

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13639

研究課題名(和文)単一分子検出を可能とするアクティブナノフォトニクスデバイスの開発

研究課題名(英文)Development of the active nano-photonics device for a single molecule detection

研究代表者

根岸 良太(Negishi, Ryota)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：30381586

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、単分子レベルの超高感度ナノ分光技術開拓に向けて、ナノスケールで構造を精密制御したギャップ素子からなる表面増強ラマン散乱(SERS)素子の作製技術を開発する。はじめに、デバイス作製プロセスを確立し、蛍光分子のSERS増強度の観察から、構造の有効性を明らかにした。次に電極材料として柔軟性に優れた多層グラフェン薄膜に着目し、SERS素子への応用について検討した。活性ガス雰囲気での1000℃を越える高温加熱法により、高結晶性多層グラフェン薄膜の合成に成功した。本成果は合成した薄膜がSERS素子の電極として有望であることを示している。現在、SERSプロセスへの適合性について検討を進めている。

研究成果の概要(英文): We establish the nano-spectroscopic technique for single molecule detection. To achieve this goal, we develop a fabrication process of the surface enhanced Raman scattering (SERS) device based on the precisely controlled nanogap electrodes. In the first year, we developed the fabrication process of the SERS device, and found the effectiveness of the nanogap structure for SERS device by observation of the Raman spectra from the fluorescent molecules. Next, we focused on the multilayer graphene thin films with excellent flexibility as an electrode. We succeed in synthesizing the highly crystalline multilayer graphene thin films by developing the thermal treatment method at high process temperature above 1000℃ in ethanol vapor. This result indicates that the synthesized multilayer graphene thin films are promising material for the electrode in SERS device. We are now studying further crystallization of the material and compatibility with nanogap formation process.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：ナノ加工・形成プロセス ナノカーボン ナノギャップ 表面増強ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

単一分子レベルの分光を可能とする表面増強ラマン散乱の発現起源は、電磁場機構と電荷移動機構の重畳が主要因であるとされている。しかしながら、それぞれの外部パラメータを精密に制御することが困難なため、これまで増強機構の定量的な解明には至っていない。例えば、近年ナノスケール分光に強力なツールとして注目されている TERS (Tip Enhanced Raman Scattering) でさえ、プローブ顕微鏡の探針と標的物質の間隔は、トンネル電流などで推測される程度であり、探針先端の形状をモデル化して時間領域差分法などによる電場シミュレーションを併用することで半定量的に電場強度とラマン増強度の相関を評価する程度に留まっている (R. Zhang et al., Nature (2013), T. Yano et al., Nat. Commun., (2013))。このように、表面増強ラマン散乱 (SERS) は古くから知られている現象であるにも関わらず、SERS 効果に関わる物理化学的パラメータ (電場、電荷 (スピン)、分子軌道、入射レーザーの偏光性、金属と標的分子の結合状態) が極めて多く、それらを緻密に制御しなくてはならないのが現状である。そこで本研究課題では、これら外部摂動パラメータやホットスポットサイトを巧みに制御できるナノギャップ素子 (以降、アクティブナノフォトニクスデバイスと呼ぶ) を開発し、SERS 機構の解明を進めると共に、新奇現象を積極的に探求し、単一分子レベルの極限的感度を有するバイオチップ開発への道筋を確立する。

2. 研究の目的

本研究では、単一分子レベルの感度で解析可能なナノ分光技術を開拓する。この目標達成に向けて、ナノスケールで構造を精密制御したギャップ素子からなる SERS 素子の作製技術を開発する。本素子では、フレキシブルな基板を利用することによりナノギャップ間をナノスケールで駆動させ SERS の発生サイトとなるホットスポットを効率的に誘起させる技術を導入する。

3. 研究の方法

本研究では、タンパク質や分子を単一分子レベルの極限的な感度で分析可能とするナノ分光技術の開発に向けて、アクティブに駆動するナノギャップ SERS 素子 (アクティブナノフォトニクスデバイス) の作製技術を確認する。この目標達成に向けて、以下の項目を実施した。

【平成 28 年度】 ナノギャップにおける SERS 現象の検証および、フレキシブル基板上への素子作製法の検討：分子リソグラフィ法を改良し、ホットスポット構造を自在に誘起できる SERS 素子の機能検証および、フレキシブル基板への作製を検討した。

【平成 29 年度】 柔軟性 SERS 素子作製に向

けた多層グラフェン合成法の開拓と薄膜を利用したバイオセンシングの検討：柔軟かつ優れたキャリア伝導度を有するグラフェン薄膜電極によるアクティブ SERS 素子への応用を検討するため、高結晶性グラフェン多層膜の合成技術を開拓した。さらに、グラフェン薄膜 FET 構造の機能やバイオセンサー応用について検証した。

4. 研究成果

(1) 図 1(a) にナノギャップ SERS 素子の走査型電子顕微鏡像を示す。幅 10nm 以下の Au ナノギャップ構造が自己組織プロセスによって均一に形成されている。図 1(b) に、ナノギャップ直上および、Au 表面で観察された R6G からのラマンスペクトルを示す。ナノギャップ電極上で SERS 効果による信号の増強が観察されている。ラマンスペクトルにおけるピーク強度の R6G 濃度依存性や偏光特性から、ナノギャップを利用した SERS 素子が高感度検出に有効であることを明らかにした (図 1(c)・1(d))。

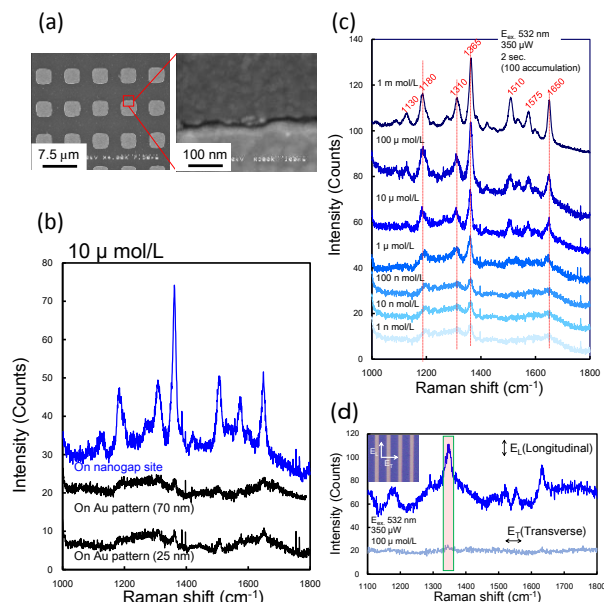


図 1 ナノギャップ電極を利用した R6G からのラマンスペクトル。(a) SiO₂/Si 基板上に作製した Au ナノギャップ素子、(b) Au ナノギャップ間および、Au 表面上からのラマンスペクトル、(c) ラマン強度の R6G 濃度依存性、(d) ラマンスペクトルの偏光特性。

(2) ナノギャップ間隔を変調できるように、柔軟性基板の導入を検討した。ここで、柔軟性基板である PEN フィルムに Au ナノギャップ電極を形成した場合、基板の変形に対して Au 電極が容易に剥離する問題が生じた。そこで、電極材料も高い柔軟性を有するグラフェン薄膜の利用を検討した。ここで、グラフェン薄膜材料の前駆体として酸化グラフェン薄膜を利用した。安価に大量合成可能な酸化グラフェンは、インクジェット法や転写法などにより簡便に任意の基板上へ塗布することが可能である。一方で、GO 自体は絶縁性の

ため、還元プロセスが必須となる。しかしながら、ヒドラジンなどの一般的化学還元プロセスでは、酸化過程で生成した欠陥構造が残存するため、ホッピング (VHR) 伝導機構を示し、移動度は $1\text{-}10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度に留まる。SERS 効果の効率的な発現には、伝導度の向上が要と考えられる。そこで本課題では、酸化グラフェンの構造修復可能な技術として還元処理に 1000°C を越える高温で微量の炭素源ガス (エタノール) を導入する新しい手法を提案し、従来の還元法では避けることのできなかった残留欠陥を低減し、結晶性を著しく向上させた。これにより、還元処理をした酸化グラフェン薄膜からグラフェン本来の電気伝導特性を反映したバンド伝導の観察に初めて成功した。図 2 (a) に、エタノール還元処理をした酸化グラフェン薄膜のコンダクタンス温度依存性を示す。室温付近のコンダクタンスは、熱活性型の伝導機構 (TA) でフィッティング解析することができる。これは、伝導に寄与する π 電子共役系の非局在化に伴うバンド伝導機構で説明することができる。同時に、X 線吸収分光法、光電子分光法、透過型電子顕微鏡観察 (図 2 (b)) などを駆使した表面分析から結晶性の向上を明らかにした。このバンド伝導の発現により、還元処理をした酸化グラフェン薄膜としては現状最高レベルのキャリア移動度 ($\sim 210\text{ cm}^2/\text{Vs}$) を達成した。

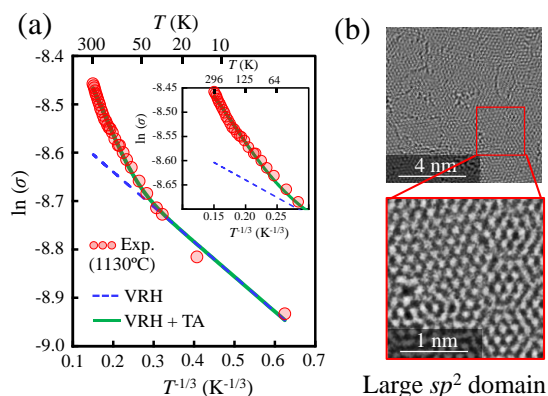


図 2 (a) 還元処理した酸化グラフェン薄膜のコンダクタンス温度依存性とフィッティング解析。(b) エタノール雰囲気の高熱加熱処理により構造修復させた酸化グラフェン薄膜の透過型電子顕微鏡像。

(3) 本手法により作製した還元型酸化グラフェン薄膜 SERS 素子による単分子レベルのセンシング応用に向けて、薄膜へのタンパク質吸着状態の解析を進めた。タンパク質の選択的吸着において、薄膜表面上へ分子認識部位となるアンカー分子修飾が必須となる。つまり、アンカー分子の吸着密度が、SERS 素子による応答感度の重要な支配要因となりうる。ここでは、アンカー分子であるピレンを薄膜へ吸着し、紫外可視分光 (UV) スペクトルを測定することにより、酸化グラフェン薄

膜への表面状態と飽和密度との関係を調べた。また、エタノール気相雰囲気 1000°C で熱処理した酸化グラフェン薄膜表面上に様々な濃度の溶液を用いてピレンを吸着して同様の測定を行うことにより、ピレン吸着密度の濃度依存性を解析した。図 3 (a) に様々な条件で処理した酸化グラフェン薄膜に対するピレンの吸光度 (350nm) とピレン表面被覆率 (吸着密度) との関係を示す。気相雰囲気が Ar かエタノールかによらず、より高温で熱処理を行った場合に吸着量が増加する傾向がわかる。気相雰囲気がエタノールの場合に Ar と比べてグラフェン構造 (π 電子系) の回復が著しく進行することを踏まえると、この結果はピレンの飽和吸着量が π 電子系回復よりも熱処理の温度に支配されていることを示す。酸化グラフェン薄膜の表面状態とピレン吸着過程の詳細を解明するにはピレン吸脱着のカイネティクスについて調べるのが重要となる。そのためには、酸化グラフェン表面上で平衡状態にあるピレン溶液濃度とピレン吸着量との相関を解析する必要がある。そこで、代表例としてエタノール雰囲気処理した酸化グラフェン薄膜について検討した結果を図 3 (b) に示す。ピレンの濃度を $10\text{ }\mu\text{M}$ から $2000\text{ }\mu\text{M}$ まで変化させた場合の吸収スペクトルにおける 350nm のピーク強度から、それぞれの濃度におけるピレン密度を見積り、ラングミュア吸着過程を仮定して解析をおこなった。その結果、図 3 (b) の挿入図に示すように、濃度依存性はラングミュア吸着等温式を用いてよくフィッティングできることが判明した。高結晶化した酸化グラフェン薄膜は高密度にピレンが吸着することを明らかにした。本成果は、還元型酸化グラフェン薄膜が SERS 素子の電極として有望であることを示している。

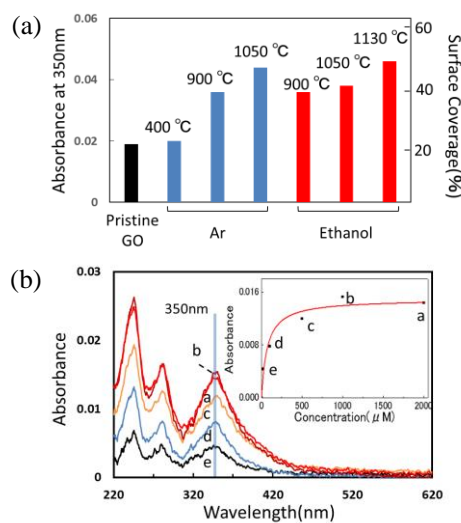


図 3 (a) 様々な還元法により得られた酸化グラフェン薄膜へのピレン吸着密度解析。(b) ピレン吸着密度の濃度依存性とラングミュア等温式による吸着解析。

(4) 現在、還元型酸化グラフェン薄膜をPEN フィルムへ転写し、分子リソグラフィ法とエッチングを併用したプロセスを導入し、グラフェン薄膜 SERS 素子の形成および、素子の有効性についての検証を進めている。

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 4 件)

- ① Ryota Negishi, Kai Takashima and Yoshihiro Kobayashi, “Investigation of surface potentials in reduced graphene oxide flake by Kelvin probe force microscopy” *Japanese Journal of Applied Physics* (2018) Vol. 57, 06HD02/1-4 (2018). 査読有
- ② Ryota Negishi, et al., “Synthesis of very narrow multilayer graphene nanoribbon with turbostratic stacking” *Applied Physics Letters* Vol. 110, 201901/1-4 (2017). 査読有
- ③ Ryota Negishi, Yuji Matsui and Yoshihiro Kobayashi, “Improving sensor response using reduced graphene oxide film transistor biosensor by controlling the pyrene adsorption as an anchor molecules” *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 06GE04-1-4 (2017). 査読有
- ④ Ryota Negishi, et al., “Band-like transport in highly crystalline graphene films from defective graphene oxides” *Scientific Reports* Vol. 6, 28936/1-10 (2016). 査読有

[学会発表] (計 19 件)

【招待講演】 (7 件)

- ① R. Negishi “Restoration and layer-by-layer growth of graphene structures by controlling partial pressure of ethanol vapor through high process temperature” Nanotech Malaysia (Kuala Lumpur 2018 年 5 月 7-8 日)
- ② 根岸 良太 “単層・多層グラフェン薄膜の合成と物性-エレクトロニクス応用に向けて-” 新学術領域研究 若手研究会 (情報通信研究機構 2018 年 1 月 5-6 日)
- ③ 根岸 良太 “単層から多層グラフェン薄膜の科学-合成とその物性-” ナノカーボンワークショップ (東京理科大学 2017 年 8 月 31 日)
- ④ R. Negishi, and Y. Kobayashi “Band-like transport of highly crystalline graphene films from defective graphene oxides” 2017 Collaborative Conference on Material

Research (CCMR), Jeju island, South Korea, (June 26-30, 2017).

- ⑤ 根岸 良太, 赤堀 誠志、伊藤 孝寛、渡辺 義夫、小林 慶裕 “酸化グラフェン薄膜からの高結晶性グラフェン形成とそのバンド伝導” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜、2017 年 3 月 14-17 日)
 - ⑥ 根岸 良太: ナノ学会 ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム “グラフェンの成長技術と物性” (グランドパレス川端 2016 年 12 月 26-27 日)
 - ⑦ 根岸良太: 第 36 回表面科学学術講演会、第 57 回真空に関する連合講演会 “放射光分光による還元・構造修復させた酸化グラフェン薄膜の構造とその伝導機構解析” (名古屋国際会議場 2016 年 11 月 29 日-12 月 1 日)
- 【一般講演 (国際会議)】 (5 件)
- ① R. Negishi, K. Takashima and Y. Kobayashi, “Investigation of surface potentials in reduced graphene oxide flake by Kelvin probe force microscopy” The 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference 2017, Ramada Plaza Hotel, Juje, Korea (Nov. 6-9, 2017).
 - ② R. Negishi, T. Nakagiri M. Akabori and Y. Kobayashi “Improved electrical properties of reduced graphene oxide film by water-assisted thermal process” The 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference 2017, Ramada Plaza Hotel, Juje, Korea (Nov. 6-9, 2017).
 - ③ R. Negishi, M. Akabori, T. Ito, Y. Watanabe, and Y. Kobayashi, “Band-like transport in highly crystalline graphene thin films from defective graphene oxide material” International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2017, Miyagi-Zao, Japan (Sep. 10-13, 2017).
 - ④ R. Negishi, Y. Matsui and Y. Kobayashi “Effects of pyrene adsorption density as an anchor molecules on biosensor response using reduced graphene oxide thin film transistor” 29th International Microprocesses and Nanotechnology conference, Kyoto Japan, (November 8-11, 2016).
 - ⑤ R. Negishi, M. Akabori, T. Ito, M. Nakatake, Y. Watanabe and Y. Kobayashi “Band-like transport in highly crystalline graphene thin films from defective graphene oxide materials” 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials, University of Vienna, Austria,

(August 7-13, 2016).

【一般講演 (国内会議)】 (7 件)

- ① **根岸 良太**、丸岡 真人、小川 友以、高村 真琴、谷保 芳孝、小林 慶裕 “CVD グラフェンをテンプレートとしたグラフェン多層成長” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (早稲田大学、2018 年 3 月 17-20 日)
- ② **根岸 良太**、丸岡 真人、小林 慶裕 “高温プロセスによる高結晶性多層グラフェンの成長” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡国際会議場、2017 年 9 月 5-8 日)
- ③ **根岸 良太**、高島 快、小林 慶裕 “ケルビンフォースプローブ顕微鏡による還元した酸化グラフェン薄膜の表面電位観察” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡国際会議場、2017 年 9 月 5-8 日)
- ④ **根岸 良太**、山元 克真、Reetu Raj Pandey、藤原 泰造、田中 啓文、小林 慶裕 “多層グラフェンナノリボンの幅が電界効果トランジスタ特性に及ぼす効果” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜、2017 年 3 月 14-17 日)
- ⑤ **根岸 良太**、中桐 拓也、小林 慶裕 “水添加による酸化グラフェン構造修復過程の促進効果” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜、2017 年 3 月 14-17 日)
- ⑥ **根岸 良太**、山元 克真、劉 柏麟、田中 啓文、小林 慶裕 “グラフェンナノリボンのキャリア伝導における多層の効果” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (新潟国際会議場、2016 年 9 月 13-16 日)
- ⑦ **根岸 良太**、伊藤 孝寛、仲武 昌史、赤堀 誠志、渡辺 義夫、小林 慶裕 “酸化グラフェンからの高結晶性グラフェン薄膜におけるバンド伝導機構の起源” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (東工大岡山キャンパス、2016 年 3 月 19-22 日)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称 : Field Effect Transistor and Sensor using Same

発明者 : KOBAYASHI Yoshihiro, **NEGISHI Ryota**, KASE Hiroto, ARIFUKU Michiharu, KIYOYANAGI Noriko, MORINO Tomio

権利者 : 大阪大学・(株) 日本化薬

種類 : 特許

番号 : 15/501991

出願年月日 : December 7, 2017

国内外の別 : US Patent

○取得状況 (計 2 件)

名称 : High Purity Carbon Nanotube, Process For Preparing The Same And Transparent Conductive Using The Same

発明者 : KOBAYASHI Yoshihiro, **NEGISHI Ryota**, KORIYAMA Koriyama, AGATA Shogo, FUJIMOTO Kazuki, ARIFUKU Michiharu, SHIMMOTO Masahiro, IMAIZUMI Masahiro, KIYOYANAGI Noriko

権利者 : 大阪大学・(株) 日本化薬

種類 : 特許

番号 : 9440855

取得年月日 : 2016 年 9 月 13 日

国内外の別 : US Patent

名称:高純度カーボンナノチューブ、その製造方法及びそれを用いた透明導電膜

発明者:小林 慶裕、**根岸 良太**、郡山 翔二、阿形 省吾、藤本 一輝、有福 達治、新本 昭樹、今泉 雅裕、清柳 典子

権利者 : 大阪大学・(株) 日本化薬

種類 : 特許

番号 : 特許第 6091237 号

取得年月日 : 平成 29(2017)年 2 月 17 日

国内外の別 : 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.ap.eng.osaka-u.ac.jp/nanomaterial/~negishi/index.html>

受賞

H29 年 3 月 第 1 回「薄膜・表面物理分科会」
“論文賞”

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根岸 良太 (Negishi Ryota)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 30381586