

〈一般研究課題〉 新型鳥インフルエンザ選択的検出のための糖鎖分子
修飾ナノカーボンバイオセンサーの開発
助成研究者 中部大学 河原 敏男



新型鳥インフルエンザ選択的検出のための糖鎖分子 修飾ナノカーボンバイオセンサーの開発

河原 敏男
(中部大学)

Developments of sugar chain modified nano-carbon field effect transistors for the influenza bio sensor

Toshio Kawahara
(Chubu University)

Abstract :

Nano-carbon materials have highly potential for advanced devices because of the many superior properties such as high mobility, high strength and so forth. For nano devices, we can use field effect transistors (FETs) using nano-carbon channels, and high performance sensors, noise enhanced nonlinear devices has been developed. We have developed several processes to fabricate the FETs for the bio-sensor. One is the self-alignment process using grapho-epitaxy for the nano-carbon channels. Second is the deposition process for the binding molecules for the specific molecules such as avian influenza viruses and human-type ones. In this paper, we have deposited nano-carbon materials by chemical vapor deposition and fabricated FETs using self-alignment process. We discuss about the deposition temperature dependence using the Raman spectroscopy and the measurements of electronic properties such as the drain-source current (I_{DS}). The grapho-epitaxy can enhance the graphene layers growth and also induce the defects caused by the strain in the carbon nanowalls (CNWs). The scattering at the grain boundary could be dominant for the electric properties of CNW-FET. Then we will show the noise spectral analysis. The CNW-FET shows $1/f$ -type noise in I_{DS} . There are two noise resources in the CNW channels. One relates to environmental noise such as molecular adsorption with large surface area, and the second relates to grain boundary scattering. Higher growth temperatures enlarge the grain size in CNWs, and this

〈一般研究課題〉 新型鳥インフルエンザ選択的検出のための糖鎖分子
修飾ナノカーボンバイオセンサーの開発

助成研究者 中部大学 河原 敏男



新型鳥インフルエンザ選択的検出のための糖鎖分子 修飾ナノカーボンバイオセンサーの開発

河原 敏男
(中部大学)

Developments of sugar chain modified nano-carbon field effect transistors for the influenza bio sensor

Toshio Kawahara
(Chubu University)

Abstract :

Nano-carbon materials have highly potential for advanced devices because of the many superior properties such as high mobility, high strength and so forth. For nano devices, we can use field effect transistors (FETs) using nano-carbon channels, and high performance sensors, noise enhanced nonlinear devices has been developed. We have developed several processes to fabricate the FETs for the bio-sensor. One is the self-alignment process using grapho-epitaxy for the nano-carbon channels. Second is the deposition process for the binding molecules for the specific molecules such as avian influenza viruses and human-type ones. In this paper, we have deposited nano-carbon materials by chemical vapor deposition and fabricated FETs using self-alignment process. We discuss about the deposition temperature dependence using the Raman spectroscopy and the measurements of electronic properties such as the drain-source current (I_{DS}). The grapho-epitaxy can enhance the graphene layers growth and also induce the defects caused by the strain in the carbon nanowalls (CNWs). The scattering at the grain boundary could be dominant for the electric properties of CNW-FET. Then we will show the noise spectral analysis. The CNW-FET shows $1/f$ -type noise in I_{DS} . There are two noise resources in the CNW channels. One relates to environmental noise such as molecular adsorption with large surface area, and the second relates to grain boundary scattering. Higher growth temperatures enlarge the grain size in CNWs, and this

results in a decrease in carrier scattering at the grain boundary. In this case, the noise derived from the grain boundary might be small and the total $1/f$ noise becomes small. On the other hand, influenza virus can detect the structure of the ganglioside to infect the specific host. We will use the glycan as the detection molecules in the bio-sensor. However, for the electronic detection, the size of molecules should be small because of the Debye screening. We have tried to estimate the size of sialyllactose.

1. はじめに

カーボンナノチューブ^{1,2)}やグラフェン³⁻⁵⁾等のナノカーボン材料は、本質的にナノサイズであること、及び、卓説した物性値を持つことから、次世代の半導体材料として期待されている。そのため、CNTの発見後の応用と結びついた研究開発の急速な発展は当然のことであった。その応用は、ナノサイズのトランジスタ、バイオセンサー、LSIの配線等多岐にわたる。そして、高感度ガスセンサー、標識なしのバイオセンサーが開発され、また、p型とn型の制御も可能となった。さらには、本来低温でのみ動作する単電子トランジスタの室温動作も可能であることが実デバイスで示された。一方、ナノサイズであるがゆえに大きなノイズが存在するCNTに対して、ノイズ増強型のデバイス動作や⁶⁻⁸⁾、その制御性も実験的に明らかにされるなど^{9,10)}、ナノデバイスの特徴を活かした数多くの新規な応用が提案されてきた。

CNTの卓説した物性値の起源はカーボンの2次元シートに由来し、これは、ナノカーボン材料に共通である。そのため、カーボンの2次元シートを単離する研究がすすめられ、高配向熱分解黒鉛(HOPG)の剥離からカーボンの2次元シートであるグラフェンが単離され、さらに、電界効果特性が報告されたのが2004年であった³⁾。そして、卓越した特性をデバイス応用しようと激しい開発競争が行われている¹¹⁾。デバイス応用では、制御された位置に材料を成長させる必要があり、化学気相成長法(CVD)等の成長法が検討され、現在では、銅触媒が有用であることが知られている。ただし、銅は金属であるため、半導体デバイスで用いるためには、銅触媒で成長させたグラフェン層を転写法で絶縁基板に移す必要があり、品質低下のために応用が制限されている。そこで、半導体デバイス応用のために、Ni触媒下面に成長させて表面金属層をエッチングするプロセス等の転写を避ける各種のプロセスが提案されている。

カーボンナノウォール(CNW)は、数層のグラフェンから構成されるナノカーボン材料であり¹²⁾、その単層の極限がグラフェンであるため、層数や結晶品質の制御によりグラフェンと同等の特性を示すことが期待されている。CNWは触媒なしに成長が可能のため、半導体プロセスと整合性が良く、発見当初からその形状を活かした応用が検討されてきた。例えば、ナノ構造体のテンプレートや燃料電池の触媒のサポートなどが提案されている。また、半導体デバイス応用を想定すると、品質の向上やキャリアの制御が重要であり、水素プロセスや窒素ドーピング等が試みられている。しかし、触媒を用いないため位置制御が困難であり、電界効果トランジスタ(FET)構造の作製上の問題となっていた。我々は、自己組織化プロセスを用いてCNWを配列成長させることに成功し、さらなる成長条件の探索を進めている。

我々は、ナノカーボン素子の応用として高感度バイオセンサー開発を目指している。特に、鳥インフルエンザウイルスのヒト適応性の獲得を特異的に検出するセンサー開発を行っている。現在、

2つの鳥インフルエンザ(H5N1、H7N9亜型)のヒト感染事例が社会的問題となり、遺伝子変異によるパンデミック発生の可能性が世界規模で懸念されている。そのため、当該ウイルスのヒト適応性監視技術の開発が渴望されているが、現在までにその開発・実用化は進んでいない。ヒト適応性変異は、唯一、ヒト喉の受容体シアロ糖鎖結合性により検出でき^{13,14)}、その感度向上により世界規模の迅速監視が可能な実用的監視体制が築かれる。その中で、ナノカーボン材料は次世代半導体の候補であると共に、液中で安定な表面構造を持ち、高感度バイオセンサーとしても卓越した性能を持つ。ナノカーボン材料表面をウイルス受容体シアロ糖鎖疑似分子で修飾した電子デバイスを開発することで、鳥ウイルスのヒト適応性獲得を短時間に目視的に捉えるバイオセンサー開発を目指している。

FET構造を用いる電流検出型のセンサーでは、チャンネル部の総キャリア数を減らすと共に電気伝導率を上げることで検出感度が向上する。特に、高電気伝導率化でノイズが減り分解能が上がると考えられる。そこで、本研究課題では、数層グラフェンでの高電気伝導率化を図るための成長条件の最適化を行った。まず、材料成長条件をラマンスペクトルで評価するとともに、ノイズ特性も含めて電気伝導特性を評価した。また、検出プローブである糖鎖の構造評価として原子間力顕微鏡でサイズ測定を行った。

2. 実験

数層グラフェン成長用基板としてシリコン(Si)ウェファーを用いた。また、デバイス構造を作製する際には絶縁膜として熱酸化成長の500 nm厚酸化シリコン(SiO₂)層を導入したSi基板を用いた。基板上にレジストとしてZEP-520Aを用いて電子線リソグラフによりライン&スペースのパターンを描画し、レジストをエッチングマスクにして反応性イオンエッチング(RIE)装置によりエッチングを行った。エッチングガスとして四フッ化炭素(CF₄)を用いて、100 Wのプラズマパワーで12分間エッチングした。ここでは、酸化膜が500 nmであるので、300 nmの深さの凹凸パターンを作製した(図1(a))。

数層グラフェンの成長はICP励起のプラズマCVDで行い、原料ガスとしてメタン(CH₄)、キャリアガスとして水素(H₂)を用いた。成長時の基板温度は400℃、500℃、600℃の条件でそれぞれ作製し、標準プロセスの成長時間は30分である。

デバイス構造としてバックゲート型のFETを作製した。その際、ソース、及び、ドレイン電極としてTi/Auを用いた。電気特性は半導体デバイス・アナライザB1500(Agilent)で、ゲート電圧として-5 Vから+5 Vの範囲を1 V刻みで設定し、-1 Vから+1 Vのドレイン電圧(V_{DS})の範囲でドレイン-ソース電流(I_{DS})を測定した。同様にI_{DS}の時間依存性からノイズ解析を行った。

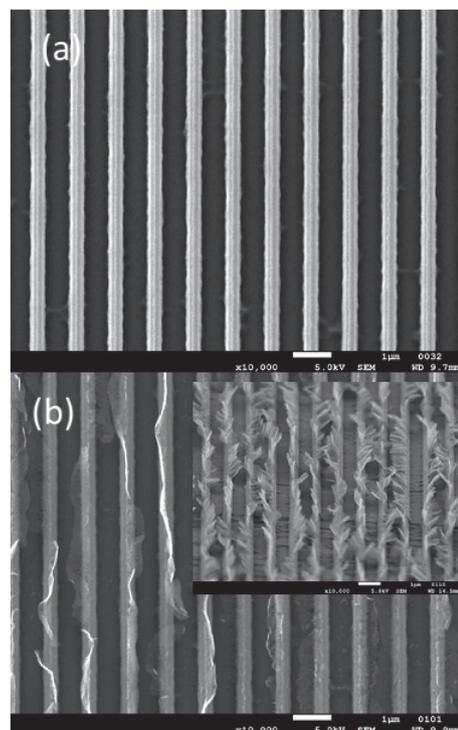


図1 自己組織化成長用基板(a)と成長した数層グラフェン(b)のSEM写真。挿入図では80°チルト。

ラマンスペクトルの測定はinVia Raman Microscope (Renishaw)を用いた。励起レーザー波長は532 nmである。マッピング測定では30 x 20のピクセルでそれぞれのラマンスペクトルを得てマッピング像とした。測定範囲は、1180 cm^{-1} から2750 cm^{-1} で行なった。

糖鎖分子の評価として、シアリルラクトースを用い、劈開したマイカ基板の上に展開して原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。

3. 結果と議論

図1に自己組織化成長に用いた加工基板のパターンの例と、その上に基板温度600°Cで成長させた数層グラフェンの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図1(b)を見ると、加工基板の凸部のみに成長し、凹部には成長しない。これは、凹部に堆積するカーボンが拡散により基板上を動き、最終的に吸着確率の高い角部に集中するためである。そのため拡散長よりもせまい凹部を持つパターンを用いることで凸部に集中して成長させることが可能である¹⁵⁾。一方、間隔が狭い場合は、隣り合った凸部の吸着確率が競合するため凸部をブリッジする成長も起こるが、これは基板温度を下げることで抑えられる。以上の結果、成長時のガス分圧やプラズマの条件が決まると、それにに応じてパターン形状と基板温度を制御することで数層グラフェンの自己組織化成長が可能となる。

図2に基板温度500°Cで成長させた数層グラフェンの配列化部及びその周辺部のラマンマッピング測定の結果を示す。図2(a)、(b)に示されるように、配列化した数層グラフェンに対してDピーク及びGピークが共に減少していた。この減少には、幾何学的要因と配列化による数層グラフェン内部の変化の2つの寄与が考えられる。我々は、グラフォエピタキシーにより配列化させているため、配列部の基板自体が凸構造を持つのでラマンスペクトルのピークの減少が起こる。この効果を除くため、GとDピークの比のマッピングを求めて図2(c)に示した。この場合でも、配列化部でラマンスペクトルのG/D比の減少が起きている。そのため、この減少は、数層グラフェン内部の変化のためと考えられる。さらに、400°C成長では、配列化部でのG/D比の向上が見られ(図3)、成長条件により、グラフォエピタキシー成長のエンハンス効果、及び、応力による界面散乱の増大の効果がラマンマッピングにより観測出来た¹⁶⁾。

また、透過型電子顕微鏡(TEM)で数層グラフェンを観察すると、500°C成長の場合、図4(a)に示すように、

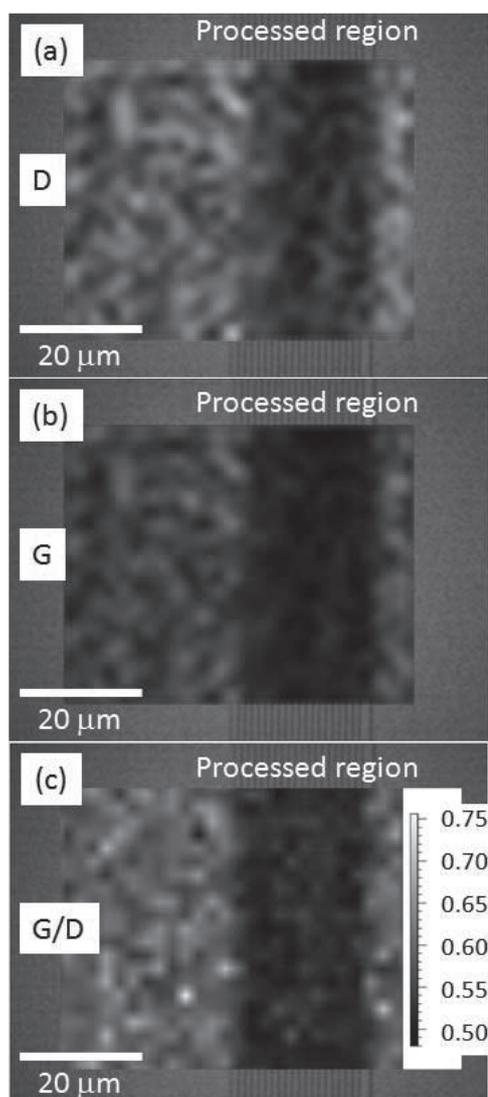


図2 500°C成長数層グラフェンの配列化部及びその周辺部のラマンマッピング。Dバンド(a)、Gバンド(b)、及び、G/D比(c)。

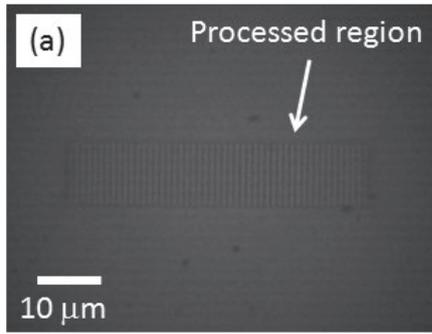


図3 400°C成長数層グラフェンのラマンスペクトル。中央部(a)にパターン、(b)にG/D比マッピングを示す。

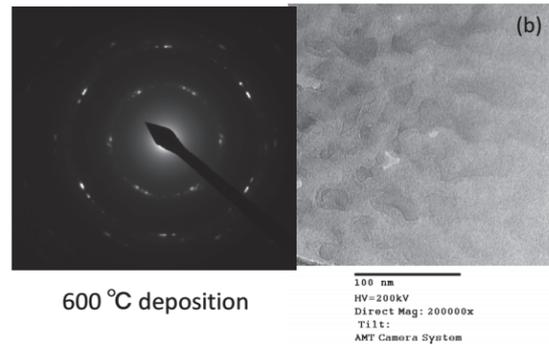
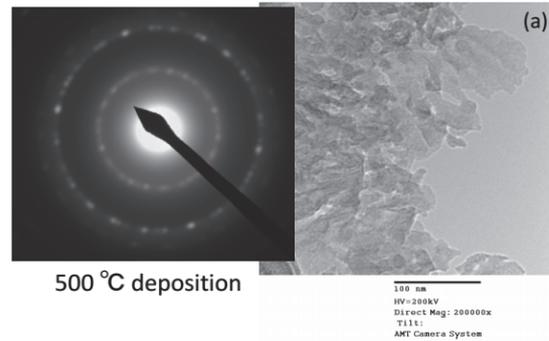


図4 数層グラフェンのTEM観察像。(a): 500°C成長、(b): 600°C成長。

小さなグレイン構造が存在し、グレインは結晶性を示すものの配向性はランダムとなる。600°C成長になると、図4 (b)に示すように、グレインの増大が観測され、さらに、その配向性は6回対称となる。そのため、より低温の500°C成長ではグレイン境界での散乱が電気伝導特性に与える影響が大きいと思われる。

図5(a)に基板温度500°C成長の自己組織化数層グラフェンの電流電圧特性(I_{DS} - V_{DS} 特性)を示す。ゲート電圧をかけない場合に非線形の I_{DS} が観測された。さらに、負のゲート電圧をかけた場合に正のドレイン電圧で I_{DS} の増大が観測されp型伝導を示すと考えられる。一方、正のゲート電圧をかけた際には、負のドレイン電圧で I_{DS} が増大しn型伝導も同時に観測される。すなわち、両極性の半導体特性を示すといえる。なお、電流電圧特性の非対称性には、電極界面の欠陥が寄与していると思われる。また、400°C成長の自己組織化数層グラフェンでも同様の両極性半導体特性が観測された。

600°C成長の試料に対する電流電圧特性を図5(b)に示す。この場合、 I_{DS} は線形であり、かつ、ゲート電圧依存性を示さない。すなわち、金属特性を示すと言え、シート抵抗として30 k Ω 程度となった。600°C成長の際に成長時間を短くすると半導体特性を示すことから、電気伝導特性に成長

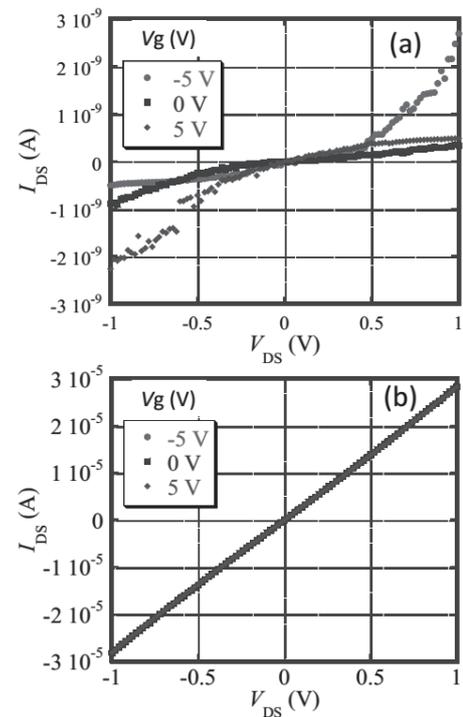


図5 数層グラフェンFETの電流電圧特性。(a): 500°C成長、(b): 600°C成長。

時のグレイン構造の変化が影響していることが想定される。

図6(a)に自己組織化成長させた数層グラフェンによるFETの I_{DS} のノイズスペクトルを示す。ノイズスペクトルは $1/f$ 型となった。ノイズ源としては、大きな表面積による表面吸着分子の影響⁸⁾や、電流経路中のグレイン境界での散乱過程の影響¹⁷⁾が考えられる。電流の絶対値は試料により異なるため、 I_{DS} の2乗で規格化してノイズ強度の成長温度依存性を見た(図6(b))。ノイズ強度は10 Hzでの値で代表させた。その結果、成長温度の増大と共にノイズ強度が減少し、グレインの増大と対応していることが分かる。すなわち、電気伝導では粒界散乱が支配的であり、グレイン構造の増大が電気伝導率の向上に有用であることが分かった。

最後に、糖鎖プローブを構成する糖鎖分子の大きさを評価した結果を述べる。インフルエンザウイルスは、宿主の選択を糖鎖分子で行う。そのため、センサーの特異検出部分を構成するのが糖鎖分子である。電気的検出では溶液中のイオンによるデバイ遮蔽の影響を考慮しなければならないため、短分子系で糖鎖プローブを構成する必要がある。そこで、候補分子の一つであるシアリラクトースを原子間力顕微鏡で観察した(図7)。その結果、高さ解析から、1 nm程度以下の分子であることが分かり、表面を修飾する分子の候補として適当であることが分かった。さらに、現在、ウイルスとの反応を調べているところである。

4. まとめ

本研究では、自己組織化グラフェンの成長条件の検討とシアロ糖鎖を用いた糖鎖プローブの開発を行った。自己組織化数層グラフェン素子では、電子線リソグラフを用いてSi基板上にグラフォエピタキシーで配列化させた。そして、基板温度条件の検討から形状触媒効果により低温でも溝のエッジに集中して成長することが分かった。さらに、低温成長配列化数層グラフェンのラマンマッピング測定から、配列成長させた部分でグラフェン構造の品質を示すG/D比の向上が観測された。一方、自己組織化成長により欠陥が導入され電気伝導率が低下することが分かり、その際にはグレイン境界での散乱が主であると考えられる。そこで、成長温度を高くすることで、内部のグレイン構造の増大、配向性の増大が確認できて、グレイン構造の増大により電気伝導率を向上できることが分かった。さらに、 I_{DS} のノイズ解析を行うことで、電気伝導率の向上とノイズ強度の減少が対応していることが分かった。これは、センサーの感度向上に寄与すると考えられる。一方、プローブとなる糖鎖分子の大きさの評価として、分子間力で基板に結合させたシアリラクトースを走査型プローブ顕微鏡で観察し、1 nm以下程度の

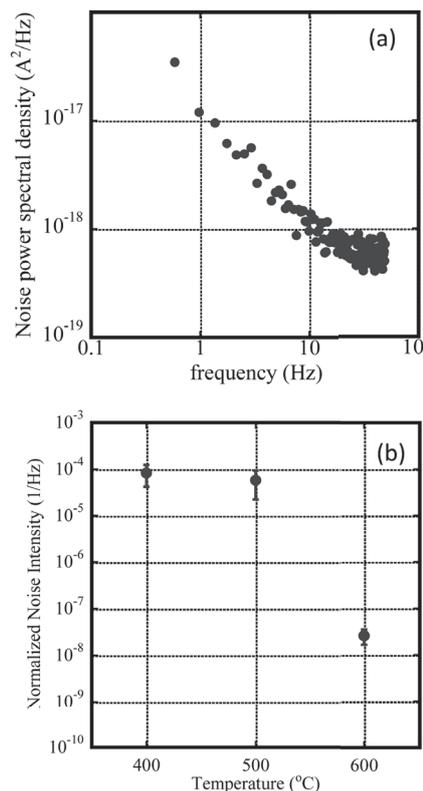


図6 I_{DS} のノイズ。(a) 600°C成長時のスペクトル、(b) ノイズ強度(10 Hz)の成長温度依存性。

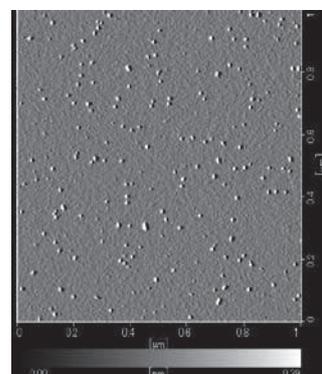


図7 シアリラクトースのAFM像 (10 ng/ml)。

高さであることが分かった。そのため、シアリルラクトースは、デバイ遮蔽長内に入り、特異検出用分子として使用可能な候補の一つであると言える。

参考文献

- 1) S. Iijima and T. Ichihashi: "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, Vol. 363, 603-605 (1993)
- 2) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, New York, 1996)
- 3) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, Vol. 306, 666-669 (2004)
- 4) A. K. Geim: "Graphene: Status and Prospects," *Science*, Vol. 324, 1530-1534 (2009)
- 5) M. S. Fuhrer, C. N. Lau, and A. H. MacDonald: "Graphene: Materially Better Carbon," *MRS Bull.*, Vol. 35, 289-295 (2010)
- 6) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, and T. Kawai: "Robust Noise Modulation of Nonlinearity in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 49, 02BD11 (2010)
- 7) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, and T. Kawai: "Cobalt Nano Particle Size Dependence of Noise Modulations in Relation to Nonlinearity," *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, Vol. 8, 115-120 (2010)
- 8) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, S. Mizutani, K. Iataka: "Diameter dependence of $1/f$ noise in carbon nanotube field effect transistors using noise spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 267, 101-105 (2013)
- 9) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, S. Mizutani: "Gate voltage control of stochastic resonance in carbon nanotube field effect transistors," *IEEE Conf. Proc.: 2011 21st Int. Conf. Noise and Fluctuations (ICNF)*, 364-367 (2011)
- 10) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Itaka: "Gate voltage dependence of $1/f$ noise in carbon nanotubes with the different metal contacts," *IEEE Conf. Proc.: 2013 22nd Int. Conf. Noise and Fluctuations (ICNF)*, doi: 10.1109/ICNF.2013.6578970 (2013)
- 11) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim: "A roadmap for graphene," *Nature*, Vol. 490, 192-200 (2012)
- 12) Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen: "Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, Vol. 14, 64-67 (2002)
- 13) Y. Suzuki, Y. Nagao, H. Kato, M. Matsumoto, K. Nerome, K. Nakajima, and E. Nobusawa: "Human influenza A virus hemagglutinin distinguishes sialyloligosaccharides in membrane-associated gangliosides as its receptor which mediates the adsorption and fusion processes of virus infection. Specificity for oligosaccharides and sialic acids and the sequence to which

- sialic acid is attached,” *J. Biol. Chem.*, Vol. 261, 17057-17061 (1986)
- 14) M. Imai, T. Watanabe, M. Hatta, S. C. Das, M. Ozawa, K. Shinya, G. Zhong, A. Hanson, H. Katsura, S. Watanabe, C. Li, E. Kawakami, S. Yamada, M. Kiso, Y. Suzuki, E. A. Maher, G. Neumann, and Y. Kawaoka: “Experimental adaptation of an influenza H5 haemagglutinin confers respiratory droplet transmission to a reassortant H5 HA/H1N1 virus in ferrets,” *Nature*, Vol. 486, 420-428 (2012)
- 15) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Okamoto, R. Utsunomiya, and T. Matsuba: “Carbon Nanowall Field Effect Transistors Using a Self-Aligned Growth Process,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, Vol. 12, 225-229 (2014)
- 16) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Okamoto, R. Utsunomiya, T. Matsuba, Y. Matsuoka, and M. Yoshimura: “Raman spectral mapping of self-aligned carbon nanowalls,” *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 53, 05FD10 (2014)
- 17) T. Kawahara, A. Hirai, T. Terashima, and Y. Bando, “Low frequency noise from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film,” *Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations* (Ohmsha, Tokyo, 1991), pp. 35-38

results in a decrease in carrier scattering at the grain boundary. In this case, the noise derived from the grain boundary might be small and the total $1/f$ noise becomes small. On the other hand, influenza virus can detect the structure of the ganglioside to infect the specific host. We will use the glycan as the detection molecules in the bio-sensor. However, for the electronic detection, the size of molecules should be small because of the Debye screening. We have tried to estimate the size of sialyllactose.

1. はじめに

カーボンナノチューブ^{1,2)}やグラフェン³⁻⁵⁾等のナノカーボン材料は、本質的にナノサイズであること、及び、卓説した物性値を持つことから、次世代の半導体材料として期待されている。そのため、CNTの発見後の応用と結びついた研究開発の急速な発展は当然のことであった。その応用は、ナノサイズのトランジスタ、バイオセンサー、LSIの配線等多岐にわたる。そして、高感度ガスセンサー、標識なしのバイオセンサーが開発され、また、p型とn型の制御も可能となった。さらには、本来低温でのみ動作する単電子トランジスタの室温動作も可能であることが実デバイスで示された。一方、ナノサイズであるがゆえに大きなノイズが存在するCNTに対して、ノイズ増強型のデバイス動作や⁶⁻⁸⁾、その制御性も実験的に明らかにされるなど^{9,10)}、ナノデバイスの特徴を活かした数多くの新規な応用が提案されてきた。

CNTの卓説した物性値の起源はカーボンの2次元シートに由来し、これは、ナノカーボン材料に共通である。そのため、カーボンの2次元シートを単離する研究がすすめられ、高配向熱分解黒鉛(HOPG)の剥離からカーボンの2次元シートであるグラフェンが単離され、さらに、電界効果特性が報告されたのが2004年であった³⁾。そして、卓越した特性をデバイス応用しようと激しい開発競争が行われている¹¹⁾。デバイス応用では、制御された位置に材料を成長させる必要があり、化学気相成長法(CVD)等の成長法が検討され、現在では、銅触媒が有用であることが知られている。ただし、銅は金属であるため、半導体デバイスで用いるためには、銅触媒で成長させたグラフェン層を転写法で絶縁基板に移す必要があり、品質低下のために応用が制限されている。そこで、半導体デバイス応用のために、Ni触媒下面に成長させて表面金属層をエッチングするプロセス等の転写を避ける各種のプロセスが提案されている。

カーボンナノウォール(CNW)は、数層のグラフェンから構成されるナノカーボン材料であり¹²⁾、その単層の極限がグラフェンであるため、層数や結晶品質の制御によりグラフェンと同等の特性を示すことが期待されている。CNWは触媒なしに成長が可能のため、半導体プロセスと整合性が良く、発見当初からその形状を活かした応用が検討されてきた。例えば、ナノ構造体のテンプレートや燃料電池の触媒のサポートなどが提案されている。また、半導体デバイス応用を想定すると、品質の向上やキャリアの制御が重要であり、水素プロセスや窒素ドーピング等が試みられている。しかし、触媒を用いないため位置制御が困難であり、電界効果トランジスタ(FET)構造の作製上の問題となっていた。我々は、自己組織化プロセスを用いてCNWを配列成長させることに成功し、さらなる成長条件の探索を進めている。

我々は、ナノカーボン素子の応用として高感度バイオセンサー開発を目指している。特に、鳥インフルエンザウイルスのヒト適応性の獲得を特異的に検出するセンサー開発を行っている。現在、

2つの鳥インフルエンザ(H5N1、H7N9亜型)のヒト感染事例が社会的問題となり、遺伝子変異によるパンデミック発生の可能性が世界規模で懸念されている。そのため、当該ウイルスのヒト適応性監視技術の開発が渴望されているが、現在までにその開発・実用化は進んでいない。ヒト適応性変異は、唯一、ヒト喉の受容体シアロ糖鎖結合性により検出でき^{13,14)}、その感度向上により世界規模の迅速監視が可能な実用的監視体制が築かれる。その中で、ナノカーボン材料は次世代半導体の候補であると共に、液中で安定な表面構造を持ち、高感度バイオセンサーとしても卓越した性能を持つ。ナノカーボン材料表面をウイルス受容体シアロ糖鎖疑似分子で修飾した電子デバイスを開発することで、鳥ウイルスのヒト適応性獲得を短時間に目視的に捉えるバイオセンサー開発を目指している。

FET構造を用いる電流検出型のセンサーでは、チャンネル部の総キャリア数を減らすと共に電気伝導率を上げることで検出感度が向上する。特に、高電気伝導率化でノイズが減り分解能が上がると考えられる。そこで、本研究課題では、数層グラフェンでの高電気伝導率化を図るための成長条件の最適化を行った。まず、材料成長条件をラマンスペクトルで評価するとともに、ノイズ特性も含めて電気伝導特性を評価した。また、検出プローブである糖鎖の構造評価として原子間力顕微鏡でサイズ測定を行った。

2. 実験

数層グラフェン成長用基板としてシリコン(Si)ウェファーを用いた。また、デバイス構造を作製する際には絶縁膜として熱酸化成長の500 nm厚酸化シリコン(SiO₂)層を導入したSi基板を用いた。基板上にレジストとしてZEP-520Aを用いて電子線リソグラフによりライン&スペースのパターンを描画し、レジストをエッチングマスクにして反応性イオンエッチング(RIE)装置によりエッチングを行った。エッチングガスとして四フッ化炭素(CF₄)を用いて、100 Wのプラズマパワーで12分間エッチングした。ここでは、酸化膜が500 nmであるので、300 nmの深さの凹凸パターンを作製した(図1(a))。

数層グラフェンの成長はICP励起のプラズマCVDで行い、原料ガスとしてメタン(CH₄)、キャリアガスとして水素(H₂)を用いた。成長時の基板温度は400℃、500℃、600℃の条件でそれぞれ作製し、標準プロセスの成長時間は30分である。

デバイス構造としてバックゲート型のFETを作製した。その際、ソース、及び、ドレイン電極としてTi/Auを用いた。電気特性は半導体デバイス・アナライザB1500(Agilent)で、ゲート電圧として-5 Vから+5 Vの範囲を1 V刻みで設定し、-1 Vから+1 Vのドレイン電圧(V_{DS})の範囲でドレイン-ソース電流(I_{DS})を測定した。同様にI_{DS}の時間依存性からノイズ解析を行った。

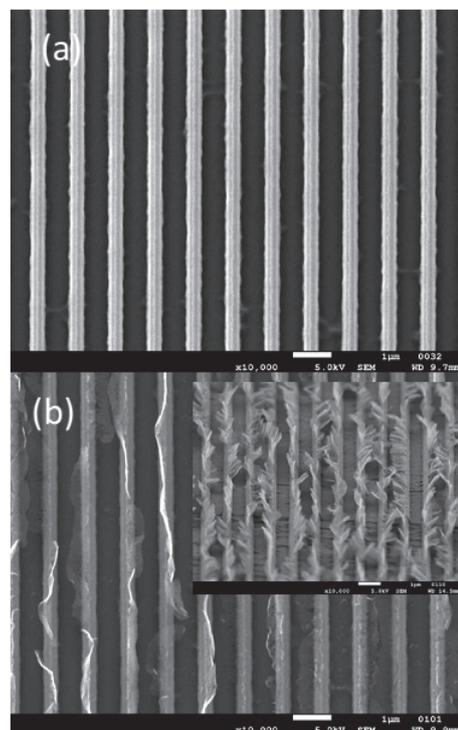


図1 自己組織化成長用基板(a)と成長した数層グラフェン(b)のSEM写真。挿入図では80°チルト。

ラマンスペクトルの測定はinVia Raman Microscope (Renishaw)を用いた。励起レーザー波長は532 nmである。マッピング測定では30 x 20のピクセルでそれぞれのラマンスペクトルを得てマッピング像とした。測定範囲は、1180 cm^{-1} から2750 cm^{-1} で行なった。

糖鎖分子の評価として、シアリルラクトースを用い、劈開したマイカ基板の上に展開して原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。

3. 結果と議論

図1に自己組織化成長に用いた加工基板のパターンの例と、その上に基板温度600℃で成長させた数層グラフェンの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図1(b)を見ると、加工基板の凸部のみに成長し、凹部には成長しない。これは、凹部に堆積するカーボンが拡散により基板上を動き、最終的に吸着確率の高い角部に集中するためである。そのため拡散長よりもせまい凹部を持つパターンを用いることで凸部に集中して成長させることが可能である¹⁵⁾。一方、間隔が狭い場合は、隣り合った凸部の吸着確率が競合するため凸部をブリッジする成長も起こるが、これは基板温度を下げることで抑えられる。以上の結果、成長時のガス分圧やプラズマの条件が決まると、それに応じてパターン形状と基板温度を制御することで数層グラフェンの自己組織化成長が可能となる。

図2に基板温度500℃で成長させた数層グラフェンの配列化部及びその周辺部のラマンマッピング測定の結果を示す。図2(a)、(b)に示されるように、配列化した数層グラフェンに対してDピーク及びGピークが共に減少していた。この減少には、幾何学的要因と配列化による数層グラフェン内部の変化の2つの寄与が考えられる。我々は、グラフォエピタキシーにより配列化させているため、配列部の基板自体が凸構造を持つのでラマンスペクトルのピークの減少が起こる。この効果を除くため、GとDピークの比のマッピングを求めて図2(c)に示した。この場合でも、配列化部でラマンスペクトルのG/D比の減少が起きている。そのため、この減少は、数層グラフェン内部の変化のためと考えられる。さらに、400℃成長では、配列化部でのG/D比の向上が見られ(図3)、成長条件により、グラフォエピタキシー成長のエンハンス効果、及び、応力による界面散乱の増大の効果がラマンマッピングにより観測出来た¹⁶⁾。

また、透過型電子顕微鏡(TEM)で数層グラフェンを観察すると、500℃成長の場合、図4(a)に示すように、

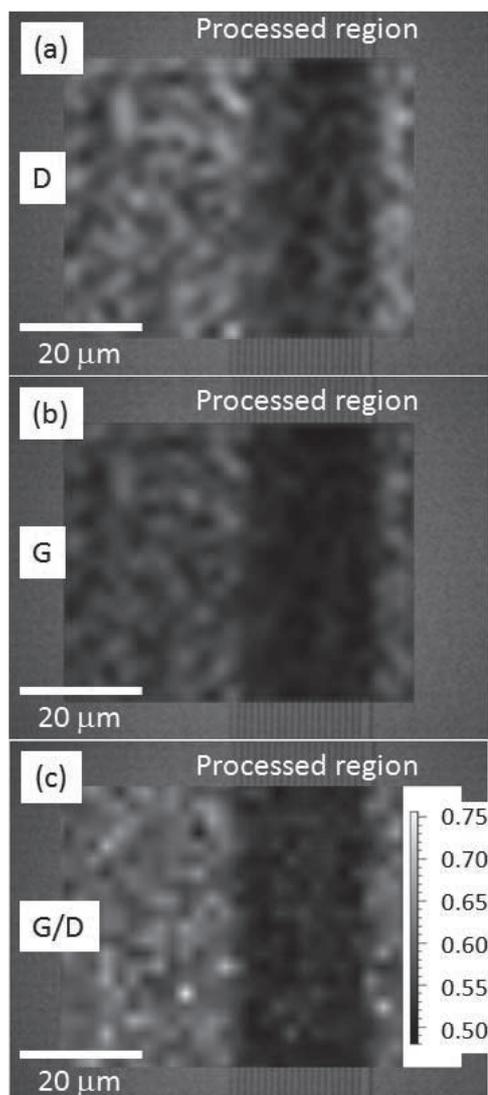


図2 500℃成長数層グラフェンの配列化部及びその周辺部のラマンマッピング。Dバンド(a)、Gバンド(b)、及び、G/D比(c)。

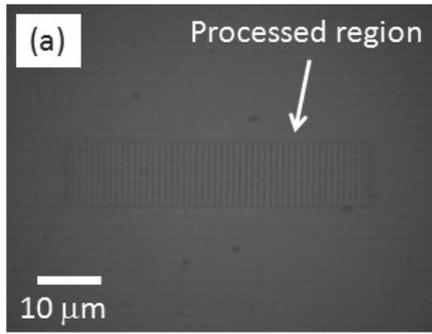


図3 400°C成長数層グラフェンのラマンスペクトル。中央部(a)にパターン、(b)にG/D比マッピングを示す。

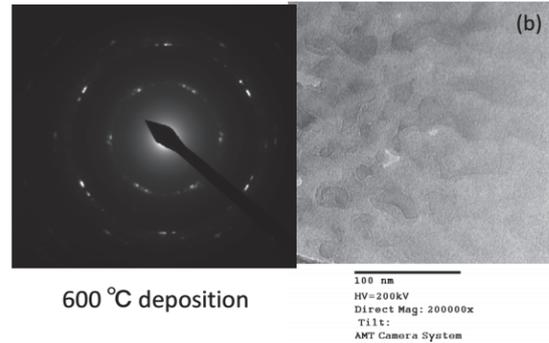
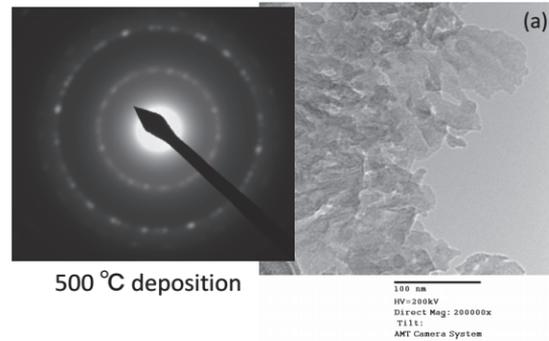


図4 数層グラフェンのTEM観察像。(a): 500°C成長、(b): 600°C成長。

小さなグレイン構造が存在し、グレインは結晶性を示すものの配向性はランダムとなる。600°C成長になると、図4 (b)に示すように、グレインの増大が観測され、さらに、その配向性は6回対称となる。そのため、より低温の500°C成長ではグレイン境界での散乱が電気伝導特性に与える影響が大きいと思われる。

図5(a)に基板温度500°C成長の自己組織化数層グラフェンの電流電圧特性(I_{DS} - V_{DS} 特性)を示す。ゲート電圧をかけない場合に非線形の I_{DS} が観測された。さらに、負のゲート電圧をかけた場合に正のドレイン電圧で I_{DS} の増大が観測されp型伝導を示すと考えられる。一方、正のゲート電圧をかけた際には、負のドレイン電圧で I_{DS} が増大しn型伝導も同時に観測される。すなわち、両極性の半導体特性を示すといえる。なお、電流電圧特性の非対称性には、電極界面の欠陥が寄与していると思われる。また、400°C成長の自己組織化数層グラフェンでも同様の両極性半導体特性が観測された。

600°C成長の試料に対する電流電圧特性を図5(b)に示す。この場合、 I_{DS} は線形であり、かつ、ゲート電圧依存性を示さない。すなわち、金属特性を示すと言え、シート抵抗として30 k Ω 程度となった。600°C成長の際に成長時間を短くすると半導体特性を示すことから、電気伝導特性に成長

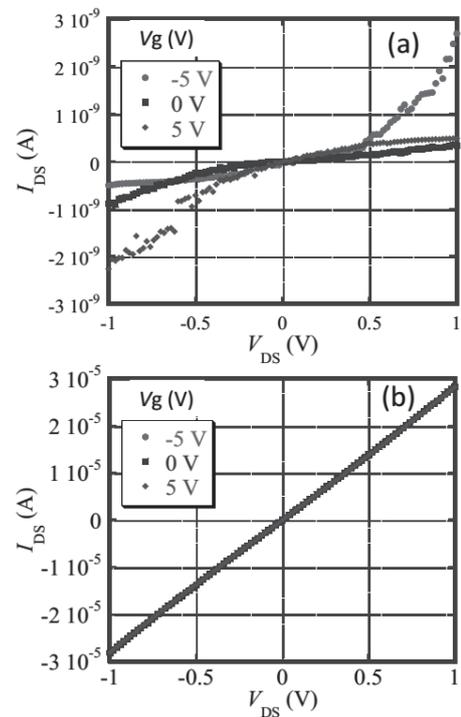


図5 数層グラフェンFETの電流電圧特性。(a): 500°C成長、(b): 600°C成長。

時のグレイン構造の変化が影響していることが想定される。

図6(a)に自己組織化成長させた数層グラフェンによるFETの I_{DS} のノイズスペクトルを示す。ノイズスペクトルは $1/f$ 型となった。ノイズ源としては、大きな表面積による表面吸着分子の影響⁸⁾や、電流経路中のグレイン境界での散乱過程の影響¹⁷⁾が考えられる。電流の絶対値は試料により異なるため、 I_{DS} の2乗で規格化してノイズ強度の成長温度依存性を見た(図6(b))。ノイズ強度は10 Hzでの値で代表させた。その結果、成長温度の増大と共にノイズ強度が減少し、グレインの増大と対応していることが分かる。すなわち、電気伝導では粒界散乱が支配的であり、グレイン構造の増大が電気伝導率の向上に有用であることが分かった。

最後に、糖鎖プローブを構成する糖鎖分子の大きさを評価した結果を述べる。インフルエンザウイルスは、宿主の選択を糖鎖分子で行う。そのため、センサーの特異検出部分を構成するのが糖鎖分子である。電気的検出では溶液中のイオンによるデバイ遮蔽の影響を考慮しなければならないため、短分子系で糖鎖プローブを構成する必要がある。そこで、候補分子の一つであるシアリラクトースを原子間力顕微鏡で観察した(図7)。その結果、高さ解析から、1 nm程度以下の分子であることが分かり、表面を修飾する分子の候補として適当であることが分かった。さらに、現在、ウイルスとの反応を調べているところである。

4. まとめ

本研究では、自己組織化グラフェンの成長条件の検討とシアロ糖鎖を用いた糖鎖プローブの開発を行った。自己組織化数層グラフェン素子では、電子線リソグラフを用いてSi基板上にグラフォエピタキシーで配列化させた。そして、基板温度条件の検討から形状触媒効果により低温でも溝のエッジに集中して成長することが分かった。さらに、低温成長配列化数層グラフェンのラマンマッピング測定から、配列成長させた部分でグラフェン構造の品質を示すG/D比の向上が観測された。一方、自己組織化成長により欠陥が導入され電気伝導率が低下することが分かり、その際にはグレイン境界での散乱が主であると考えられる。そこで、成長温度を高くすることで、内部のグレイン構造の増大、配向性の増大が確認できて、グレイン構造の増大により電気伝導率を向上できることが分かった。さらに、 I_{DS} のノイズ解析を行うことで、電気伝導率の向上とノイズ強度の減少が対応していることが分かった。これは、センサーの感度向上に寄与すると考えられる。一方、プローブとなる糖鎖分子の大きさの評価として、分子間力で基板に結合させたシアリラクトースを走査型プローブ顕微鏡で観察し、1 nm以下程度の

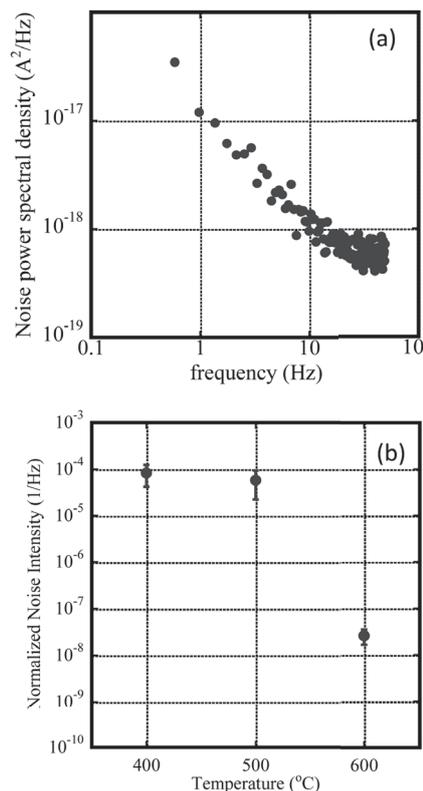


図6 I_{DS} のノイズ。(a) 600°C成長時のスペクトル、(b) ノイズ強度(10 Hz)の成長温度依存性。

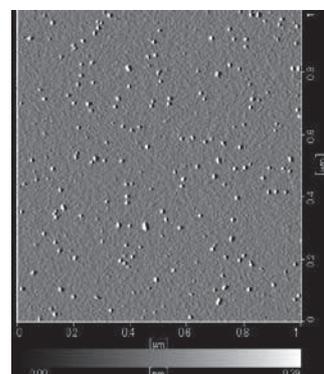


図7 シアリラクトースのAFM像 (10 ng/ml)。

高さであることが分かった。そのため、シアリルラクトースは、デバイ遮蔽長内に入り、特異検出用分子として使用可能な候補の一つであると言える。

参考文献

- 1) S. Iijima and T. Ichihashi: "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, Vol. 363, 603-605 (1993)
- 2) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, New York, 1996)
- 3) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, Vol. 306, 666-669 (2004)
- 4) A. K. Geim: "Graphene: Status and Prospects," *Science*, Vol. 324, 1530-1534 (2009)
- 5) M. S. Fuhrer, C. N. Lau, and A. H. MacDonald: "Graphene: Materially Better Carbon," *MRS Bull.*, Vol. 35, 289-295 (2010)
- 6) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, and T. Kawai: "Robust Noise Modulation of Nonlinearity in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 49, 02BD11 (2010)
- 7) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, and T. Kawai: "Cobalt Nano Particle Size Dependence of Noise Modulations in Relation to Nonlinearity," *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, Vol. 8, 115-120 (2010)
- 8) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, S. Mizutani, K. Iataka: "Diameter dependence of $1/f$ noise in carbon nanotube field effect transistors using noise spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 267, 101-105 (2013)
- 9) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, S. Mizutani: "Gate voltage control of stochastic resonance in carbon nanotube field effect transistors," *IEEE Conf. Proc.: 2011 21st Int. Conf. Noise and Fluctuations (ICNF)*, 364-367 (2011)
- 10) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Itaka: "Gate voltage dependence of $1/f$ noise in carbon nanotubes with the different metal contacts," *IEEE Conf. Proc.: 2013 22nd Int. Conf. Noise and Fluctuations (ICNF)*, doi: 10.1109/ICNF.2013.6578970 (2013)
- 11) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim: "A roadmap for graphene," *Nature*, Vol. 490, 192-200 (2012)
- 12) Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen: "Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, Vol. 14, 64-67 (2002)
- 13) Y. Suzuki, Y. Nagao, H. Kato, M. Matsumoto, K. Nerome, K. Nakajima, and E. Nobusawa: "Human influenza A virus hemagglutinin distinguishes sialyloligosaccharides in membrane-associated gangliosides as its receptor which mediates the adsorption and fusion processes of virus infection. Specificity for oligosaccharides and sialic acids and the sequence to which

- sialic acid is attached,” *J. Biol. Chem.*, Vol. 261, 17057-17061 (1986)
- 14) M. Imai, T. Watanabe, M. Hatta, S. C. Das, M. Ozawa, K. Shinya, G. Zhong, A. Hanson, H. Katsura, S. Watanabe, C. Li, E. Kawakami, S. Yamada, M. Kiso, Y. Suzuki, E. A. Maher, G. Neumann, and Y. Kawaoka: “Experimental adaptation of an influenza H5 haemagglutinin confers respiratory droplet transmission to a reassortant H5 HA/H1N1 virus in ferrets,” *Nature*, Vol. 486, 420-428 (2012)
- 15) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Okamoto, R. Utsunomiya, and T. Matsuba: “Carbon Nanowall Field Effect Transistors Using a Self-Aligned Growth Process,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, Vol. 12, 225-229 (2014)
- 16) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Okamoto, R. Utsunomiya, T. Matsuba, Y. Matsuoka, and M. Yoshimura: “Raman spectral mapping of self-aligned carbon nanowalls,” *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 53, 05FD10 (2014)
- 17) T. Kawahara, A. Hirai, T. Terashima, and Y. Bando, “Low frequency noise from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film,” *Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations* (Ohmsha, Tokyo, 1991), pp. 35-38