

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25110007

研究課題名(和文)新規ナノカーボン材料の表面/界面修飾による特性制御とデバイス応用

研究課題名(英文)Control of characteristics by modifying graphene surface and device application

## 研究代表者

松本 和彦(Matsumoto, Kazuhiko)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80344232

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 68,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、グラフェンに有機分子を容易に修飾できることから、分子アーキテクトの土台とするために、絶縁基板上に直接グラフェンを成長する技術を開発と有機分子の修飾による、新規グラフェンデバイスの開発を行った。その結果、レーザー照射等により任意地の位置にグラフェンを合成することに成功した。また、グラフェンナノギャップ電極にポリチオフェンを架橋させ、電気特性の評価を行った。また、糖鎖を修飾することにより、ウイルスセンサとして応用できることを示した。また、メモリとして機能を持った有機分子をグラフェン表面に修飾することにより、メモリデバイスとして有用であることも示した。

研究成果の概要(英文)：Graphene can be a base of organic molecular architectonics because graphene is easily modified by organic materials. Here we investigated novel methods of graphene synthesis and devices functionalized by organic materials. Poly-thiophene formed bridges between graphene nanogap electrodes, which transport characteristics was investigated. As the results, graphene can be synthesized directly on insulator substrates by the laser irradiation and thermal annealing process. Glycan-functionalized graphene FETs can be applied for virus sensors.

研究分野：ナノカーボン

キーワード：グラフェン 合成 バイオセンサ 分子アーキテクニクス

### 1. 研究開始当初の背景

炭素原子による2次元構造であるグラフェンは高い移動度を持っていることや化学的に高い安定性を持つ等のような優れた物性を持っていることから様々な研究が行われてきた。特にグラフェンはπ-π相互作用により、6員環構造をもつ有機分子と結合しやすい性質がある。そこで、本研究では、グラフェンに有機分子を容易に修飾できることから、「分子アーキテクト」の土台とすることが可能である点に着目した。そのために、従来不可能であった絶縁基板上に直接グラフェンを成長する技術を開発し、グラフェン表面を有機分子で修飾して機能化することにより、新規グラフェンデバイスを開発することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では具体的には以下の三点に着目して研究を行った。

絶縁体基板上へのグラフェンの新規合成法の確立

グラフェンを電極とした有機分子の電気特性評価

グラフェンの表面を有機分子によって機能化することにより、バイオセンサやメモリデバイスとして応用すること

### 3. 研究の方法

グラフェンの新規合成法の確立

絶縁基板上に直接グラフェンを合成する方法としては触媒と炭素を予め基板上に蒸着した後に加熱する。加熱する手法としてレーザーを用いて局所的に加熱する方法(図1(a))と電気炉で全体を加熱する方法の二種類の手法で行った。レーザーアニリング法では基盤としてSiO<sub>2</sub>とポリエチレンナフタレートを使用して、グラフェンの合成を試みた。

グラフェンを電極とした有機分子の電気特性評価

CVD法で合成したグラフェンをSiO<sub>2</sub>基板上に転写し、電子線露光装置により、グラフェンを10 nm程度のギャップをあけてエッチングを行い、グラフェンナノギャップ電極を作製する。その後、長さ100 nm程度のポリチオフェン分子が溶けている溶液に長時間浸漬することにより、グラフェンナノギャップ電極間にポリチオフェン分子を架橋させる(図4(a))。その後、冷凍機で冷却しながら電気特性の評価を行った。

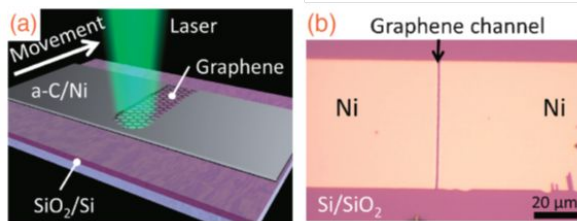


図1 (a) レーザーアニリング法によるグラフェン合成の模式図. (b) レーザーアニリング法により作製したグラフェンFETの光学顕微鏡写真.

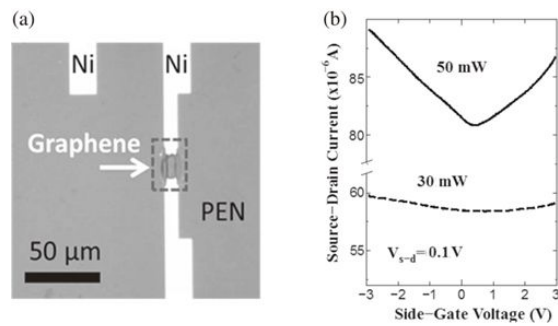


図2 (a)レーザーアニリング法によってPEN基板上にグラフェン合成の模式図、(b)レーザーアニリングを行った試料の光学顕微鏡写真.

漬することにより、グラフェンナノギャップ電極間にポリチオフェン分子を架橋させる(図4(a))。その後、冷凍機で冷却しながら電気特性の評価を行った。

グラフェンバイオセンサデバイス、

グラフェンのウイルスセンサを作製するには、人間細胞表面をグラフェンFET上に再現するためにヒト型糖鎖の修飾を行う必要がある。グラフェンFETに有機分子である糖鎖を修飾する方法としては、まず1-ピレンブタン酸スクシンイミジルエステルが溶けた溶液に長時間浸漬することによってグラフェン表面に1-ピレンブタン酸スクシンイミジルエステルの修飾を行う。その後、末端がペプチドになっている糖鎖溶液に長時間浸漬することによりグラフェンに修飾されているスクシイミド基とペプチド結合させて、糖鎖の修飾を行った。修飾後にターゲットとなる擬似ウイルスやたんぱく質を滴下していき濃度に対するグラフェンの電気特性の変化を評価した。

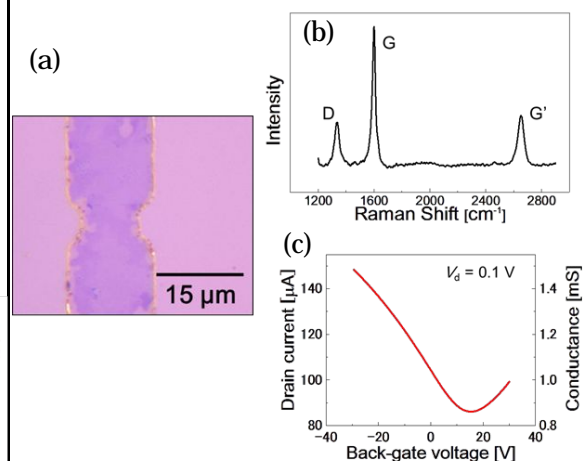


図3 (a) 絶縁体基板上直接グラフェン合成後の光学顕微鏡写真. (b) 絶縁体基板上直接合成したグラフェンのラマンスペクトル. (c) 絶縁体基板上直接合成したグラフェンの伝達特性.

#### 4. 研究成果

##### グラフェンの新規合成法の確立

図 1 (a)にレーザー照射によるグラフェン合成の模式図を示す。図 1 (b)は実際に Ni と炭素を蒸着したところにレーザーを照射した後の、光学顕微鏡写真である。中央がレーザーを照射した領域であり、照射して加熱されたことによって触媒となる Ni が過熱されて、Ni が横に移動して穴ができているのがわかる。そこにはグラフェンが存在していることがラマン測定等や電気測定から確認できた。Ni が移動していきながら一度 Ni 内に固溶した炭素がグラフェンとなって析出したと考えられる。図 2 (a)はポリマー上に Ni 蒸着した後に Ni 上にレーザーを照射した試料の光学顕微鏡写真である。照射したところでは基板に含まれる炭素からグラフェンが合成されている。図 2 (b)は作製したグラフェンにイオン液体を滴下し、イオン液体をトップゲートとして伝達特性を調べた測定結果である。グラフェン特有の両極性特性が見えている。また、レーザー強度が 30 mW よりも 50 mW の方が電気特性の良いグラフェンができていることから、グラフェンの質は照射するレーザーの強度に依存し、より強いレーザーを照射した方が電気特性の良いグラフェンができていることが分かった。

図 3(a)は Ni と炭素を SiO<sub>2</sub> 基板上に蒸着した後にアルゴン中 850 °C で 10 分間過熱後、Ni を除去した後の光学顕微鏡像である。中央の紫色の部分に Ni と炭素が蒸着してあった領域であり、基盤表面と色が違うことから何かがあることがわかる。図 3(b)は Ni と炭素が蒸着してあった領域のラマンスペクトルである。グラフェンに特徴的な D, G, G' のピークがあることがわかる。つまり、蒸着しておいた炭素が Ni が触媒となってグラフェンに変化したと考えられる。図 3(c)は合成した

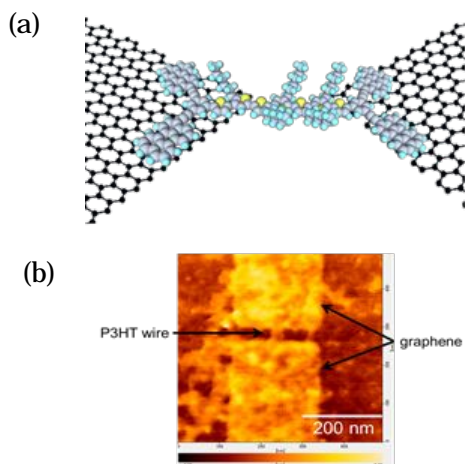


図 4 (a) グラフェンナノギャップ電極にポリチオフェン分子を架橋させたデバイスの模式図。(b) グラフェンナノギャップ電極にポリチオフェン分子を架橋させたデバイスの原子間力顕微鏡写真。

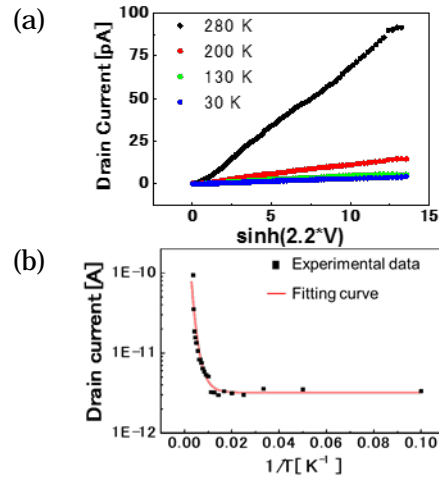


図 5 (a) グラフェンナノギャップ電極にポリチオフェン分子を架橋させたデバイスの各温度におけるソースドレインで圧に対する電流。(b) デバイスを流れる電流の温度依存性。

グラフェンに電極を接合し、バックゲート特性を調べたものである。グラフェン特有の両極性の特性が見て取れる。

以上からレーザー照射や基盤を加熱することでグラフェンを絶縁基板上に直接合成できることを示した。

##### グラフェンを電極とした有機分子の電気特性評価

図 4 (a)はグラフェンナノギャップ電極にポリチオフェン分子を架橋させたデバイスの模式図である。図 4(b)は実際に作製したポリチオフェン分子を架橋させたデバイスの原子間力顕微鏡像である。グラフェンナノギャップ電極間が高くなっている箇所があり、ここにポリチオフェンが架橋されていることがわかる。このデバイスの電気特性の温度依存性を測定した結果が図 5 (a, b)である。この分子特有の温度依存性を示している。グラフェンナノギャップ電極を利用することによって、始めてポリチオフェン分子の電気特性を評価することができた。

##### グラフェンバイオセンサデバイス

図 5 (a) はヒト型糖鎖を修飾したグラフェン FET の測定系の模式図である。このデバイスに糖鎖に結合するたんぱく質を滴下していった結果を図 5(b)に示す。ここで SSA はヒト型糖鎖に特異的に結合するたんぱく質、MAM は鳥型糖鎖に結合するたんぱく質、BSA は糖鎖とは結合しないたんぱく質であり、擬似ウイルスとしてこれらのたんぱく質を使用した。それぞれのたんぱく質を滴下していった結果から、MAM 及び BSA では電流が変化していないが、ヒト型糖鎖と結合できる SSA のみ大きく電流値が変化しているのがわかる。これは SSA がグラフェン上のヒト型糖鎖に結合し、グラフェンの電気特性を考えら



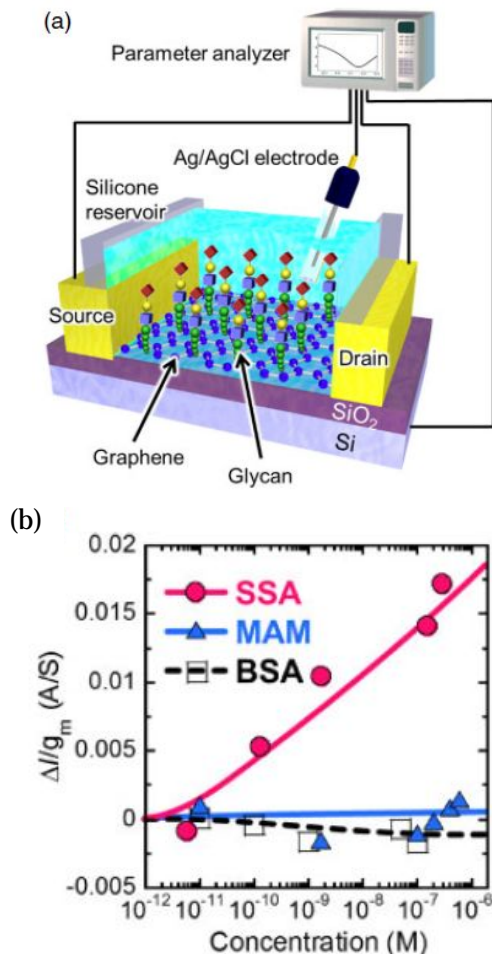


図 6 (a)糖鎖機能化グラフェン FET の測定系の模式図. (b) 糖鎖機能化グラフェン FET に SSA, MAM, BSA を滴下していったときの電流値の変化量の測定結果.

れる。以上から、グラフェンにより SSA を検出できるとともに、グラフェンを糖鎖で機能化したことにより、SSA を高感度に選択的に検出できた。これらの結果から糖鎖機能化グラフェン FET はウイルスセンサとして応用できる可能性があることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

” Room-temperature discrete-charge-fluctuation dynamics of a single molecule adsorbed on a carbon nanotube”, Agung Setiadi, Hayato Fujii, Seiya Kasai, Ken-ichi Yamashita, Takuji Ogawa, Takashi Ikuta, Yasushi Kanai, Kazuhiko Matsumoto, Yuji Kuwahara, Megumi Akai-Kasaya, *Nanoscale*, 9 10674-10683, 2017.

査読有、オープンアクセス無、謝辞有  
DOI: 10.1039/C7NR02534C

“ Glycan-functionalized graphene-FETs

toward selective detection of human-infectious avian influenza virus” Takao Ono, Takeshi Oe, Yasushi Kanai, Takashi Ikuta, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Yohei Watanabe, Shin-ichi Nakakita, Yasuo Suzuki, Toshio Kawahara, and Kazuhiko Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 030302/1-4, 2017  
査読有、オープンアクセス無、謝辞有  
DOI: 10.7567/JJAP.56.030302

Graphene device array using transfer-free patterned growth on insulator for an electrolyte-gated sensor Takashi Ikuta, Takeshi Oe, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, *Thin Solid Films* 612 87-90 2016  
査読有、オープンアクセス無、謝辞有  
DOI: 10.1016/j.tsf.2016.05.040

“Floating-bridge structure of graphene with ionic-liquid gate” Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto  
[Phys. Status Solidi C 10 \(2013\) 1604-1607. \(October\)](#)  
査読有  
DOI: 0.1002/pssc.201300252

“Position-Controlled Direct Graphene Synthesis on Silicon Oxide Surfaces Using Laser Irradiation” Keisuke Koshida, Kenta Gumi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto  
[Appl. Phys. Express 6 \(2013\) 105101. \(September\)](#)  
査読有  
DOI: 10.7567/APEX.6.105101

[学会発表](計 60 件)

第 78 回応用物理学会秋期学術講演会

(2017 年 福岡)

「ナノカーボンの魅力とその応用展開をめざして」松本 和彦, 小野 堯生, 金井 康, 井上 恒一

「細胞表面環境を模したグラフェン FET によるインフルエンザウイルス検出」川田 拓哉, 小野 堯生, 金井 康, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 井上 恒一, 渡邊 洋平, 河原 敏男, 鈴木 康夫, 中北 慎一, 松本 和彦

「グラフェントランジスタによる horseradish peroxidase 反応の検出」白井 充, 小野 堯生, 金井 康, 谷奥 正巳, 牛場 翔太, 井上 恒一, 松本 和彦

「グラフェンを用いた超高感度ガスセンシング技術」

沖 充浩, 長田 憲和, 山田 紘, 中村 裕子, 熱田 昌己, 吉村 玲子, 真常 泰, 宮本 浩久, 金井 康, 小野 堯生, 松本 和彦

「グラフェン量子ドットにおけるゼロバイアスアノマリーの観測」

金井 康, モハメド アルモクター, 小野 堯生, 井上 恒一, 松本 和彦

「広帯域グラフェン光検出器の開発 (I)-可視光領域における Si/SiO<sub>2</sub> 基板ゲート効果による高感度化-」

嶋谷 政彰, 福島 昌一郎, 小川 新平, 藤澤 大介, 奥田 聡志, 金井 康, 小野 堯生, 松本 和彦

「広帯域グラフェン光検出器の開発 (II)-可視-長波長赤外光に対する広帯域光応答-」

福島 昌一郎, 嶋谷 政彰, 小川 新平, 藤澤 大介, 奥田 聡志, 金井 康, 小野 堯生, 松本 和彦

「グラフェン電極を用いた長鎖分子における伝導機構評価」

生田 昂, 丹波 俊輔, 井上 恒一, 家 裕隆, 安蘇 芳雄, 松本 和彦, 前橋 兼三

「インフルエンザバイオセンサー開発のための糖鎖分子の比較」

河原 敏男 1, 平松 宏明, 大海 雄介, 鈴木 康夫, 林 京子, 中北 慎一, 渡邊 洋平, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 小野 堯生, 金井 康, 松本 和彦

第 64 回応用物理学会春季学術講演会  
(2017 年 3 月 パシフィコ横浜)

「マイクロウェルと複合化したグラフェントランジスタを用いた Helicobacter pylori の検出」

小野 堯生, 金井 康, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 井上 恒一, 松本 和彦

「アルミナ保護膜を用いたグラフェンデバイス作製」

岡崎 凌, 谷奥 正巳, 生田 昂, 金井 康, 小野 堯生, 井上 恒一, 松本 和彦

「グラフェン FET を用いたバイオセンサーのチャンネルサイズの最適化」

坂口 慶介, 金井 康, 小野 堯生, 井上 恒一, 松本 和彦

「ランダム積層 CVD グラフェンの電気・磁気的特性」

植村 孝平, 生田 昂, 小野 堯夫, 金井 康, 井上 恒一, 松本 和彦, 日原 岳彦, 前橋 兼三

「単層グラフェン電極を有する単分子デバイスの作製」

福原 大介, 山口 真理子, 生田 昂, 山田 亮, 多田 博一, 松本 和彦, 前橋 兼三

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/se/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 和彦 (MATSUMOTO, Kazuhiko)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号: 80344232

(2) 研究分担者

前橋 兼三 (MAEHASHI, Kenzo)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号: 40229323

井上 恒一 (INOUE, Koichi)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号: 50159977

大野 恭秀 (OHNO, Yasuhide)

徳島大学・大学院理工学研究部・准教授

研究者番号: 90362623

金井 康 (KANAI, Yasushi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号: 30721310

小野 堯生 (ONO, Takao)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00752875

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：

(4)研究協力者  
( )