

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05233

研究課題名（和文）二硫化モリブデンによる二次元単結晶半導体極薄膜ナノポアセンシング

研究課題名（英文）Fabrication of nanopore sensing device using two-dimensional MoS<sub>2</sub> crystal

研究代表者

川合 健太郎（Kawai, Kentaro）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90514464

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：常圧CVDによる二硫化モリブデン二次元結晶膜の気相成長について、流量、温度、固体原料の量と粒径、NaCl触媒と酸化モリブデンの混合比、基板設置方法について検討を行った。N常圧ガスフローとして導入する窒素の流量で酸化モリブデンと硫黄の導入量を制御することで層数のコントロールや膜質が向上した。ヘリウムイオン顕微鏡を用いたナノポア加工においては前処理においてCVDプロセス由来の汚染を除去するため真空加熱を行った。真空加熱により揮発性の分子が除去され、真空下でのヘリウムイオンビーム加工において汚染分子の再堆積を抑制でき、ビーム加工時のナノポア直径の繰り返し再現性が安定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の二次元結晶膜の自立膜形成プロセスは主に間接転写法によって行われており、たばくナノポアによるセンサデバイスより作製プロセスの難度が高い。転写法を用いることなく二次元結晶膜の自立膜を形成する本手法はプロセスの易化と集積化プロセスに適する手法である。Heイオンビーム加工における再現性もセンサ部の高精度化に重要であり、前処理とフォーカス調整によって異なる二次元結晶膜間で高い再現性を持ったナノポアが得られる。常圧CVDによる二次元結晶の直接自立膜形成とヘリウムイオンビーム加工を融合したナノマイクロシステム創製技術は、従来の微細加工限界を超えた集積ナノシステムを構築する手法として創造性が高い。

研究成果の概要（英文）：Vapor-phase growth of molybdenum disulfide two-dimensional crystal films by atmospheric pressure CVD was investigated with respect to flow rate, temperature, amount and particle size of solid materials, mixing ratio of NaCl catalyst and molybdenum oxide, and substrate installation method. Controlling the amount of molybdenum oxide and sulfur, which is introduced by the nitrogen flow at atmospheric pressure, improved the number of layers and the film quality. In nanopore fabrication using helium ion microscopy, vacuum heating was used in the pretreatment to remove contamination derived from the CVD process. Vacuum heating removes volatile molecules and suppresses the redeposition of contaminating molecules in helium ion beam processing under vacuum, resulting in stable repeatability of nanopore diameters during beam processing.

研究分野：マイクロシステム

キーワード：ナノポア 二硫化モリブデン センサデバイス

1. 研究開始当初の背景

現在のナノポアシーケンサは「ナノポアの塩基分解能」と「DNA 塩基の検出速度」に課題がある。ナノポアシーケンシングとは直径数ナノメートルの孔(ナノポア)に DNA を通過させ、1 分子で塩基配列の読み取りを行う手法であり、DNA が電気泳動でナノポアを通過する際のイオン電流変化を計測(図1)し、各塩基に対応するイオン電流から配列を決定する。断片化後に PCR 等の DNA 増幅と電気泳動が必要なサンガー法や 200~500bp 前後の短鎖までしか直接読めない次世代シーケンサとは異なり、DNA 1 分子から直接読み取るため、長鎖 DNA を正確にシーケンシングできる。主流として用いられているタンパク質のナノポアでは分子認識部は 4 塩基分に相当する 2nm 程度の長さを持つため、現在は 256 種類 (2<sup>4</sup>) のイオン電流レベルの変化から塩基種を推定しているのが現状であり、分子認識部を薄くすることで S/N 比を高める必要がある。無機膜のうち二次元単結晶薄膜は 1 原子層厚さでも自立膜として十分な強度を持ち化学的に安定なため、4 段階のイオン電流レベルで 1 塩基分解能が得られることが期待できる(前記のようにタンパクナノポアでは最小で 2nm : 4~5 塩基分解能)。DNA 分子の付着が生じない二硫化モリブデンは分子構造として単層グラフェン膜の 0.34nm より厚い 0.65nm を持つが、数値計算から 1~2 塩基分解能が可能と報告されている。二次元単結晶膜に形成したナノポアを用いることにより高精度な 1 塩基識別できることが数値計算で示されているが、実証されていない。

2. 研究の目的

二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) 膜上に形成したナノポアを利用した分子センサを構築することが研究目的である。二硫化モリブデン膜へナノポアセンシング部を作製する手法として、代表者が過去に実現した常圧グラフェン CVD を応用し、シリコン基板上に二硫化モリブデン自立膜を CVD 成長させる。ナノポア形成法としては高精度ヘリウムイオンビームによるナノ加工技術を用いる。本研究では二硫化モリブデンナノポアを用いたセンサ部をマイクロ流体デバイスに集積化し、計測技術の原理検証を行う。これを実現する方法として提案する常圧 CVD による二硫化モリブデン自立膜の直接形成とヘリウムイオンビーム加工を融合したナノマイクロシステムは、従来の微細加工限界を超えた集積ナノシステムをデバイス上に構築する手法としても有用性が高い。

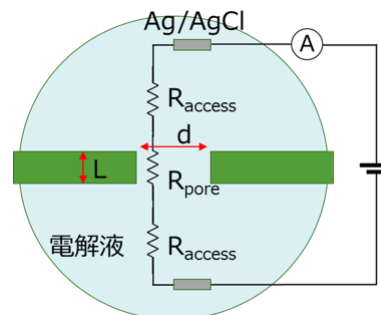


図1 イオン電流によるナノポア分子検出の模式図

3. 研究の方法

二硫化モリブデンの二次元結晶膜をナノポアセンシングのための隔膜として利用するために、2つの手法でナノポア測定基板として利用可能な成膜を行った。ひとつはバルク体からのテープ剥離法による単離であり、剥離を行った二硫化モリブデンの二次元結晶膜を酸化シリコン基板へ転写した。もうひとつの手法は触媒を利用した常圧 CVD による二硫化モリブデン二次元結晶膜の気相成長である。100-200nm 厚でシリコン酸化膜を成膜し、裏面から異方性ウェットエッチングによって数百 nm 角の自立膜部を形成する。収束電子ビーム (FIB) で直径 100nm 程度のシリコン酸化膜ポアを作製し、その上に二硫化モリブデンを成膜する(図2)。硫黄蒸気と酸化モリブデンを反応させることで二硫化モリブデンが形成される反応を利用し、酸化シリコン基板へ直接 CVD 成長を行った(図3)。当初は触媒としてガリウムを用いたが後に塩化ナトリウムを利用した。加熱時間、加熱温度、硫黄導入時の温度制御、窒素流量、アニール速度、基盤設置位置等について常圧 CVD 条件の検討を行い二硫化モリブデンの形成を行った(図4)。

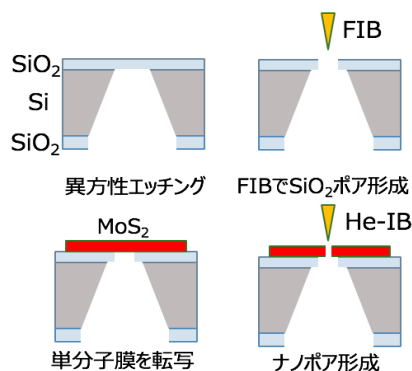


図2 ナノポア形成プロセス

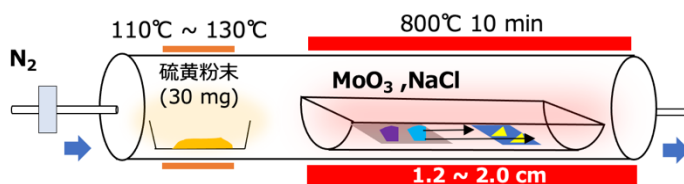


図3 常圧 CVD による二硫化モリブデン形成の実験セットアップ

ヘリウムイオン顕微鏡を用いた二硫化モリブデンの二次元結晶膜に対する加工について、照射量とアパーチャを変更しナノポアの加工における影響を観察した。成膜後に照射前処理プロセスを行うことで基板からの揮発性物質の再堆積を抑制し、さらに金ナノ粒子を事前に分散させることでフォーカス合わせの精度を高めることでヘリウムイオンビームによる加工を行った(図5)。

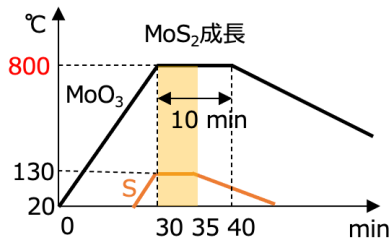


図4 成膜温度条件

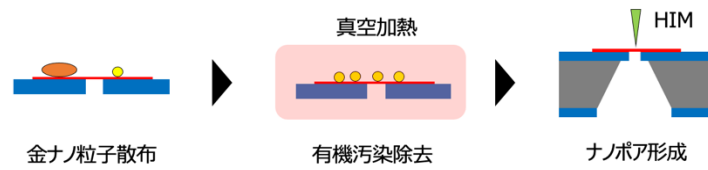


図5 イオンビーム加工前処理

#### 4. 研究成果

上流側から MoO<sub>3</sub> 粉末(10 mg), NaCl 結晶(5 mg), 基板を順に置き、基板に二硫化モリブデンが形成されるかを確認したところ、100 sccm の流量で窒素ガスを流しながら 800°C で 10 分成長させることで 1.0~1.5 cm の距離において二硫化モリブデン結晶が形成された。CVD 源の量を MoO<sub>3</sub> 粉末(2.1mg), NaCl 結晶(0.7 mg)とし 1.2~ 2.0 cm の距離に基板をおいた条件ではポア部分はバルク状の結晶形成は少なく、ポア近傍とその周辺に二硫化モリブデン形成を観察できた。自立膜の有無は SEM 像では詳細に確認できなかったため、同一のポアをラマンマッピングで測定したところ、ポア部分全体に MoS<sub>2</sub> に相当するピークが得られ、MoS<sub>2</sub> 自立膜が形成されたことが確認された(図6)。ヘリウムイオンビームによる加工についても二次元結晶膜に対し金ナノ粒子によるフォーカス合わせと加熱前処理によって 3-5nm 程度のナノポアを安定的に形成できることを実証した(図7)。

MoO<sub>3</sub>, NaCl : 2.1, 0.7 mg

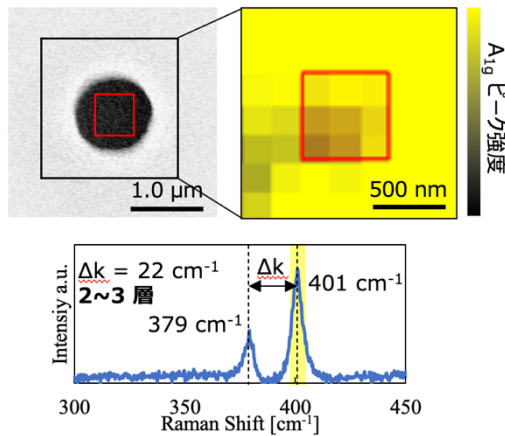


図6 常圧 CVD による二硫化モリブデン形成の実験セットアップ

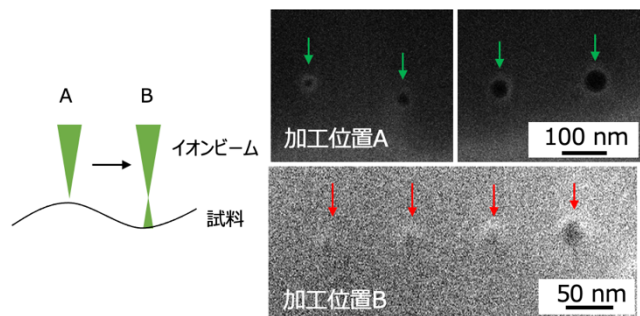


図7 ヘリウムイオンビーム加工における焦点距離の差による加工結果の違い

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 S. Sugita, T. Tsuji, K. Arima, K. Yamamura, K. Kawai
2. 発表標題 Reproducible formation of graphene nanopore within 10 nm using helium ion microscope
3. 学会等名 18th International Conference on Precision Engineering (ICPE2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野田晃平, 辻友希, 杉田祥吾, 山村和也, 有馬健太, 川合健太郎
2. 発表標題 DNA シーケンシングデバイスのためのマイクロ流路を用いたナノピラー/横型ナノポア集積化プロセスの開発
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Tsuji, K. Arima, K. Yamamura, K. Kawai
2. 発表標題 Freestanding graphene CVD growth on insulating substrate using Ga catalyst
3. 学会等名 The 23rd International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences ( $\mu$ TAS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kawai, K. Hara, K. Arima, K. Yamamura, O. Tabata
2. 発表標題 Rapid assembly of DNA origami in microfluidic temperature gradient
3. 学会等名 The 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems(Transducers 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kawai, K. Hara, K. Arima, K. Yamamura, O. Tabata
2. 発表標題 DNA origami assembly in gradient temperature microfluidic channel
3. 学会等名 The 14th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関