切な位置(電極間の中心)に適切な大きさ(1~2 nm)で加工することが精度の限界で出来ないことが一因である。

なお、MCBJ(機械的破断接合)では、塩基長の短い核酸(オリゴマー)は塩基配列が読まれている。

研究開始当初、ナノポアを作成する微細加工技術である収束イオンビームは、ガリウムや電子を照射するタイプが主流であったが、近年、ヘリウムイオンを用いるタイプ、すなわちヘリウム顕微鏡が普及し始めた。ヘリウム顕微鏡は電子を用いるタイプ(電子顕微鏡)に比べ、水平・垂直のいずれの解像度も高く、nm 以下の高解像イメージング及び 10nm 以下の構造の高速加工を行うことが可能である。また、研究期間中に、日本国内(NIMS)で共用利用装置として導入され、また所属研究所にて導入され稼働するようになった。

2. 研究の目的

次々世代シーケンシング技術の本命とされ、世界中で熾烈な研究開発されているゲート電極型固体ナノポア(デバイス)は、未だに技術的課題がある。DNA に適した微少なポアを現在のシリコンテクノロジー(微細加工技術)では作成困難なところである。その技術的困難を解決するために、ゲート電極型ナノポア上にグラフェンを製膜し、そのグラフェンに適したサイズのナノポアを適した位置に形成する方法を提案し、さらに、そのグラフェンナノポア形成の手法として、走査トンネル顕微鏡の白金探針による陽極酸化法を提案する。STM の白金探針を音叉型プローブ非接触原子間力顕微鏡に融合させたシステムを開発し、様々なグラフェンのモデル基板においてグラフェンナノポアの形成条件を最適化し、さらに、実際のナノポアデバイス上に形成されたグラフェンにおいてナノポア加工を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

ゲート電極型固体ナノポアやナノMCBJ(Mechanically Controllable Break Junction)などのデバイスの上に CVD(化学気相成長)で形成されたグラフェンの適切な位置に適切な大きさのグラフェンナノポアを、STM による陽極酸化により形成するための技術開発を行う。

最終目標はナノデバイス上のグラフェンであるが、ナノデバイスは共同研究により提供いただくため、入手できないあるいは時期尚早な場合は、代替の「モデル基板」に固定されたグラフェンを用いる。(モデル・・・シリコンやウェル加工されたシリコン基板、校正用グリッド基板、アモルファステフロン中に固められたグラフェンを独自のテフロン加工技術によって、フリースタANDING化させた基板)

本研究では、グラフェンをナノデバイス上に自ら形成(正確には「転写」「トランスファー」)することが必要になる。つまり、トランスファーするグラフェンの作成が必須となる。

グラフェンの作成方法としては、(キッチン)グラファイトのテープ劈開、有機溶媒中でのグラファイトの超音波衝撃劈開、CVD(化学気相成長)による成膜などがある。グラファイトから剥離する手法では、グラフェン(薄膜グラファイト)の大きさは、通常数ミクロンから数十ミクロンである。この薄膜グラファイトを基板に吸着させ、適切な厚みの薄膜グラファイト、すなわちグラフェンに対して加工を行う。しかしこの方法では、グラフェンがどこに転写されるかは予測できず完全に運任せとなる問題がある。ナノデバイスのポア部分が超並列でたくさんあれば、たまたま転写されたところを使えばよいとも言えるが、現時点では全く現実的ではない。そこで、CVD で作成されたグラフェンを転写することが必須となり、そのようなグラフェンの作成を行った。さらに、CVD によりグラフェンを作成する為には、銅、ニッケル、白金(属)等の金属基板が必要となり、さらに、高品質のグラフェンを得るためには、原子的に平坦な金属基板表面が必要となる。なお、グラフェン作成基板として銅が用いられるが、グラフェン成膜条件温度が銅の融点近く、表面の平坦性が損なわれてしまい、高品質なグラフェン基板が作成できないことがわかったため、銅基板に関する成果は本報告書では割愛する。

4. 研究成果

(1)Ni(111): 火炎溶融法

直径 0.5mm の Ni 線(純度 99.99%)を酸素水素炎により溶融させ結晶面を作成し(図 1 左上インセット)、表面形状を原子間力顕微鏡(AFM)で可視化した(図 1)。図 1 に示すように、面心立方格子金属の(111)面らしい特

徴が見られる。

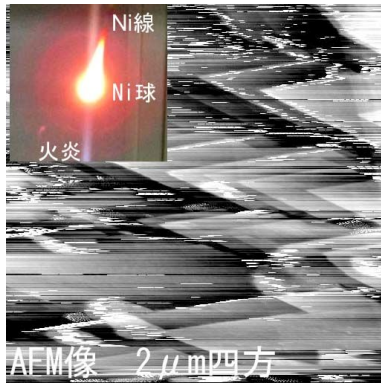


図1 Ni基板：火炎溶融法

なお、AFM像がやや乱れて見えるのは、いわゆる防音ボックス・高温槽のない、即ち、大気下の温度変化の大きな環境でAFM観察を行ったためである。Ni線から球を作成することは職人的技術を必要とすることも明らかになった。

本成果は、マイクロトーチだけで単結晶表面を作成できる意外性の観点からは価値があるが、後述の一般的な真空装置と独自に開発した蒸着技術を用いた場合に比較すると、位置づけとインパクトは劣る。また、展望に関しても、同様に、後述の成果を使うべきであると、現時点では認識している。

(2) Ni(111) / HOPG

Ni(111)上のグラフェンは、下地基板との格子ミスマッチが少ないことで有名である。Ni(111)の平坦面の作成を試みた結果、簡便かつ安価にNiを蒸着する手法を開発する思わぬ成果を得た。(詳細は割愛するが)従来の問題点のみ簡潔に触れておく。金、銀、銅などの貴金属は、通常、真空チャンバー内で、タングステン線から作成したバスケットに貴金属断片を入れ、タングステンバスケットを通電加熱することにより貴金属断片を融解・蒸着を行う。ところが、ニッケル等ではタングステンと合金を作るため、タングステン線の破断に至りうまくいかない。(図2)



図2 合金化し破断したタングステン線

そのためニッケルを蒸着する場合は電子ビーム蒸着(EB蒸着)やスパッタ蒸着など大が

かりで高価な装置が必要となり、研究の大きな障壁となりうる。

金銀銅等の蒸着基板に用いられるマイカ(天然雲母)は600で脱水反応が進み変質してしまい高温には適していない。一方、HOPG(グラファイト)基板は、高価な材料であるが、真空中で高温に耐える観点では秀逸である。

マイカ上にニッケルを蒸着した場合、結晶成長のための温度を十分に上げられないため、十分にドメインが繋がらないが(図3上)HOPGでは、ドメインがつながり、面心立方格子金属の(111)面らしい特徴をもった表面が得られたことが図3下のAFM像よりそれぞれ明らかになった。

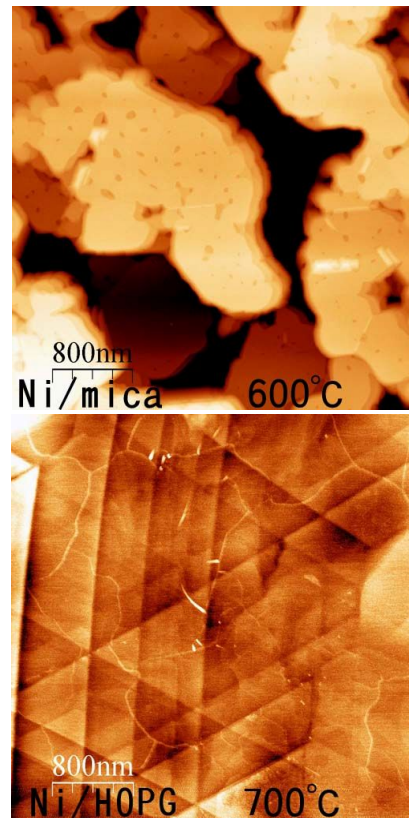


図3 Niを蒸着したマイカ(上)及びHOPG(下)

HOPG基板上に蒸着されたニッケルが平坦であるだけでなく、皺あるいは浮き出た血管のようにも見える微細構造は、Ni(111)表面に析出してきた炭素がグラフェンを形成したと考えられる。このように、独自のニッケル蒸着方法でHOPG上にNi(111)を形成することに成功した。

EB蒸着装置を使い、さらに、電気炉で雰囲気制御し、1日程度熱処理をすることにより同様の結果を得た報告例があるが、本成果では、独自の手法である簡便な手法で、安価で迅速に同様の結果を得ることに成功しており、優れていると言える。グラファイトという高価な基板が必要な点は、欠点と認めるべきで、波及効果・普及等への展望の妨げとなるマイナス点であることは否めない。(この欠点は、後述の新規基板で解決をしている。)

(3)Ni(111)：新規基板

金銀銅の(111)基板作成用基板として、マイカが有名である。原子的に平坦な表面が劈開によって容易に得られ、また、価格も他の単結晶基板に比較し安価であるため、マイカそのものだけでなく、金(111)面を薄膜成長させた、いわゆる「金マイカ基板」としても市販されている。

前述のとおり、マイカ上にニッケルを成膜しようとしても、Ni(111)が成長するための温度ではマイカ基板が劣化してしまうが、研究開始後の2012年秋期応用物理学学会学術講演会の企業展示会にて、研究目的に合致した基板の情報を得ることに成功した。ここでは、学術的名称の代わりに「新規基板」と以後呼称し報告を続ける。

その基板の上にニッケルを前述の独自の手法で蒸着しNi(111)の成膜を行い、さらに、超高真空装置内に持ち込み再度表面のクリーニングを行い、超高真空STM(走査トンネル顕微鏡)観察を行った結果を図4上に示す。

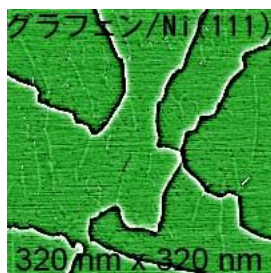
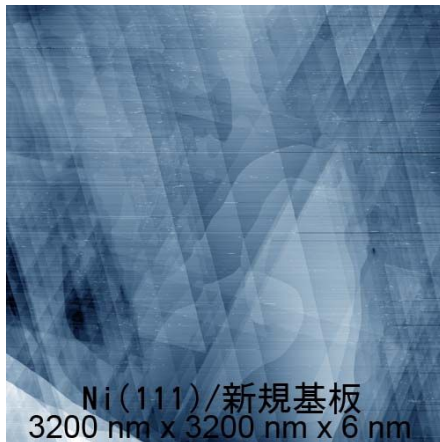


図4 新規基板に形成されたNi(111)のトポ像(上)及びその上にグラフェン成長後の高さ微分STM像(下)

図4上から分かるように、面心立方(111)面の特徴を有するだけでなく、単原子ステップの表面形状像を明瞭に確認できるほどの高品質なNi(111)基板を得ることができた。この新規基板は、マイカよりは価格が高いものの、マイカよりも清浄表面を得やすく結晶性も高い。なお、他の薄膜成長用基板(金属単結晶基板、グラファイト、サファイヤ、YSZ、MgO、SrTiO₃等)に比べれば桁違いに安価である。また、金銀銅などと異なり高融点金属のニッケルなどは、このような原子的に平坦な

表面を得ることが困難である。繰り返しながら、EB蒸着等の高価で大がかりな装置も用いずに、独自の簡便な方法だけでこのような成果を得た前例は知る限りではなくインパクトは高い。近年、グラフェンの研究が熾烈であるため、Ni(111)としてだけでなく、グラフェン成膜用基板としての価値も高い。これは、「金マイカ基板」と同様に販売につながる可能性を示唆するもので、研究・社会に還元できる波及効果や展望が期待できる思わぬ成果を得ることができた。

図4上のNi(111)基板の上に炭化水素ガスのクラッキングによりグラフェン成膜を試みた後に得られたSTM像(高さ微分像)を図4下に示す。この高さ微分像中では、Ni(111)表面の単原子ステップが白黒の境界としてレンダリングされている。一方、テラス中にはうっすらとした皺のような構造が確認できる。これは、グラフェン特有の皺状の構造に対応するもので、グラフェンが成膜できたことが示唆される。

グラフェンは、銅やニッケルに成膜された状態で市販されているが、その成長基板となる銅やニッケル基板は単なる板やフォイルであり、単結晶でも原子レベルで平坦でもないことは良く知られている。理想は、原子レベルで平坦な単結晶基板であるが、経済的(時間的)にコストが桁違いにかかるからである。今回の成果で得られたNi(111)及びグラフェン/Ni(111)基板のいずれもサイズは1cm角であるが、高品質であるため、十分に意義があり、ニーズもあると考えており、(事項の成果と共に)販売への展望を検討している。

(4)Pt(111)：新規基板

前述のニッケルよりも高融点金属で且つグラフェンの成膜基板として有名な金属元素である白金に関しても、新規基板を試して見た。結果のみを図5に示す。

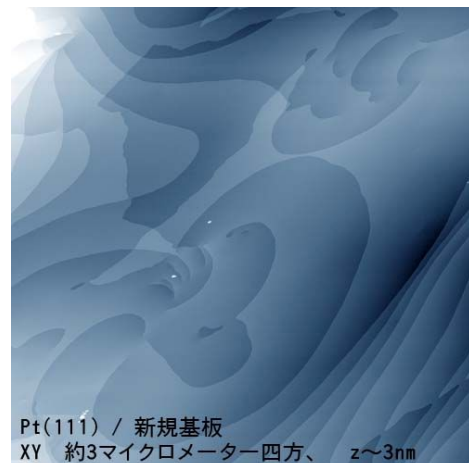


図5 新規基板に形成されたPt(111)のSTM像

図5から分かるように、面心立方(111)面の特徴及び単原子ステップの表面形状像を明瞭に確認できるほどの高品質なPt(111)基

板を得ることができた。なお、螺旋転移（線状の欠陥の一種）が見られるが、成膜温度が最適化の余地があるためと考えられる。

通常、Pt(111)単結晶基板の価格は、数十万円である。また、実際にその単結晶は、購入しただけでは使用できず、数ヶ月などの時間単位で手間のかかる清浄化作業が必要になり、また、表面の平坦さも不十分、あるいは劣化することが多い。実際に、一度苦労をして使えるように清浄化した基板は、「生涯連れ添う」価値があるという話を聞くほどである。

また、近年のエネルギー問題解決の鍵の一つと言われているリチウム電池などに関連する電気化学の分野でも、白金電極界面は大変興味を与えるため、当該分野の研究者との共同研究を将来展望として進めている。

(5)Pt(111): YSZ(111), Al₂O₃(0001)基板

前項と同様に、白金の成膜をより一般的な基板であるイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)及びサファイヤ(Al₂O₃)に、一般的な白金の蒸着手法であるスパッタを適応し、良い結果を得ることに成功したので併せて報告する。

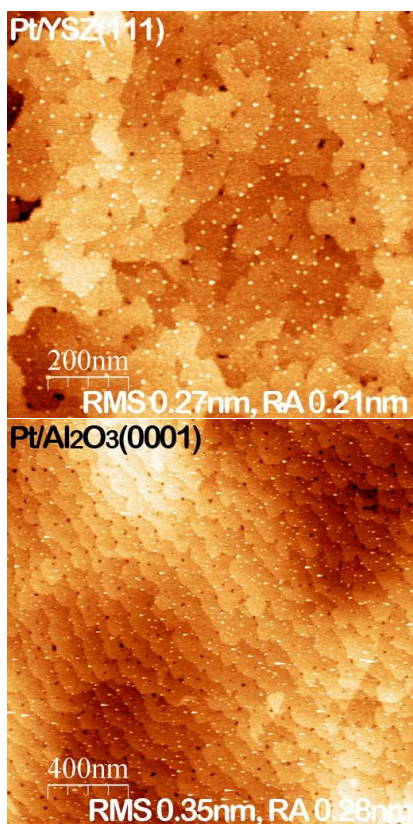


図6 YSZ(111)及びAl₂O₃(0001)基板上に成膜されたPt(111)のAFM像

図6のAFMからわかるように、それぞれの基板上に全面に渡り、Pt(111)の単原子ステップが見られ、原子レベルで平坦であることがわかる。

パルスレーザーを用いた堆積法により

白金を蒸着し、さらに、電気炉で数日熱処理をすることにより同様の結果を得た報告例があるが、表面荒さ評価が電子顕微鏡だけであり、定量的なことは不明である。本成果では、図6のとおり、表面荒さが原子一個分(～0.3nm)と実用上問題のないレベルに達していると言え、最高レベルと言って良いと思われる。電気化学や電池等の分野での応用も展望としてあげられる。

(6)グラフェン/Pt(111): 新規基板

新規基板の上にPt(111)を成膜したのちに、グラフェンを成膜させることにも成功した。

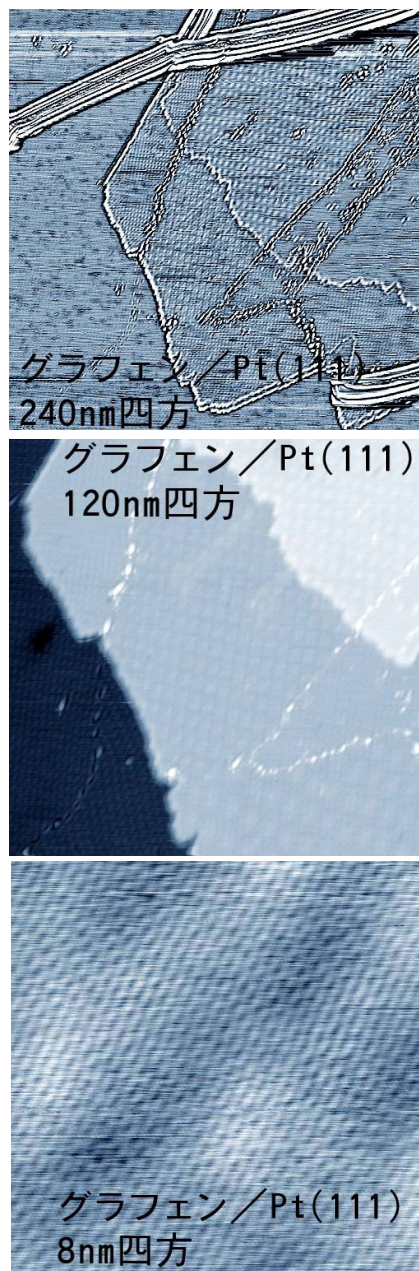


図7 グラフェン/Pt(111)/新規基板のSTM像:(上)高さ微分像、(中)と(下)トポ像

図7(上)の240nm四方の高さ微分STM像では、グラフェンとPt(111)基板との格子のミスマッチによるモワレのコントラストが見られる。さらに拡大した同図(中)でも様々なモワ

レパターンがグラフェンのドメイン毎に見られる。同図(下)の原子像では、長周期のモワレと個々のグラフェンの格子の両方が解像できている。

通常、Pt(111)単結晶基板は高価であり、さらに、グラフェンを成膜した形態で販売されている例はない。白金にグラフェンを成膜したものが容易に簡便に作成できると、電気化学や、リチウムイオン電池の研究分野で大きな展望が期待されるインパクトがある。実際、電気化学及びリチウムイオン電池の研究者が興味を示してくれ共同研究の予定である。

さらに、成果発表会を通じて、思わぬ波及効果と言える共同研究のオファーも受けている。グラフェン/白金基板は大変安定であり、大気にさらしても表面がダメになることはない。その程度の汚染で有れば、真空チャンバー内で加熱処理をすれば容易に元通りに表面の清浄さが取り戻せる。このように表面が不活性であるため、白金が支持基盤としてグラフェンの下に存在していても化学的な影響はほぼない、つまり、フリースタANDINGに近いグラフェンと言える。(支持基盤がニッケルの場合は、影響があることが知られている。)この不活性で且つ原子レベルで平坦なグラフェン/白金基板上で有機分子の結晶成長基板に使う共同研究を進めている。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 9 件)

田中裕行, 谷口正輝, STM に適した Pt(111) 基板の作成、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、平成 27 年 3 月 12 日、東海大学 湘南キャンパス (神奈川県平塚北金目)

田中裕行, 谷口正輝, Pt(111) 基板上のグラフェンの成膜、平成 26 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会、平成 27 年 3 月 9 日、北海道大学百年記念会館 (札幌市北区北 9 条西 5 丁目)

Hiroyuki TANAKA and M. Taniguchi, Preparation of Atomically Flat Pt(111) Surfaces, the 22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM22)、平成 26 年 12 月 11 日、Atagawa Heights, Shizuoka, (Japan)

田中裕行, 谷口正輝, STM に適した Ni(111) 及びグラフェン基板の作成、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、平成 26 年 3 月 18 日、青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市中央区淵野辺 5-10-1)

田中裕行, 谷口正輝, グラフェンに吸着した DNA の STM/STS、2013 年真空・表面学術合同講演会: 第 33 回表面科学学術講演会・第 54 回真空に関する連合講演会 2013 Vacuum/Surface Science joint meeting、平成 25 年 11 月 27 日、つくば国際会議場 (茨城県つくば市竹園 2 丁目 20-3)

田中裕行, 谷口正輝, グラフェンに吸着した DNA の STM/STS、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、平成 25 年 9 月 18 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)

田中裕行, 谷口正輝, DNA 塩基配列決定に適したグラフェン基板の作成、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、平成 25 年 3 月 28 日、神奈川工科大学 (神奈川県厚木市下荻野 1030)

Hiroyuki TANAKA and M. Taniguchi, Preparation of Graphene Substrate for DNA Sequencing, the 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20)、平成 24 年 12 月、Okinawa Kariyushi Urban Resort (Naha, Japan)

田中裕行, 谷口正輝, DNA 塩基配列決定に適したグラフェン基板の作成と評価、第 32 回表面科学学術講演大会、平成 24 年 11 月 21 日、東北大学さくらホール (宮城県仙台市青葉区片平)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 裕行 (TANAKA Hiroyuki)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号: 20314429