

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：37112

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05278

研究課題名(和文) 表面共鳴プラズモンバイオセンサ応用のための銀表面グラフェン保護膜成長の研究

研究課題名(英文) Study on the growth of graphene on silver thin films for surface protection applicable to surface plasmon resonance biosensors

研究代表者

前田 文彦 (Maeda, Fumihiko)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：70393741

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)：不活性な銀表面にグラフェンを成長するには化学的気相成長(CVD)法は不適当であると考えられていた。そこで本研究では材料ガスを分解して供給する2ゾーンCVD法と、非晶質炭素膜を形成する固相成長法について当初検討を進めた。しかし、本研究を進める中で提案する方法では成長が期待できないことが判明した。そこで、非常に高い銀の蒸気圧が阻害要因と考え、通常の減圧CVD条件より圧力を高めて成長実験を行った。その結果、結晶化したグラファイト薄膜を成長することに成功した。以上により、銀表面で分解反応が起きないという定説を覆し、CVDによる銀表面上への高品質グラフェン成長の可能性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、通常のCVD減圧成長より圧力を高めて成長実験を行い、従来の銀表面で分解反応が起きないという推定を覆してCVD法でもグラフェンの成長が可能であることを示した。これにより、銀を基板とした場合のCVD成長における阻害要因は、銀表面の低触媒能ではなく、高い蒸気圧であることを明らかにした。また、代表的な大面積グラフェン製造方法であるCVD法で銀表面上へ高品質グラフェン成長が可能であることを示すことができ、容易に特性劣化する銀表面に化学的に安定な原子層であるグラフェンを保護膜として一様に覆う構造を実現し、表面プラズモンバイオセンサの最適材料として提供する可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：For the graphene growth by chemical vapor deposition (CVD), silver is not suitable as a substrate because of its inert surface. Therefore, on the original plan in this study, two methods were proposed. One is two-zone CVD growth, in which growth gas is thermally activated before the supply to the substrate. The other is solid phase growth, in which amorphous carbon thin film is formed as a growth material prior to the growth. However, these two methods did not meet the expectation. Hence, we speculated that the high vapor pressure of Ag interferes the CVD growth of graphene, and tried the CVD growth under relatively higher pressure than conventional low-pressure CVD. Then, we have succeeded to grow crystalized graphene thin film on the Ag surface although its quality is not sufficient for the protective coat. Thus, we showed that inertness of Ag surface does not interfere graphene CVD growth, and the possibility for the high quality graphene formation on the Ag surface by CVD method.

研究分野：表面界面物性

キーワード：グラフェン 銀 化学的気相成長(CVD)法 表面プラズモン 触媒CVD法 高蒸気圧 低真空成長

1. 研究開始当初の背景

表面プラズモン共鳴を利用したバイオセンサをはじめ、これまでプラズモンを応用したセンサが数多く実用化されている。また、波の性質を利用した光と電子のカップリングによって光と電子の変換によるプラズモニックデバイスの研究も近年活発な研究が進められている。この表面プラズモンを生成するデバイス材料として、自由電子密度が大きく取扱が容易な金銀銅などの貴金属薄膜が用いられる。例えば、貴金属薄膜の背面より光を照射し、その反対側に生成する表面プラズモン波が吸着している分子の影響で反射される光の波長がシフトすることを検出して高感度センサとして機能する。このように貴金属膜で表面プラズモンが発生するが、その中でも銀は赤外・可視光領域での光学的特性が最も優れる。そのため、高感度の必要なバイオセンサでは銀を材料として用いたいところであるが、化学的に安定とされているが酸素や硫黄などとの反応性は高く、表面変成によってプラズモンの生成が阻害されてバイオセンサとしての機能は劣化してしまうので、より化学的に安定な金が用いられていることが多いのが現状である。

このような背景より、極めて化学的に安定で1原子層でも気体分子の透過をほぼ遮断できるとともに、炭素原子で構成されるというバイオ材料との親和性の高いグラフェンを銀表面の保護膜として応用する検討が、プラズモンのバイオセンシング応用の観点から進められている。この目的のため、酸化グラフェン[1]や CVD 成長によって成長したグラフェンの転写[2]によってこのような保護膜を形成するという試みがなされている。しかし、酸化グラフェンやその還元材料は生成工程に起因して本質的に欠陥が多く、CVD グラフェンでは転写工程によるグラフェンの劣化と界面への液体の残留などで劣化する[3]ため、銀薄膜表面を保護するという観点では不十分であるという問題点がある。

2. 研究の目的

本研究では銀薄膜表面に直接グラフェンを成長することによって、転写工程に起因するグラフェン膜の劣化や異物の混入を防ぐために銀表面全面をグラフェンで一様に覆う構造を実現する。ここで、このような構造については、超高真空中で原子状炭素を蒸着することによって銀結晶上へグラフェンを成長することに初めて成功した[4]ことが報告されている。この報告は、適当な条件があれば、銀表面にグラフェンを成長することが可能であることを示した。しかし、作製に超高真空中が必要のため高コストであり、その環境下で原子状炭素を表面に供給しなければならず、安価なセンサを供給するために必須である量産にはおよそ適合しない。また、成長したグラフェンの詳細な電子状態については議論されているが表面反応については議論されていないため保護膜として機能するかどうかは不明である。そこで、量産可能な方法によって銀表面にグラフェンを直接形成することを本研究の目的とし、その後保護膜としての機能を検証する。

3. 研究の方法

上述の通り、銀薄膜上へのグラフェン直接成長は超高真空中で原子状炭素を蒸着することによって実現可能であることが報告されている。そのため、多くの研究者が取り組んでいる低コスト大面積グラフェンの代表的な製造方法である化学的気相成長法（CVD 法）をこの成長に適用しようとするのは自然な発想である。しかしながらこれまで CVD 法による単層のグラフェン成長に成功したという報告はない。詳しい原因は不明で、参考文献 4 の概要で触れられているように銀表面が化学的に不活性であるためであると考えられている。グラフェンの CVD 成長では、成長中に基板を 800~1000℃に保っている状態でメタンなどの炭化水素ガスを供給して、表面の触媒効果によってガスを分解することによって表面に炭素を供給し、グラフェンが成長できる。表面が不活性な銀の場合はこの触媒効果がなく、高温下であってもガスが分解できず、炭素原子を銀表面に供給できないためグラフェンが成長できないと考えられていた。（これも原因の一つではあるが、本研究実施によって銀の蒸気圧が高いことも問題の一つであることが判明した。）

そこで、表面での成長材料分解を期待しない方法として、非晶質炭素膜を予め銀表面に形成する固相成長法と材料ガスを分解して基板へ供給する 2ゾーン CVD 成長法の 2 つについて当初検討を進めた。しかしながら、提案するこれら 2 つの方法では成長が期待できないことが判明したため、従来型 CVD 成長実験で極少量の非晶質炭素膜が形成できたことに着目して低減圧 CVD 成長で成長実験を行った。

(1) 固相成長法

PMMA 等のレジストを予め Ni などの触媒金属表面に形成した後、炭化水素を含まないガス中で高温に加熱することによりグラフェンを成長できることがはじめて報告された[5]成長法で、原料を予め固体薄膜として基板表面に形成した後、還元性または不活性ガス中で加熱することによりグラフェンを成長できる。具体的には銀表面上に形成する炭素材料として、本研究では第一の候補として非晶質炭素（アモルファスカーボン）膜を検討する。銀薄膜表面に非晶質炭素膜を形成し、この試料をグラフェンなどの CVD 成長に用いる減圧 CVD 装置に導入し、Ar 等の不活性ガス中で加熱する。

(2) 2ゾーン CVD 成長法

通常の CVD 成長法では、石英管の一部を管状電気炉で覆ってこの部分に成長用基板を設置し、石英管に材料ガスとキャリアガスの混合ガスを流すことによって、高温の基板表面に材料ガスを供給することとなり、目的の物質を成長できる。この構成に加えて、基板温度よりも高温に設定することによってより活性となった材料ガスを成長基板が設置されている下流に送り込むことを意図した電気炉を加熱用の電気炉の上流側に追加設置した構成とした装置を用いる。材料ガス分解を意図した高温ゾーンと成長温度ゾーンの2つのゾーンを有するため、2ゾーン CVD 成長法と呼ばれる。600~800°C程度の低温では材料ガスであるエタノールの分解は起きないのでグラフェン上へグラフェンを成長することはできないが、本方法で上流に 900°Cに設定したゾーンを設けることによって機械剥離したグラフェン上へホモエピ成長した[6]という報告があり、触媒活性を期待できない銀基板を用いても同様な効果期待して採用した。

(3) 低減圧 CVD 成長法

当初計画にはなかったが、上述の2つの成長法により実験を進めた結果、提案する方法でグラフェンの成長は期待できないことが判明し、成長法の再考をおこなった。ここで、従来型 CVD 成長実験で 0.1 原子層程度の極少量の非晶質炭素膜が形成されていることに着目した。銅や金に比べて銀は蒸気圧が桁違いに高いことから、成長中に銀原子が昇華して同時に炭素材料ガスも脱離してしまい、炭素原子の付着確率が極度に低下していると解釈した。そのため、従来の銅を用いた成長条件と比べて成長圧力と材料ガス分圧を高めれば成長が可能なのではないかと考え、成長圧力依存性を調べる成長実験を行った。

4. 研究成果

4.1 固相成長法

レジストを固体材料としてグラフェンを成長した報告は多数あるが、非晶質炭素膜を材料としてグラフェンの成長に成功した報告は限られているので、その成長様式や成長条件の制限などは把握できていない。そこで、CVD 成長でグラフェン成長の実績のある Cu, Ni, Fe などの従来型の金属基板を用いて非晶質炭素膜を用いて固相成長法について体系的に成長実験を行った。一連の実験から、多結晶である金属箔を用いて成長実験を行うと粒界を通じた拡散によって炭素原子はマイグレーションして比較的短時間の加熱でも表面から消失してしまうことが判明し、炭素原子を固溶する Ni や Fe 基板では、700°C付近で5分未満がグラフェンを成長する上限の条件であり、高品質グラフェンの成長には厳しい条件であることがわかった[7]。

この結果をもとに、銀箔 (30 μ m 厚) を用いたグラフェン成長実験を行った。具体的には、こ

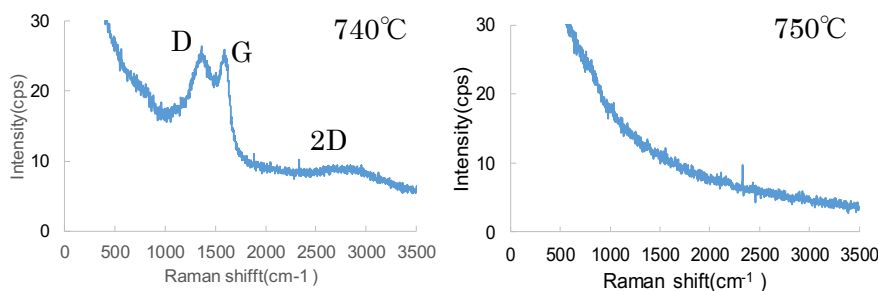


図1 加熱温度 740°C (左) と 750°C (右) で成長した試料を測定したラマンスペクトル。

の銀箔表面に 50nm の非晶質炭素膜を形成後、加熱炉を用いて流量 200~500sccm の Ar 雰囲気で 650~850°C で 1 分間加熱し、成長後にラマン分光顕微鏡で観察して生成物を確認した。成長後のスペクトルを図 1 に示す。740°C で加熱した場合にはブロードな G, D, 2D バンドピークが観測されおり、sp² 結合を主とした非晶質炭素膜（以下アモルファスグラファイト）が形成されていることがわかる。一方 10°C だけ上げた 750°C ではいずれのピークも観測できず、表面から炭素原子が消失してしまっただけで済んだことがわかる。以上の結果は、固相成長法でアモルファスグラファイトの形成は可能であるが、高品質化のため高温成長をしようとするすると表面から炭素原子がマイグレーションして消失してしまい、グラフェンの成長は困難であることを示している。

4.2 2ゾーン CVD 成長法

本計画に基づいて 2ゾーン CVD 成長法実験を進めるため、2つの管状電気炉で構成する CVD 装置を製作した。本装置を用いて従来型の成長法として Cu と Ni を基板としてエタノールを材料ガス、Ar をキャリアガスとして成長実験を行い、単層から数層のグラフェンが成長することを確認して、銀箔を用いた 2ゾーン成長法に着手した。具体的には、基板温度を 700°C として材料分解ゾーン温度を 1000°C まで上げて成長を試みた。成長後ラマン分光により生成物を確認したところ G, D バンドピーク付近にはほぼ確認できず、これは材料分解ゾーン温度 1000°C でも変わらなかった。すなわち、銀箔を用いた場合には、その効果は確認できないことがあった。以上より、本計画で当初提案した方法では成長が期待できないことが判明した。

4.3 低減圧 CVD 成長法

以上の結果をうけて、銀箔上へグラフェンを成長できる成長法について再考した。まずは、固相成長法で炭素材料を表面に留めておける 750°C 未満では高品質なグラフェンの成長は望めないことから高温成長が必要なことがわかった。このことから、より高温で成長を行うため、本当に従来型の CVD 成長法でグラフェンが成長できないのか確認するところから始めた。典型的な成長条件として、10sccm のエタノール雰囲気 (0.1Torr) で基板温度 900°C として 5 分間加熱したところ、非常にわずかであるが、G, D バンドピークの位置に該当ピークと考えられるピークがわずかに観測された。その後、エタノール流量を増やしたり成長時間を伸ばしたり成長条件を変えて成長を試みたが、基本的にはほぼ同じ結果が得られた。この結果は従来型 CVD 成長実験でも極少量の非晶質炭素膜が形成できていることを示しているが、何らかの要因でそれをグラフェン膜として表面に留めておくことができないため、条件を変えてもこれ以上の量の炭素膜を表面に形成できないのではないかと考えた。この“何らかの要因”として、銀の蒸気圧が他の金属に比べて高いことに着目した。すなわち、低触媒能ではなく非常に高い銀の蒸気圧が炭素原子の付着確率を極度に低下させた結果なのではないかと解釈した。そこで、銅基板を用いる場合よりも圧力を高めて (10~50Torr) 成長実験を行うこととした。これが低減圧 CVD 成長法である。この条件で成長を試行して成長後にラマンスペクトルを確認したところ、これまでよりも多量の炭素が表面に存在することを示す結果が得られた。そこで、この成長法で成長条件として基板温度、冷却速度、及び材料ガス流量依存性を調べた。

4.3.1 基板温度依存性

成長中の基板温度を 700~900°C の範囲で変えて、成長ガスをエタノール (50sccm)、キャリアガスを Ar (200sccm) として成長中の真空度 10 Torr の条件で 5 分間成長を行った。図 2 に成長後に測定したラマンスペクトルをそれぞれ示す。全ての条件で、G, D バンドのピーク強度は 0.1 Torr で成長したときよりも強く、低真空で成長する効果があることがわかる。それぞれのスペクトルを比較すると、成長温度を 700 から 900°C まで上昇させ

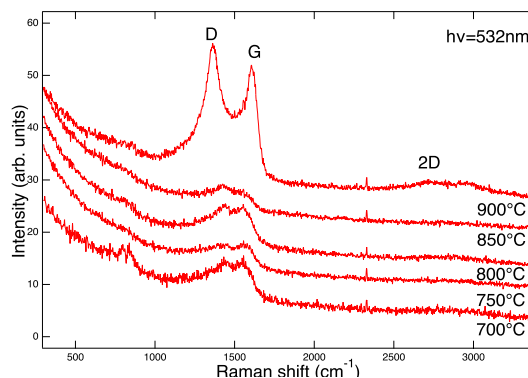


図2 基板温度 700~900°C で成長した Ag 箔表面から測定したラマンスペクトル。

るとGバンドピークとDバンドピーク間の波数差は徐々に大きくなっており、900℃では明確に2つのピークとして分離して観測された。一方、信号強度については場所依存性があるが700～850℃では明確な差は認められないが、900℃では明らかにGバンドピークの増加が認められた。また、900℃では非常にブロードであるが2700cm⁻¹付近のピークが3000cm⁻¹よりも信号強度が強い2Dバンドピークが観測された。以上の結果は、成長温度の上昇によってsp³とsp²の混在するほぼアモルファスカーボン状態からsp²結合を主とするアモルファスグラファイトへと高品質化することを示すとともに、850℃から900℃の間で劇的な変化を示していることを示している。

4.3.2 流量依存性

上述の結果より、実験した温度範囲内では900℃の成長温度が最も結晶性がよく、グラフェン成長に近いと考えられたので、まず成長後の冷却速度を自然冷却と10℃/minと管状電気炉を移動させて急冷した3つの条件で依存性を比較したが、顕著な差は見いだせなかった。そこで、別の成長条件として、エタノールガスの流量依存性を調べた。ただし、この実験では10Torrの成長条件では上述の結果を再現できなくなっていたため、成長中の真空度20Torrとして成長温度900℃、Arガス流量200sccm

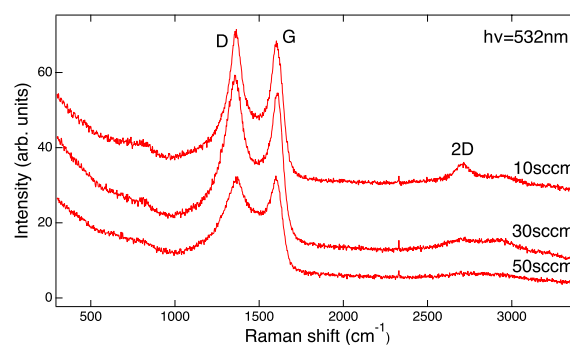


図3 エタノールガス流量10～50sccmで成長後にAg箔表面から測定したラマンスペクトル。

の条件でエタノールガス流量を50～10sccmまで3段階で依存性を調べた。(成長を繰り返すうちに石英管内が銀白色に変化していたため、それが成長条件再現性を損なう要因となったのではないかと推測している。)図3に各条件で実験後に測定したラマンスペクトルを示す。

それぞれG, D, 2Dバンドピークが観測できているが、10sccmの条件で2700cm⁻¹付近の2Dバンドピークが最もシャープになっていることがわかる。このピークが3000cm⁻¹ピークよりも強度が強く顕著に観測されることは、結晶性のグラファイトと見なせるドメインサイズであることの一つの指標であり、これまでの成長条件で最も高品質である結晶性のグラフェンを成長できたことを示している。ただし、Gバンド信号強度から1原子層を超える量であると推定され、層状のグラフェンできれいに覆われているとは言えない状態であると考えられる。

以上、第1段階として銀箔を用いてsp²結合のみで形成された1原子層を超える非晶質グラファイトを形成できた。これは、銀表面で分解反応が起きないという推定に基づいてCVD法ではグラフェンを成長できないという通説を覆した結果である。そして、この結果を基に第2段階として、低減圧での条件で成長温度、成長後の冷却速度、材料ガス流量の条件最適化を進め、結晶化したグラファイト薄膜を成長することに成功した。ただし、ドメインサイズが小さいことと膜厚が1原子層を超えていると推定されることから、2次元成長膜で表面を完全に被覆しているとは考えにくい。バイオセンサに应用するため、成長したグラフェンを銀表面の保護膜として機能させるためには、成長条件の最適化によってさらなる高品質化が必要である。

参考文献 [1] 内藤, 応用物理学会 **85** (2016) 109. [2] V. G. Kravets et al., Science Report **4** (2014) 5517. [3] S. Suzuki et al., The J. Phys. Chem. C **117** (2013) 22123. [4] B. Kiraly et al., Nature Commun. **4** (2013) 2804. [5] Z. Sun et al., Nature **468** (2010) 549. [6] Ryota Negishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 06GE04. [7] S. Ruangwitt and F. Maeda, 福岡工業大学総合研究機構研究所所報 **2** (2020) p1-6.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 前田文彦	4. 巻 22
2. 論文標題 グラフェンに関する研究とMBE成長	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 経営工学研究	6. 最初と最後の頁 25-30
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ruangwit Supissara, Fumihiko Maeda	4. 巻 2
2. 論文標題 Graphite/graphene growth using amorphous carbon thin film as a solid source on typical metal substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 福岡工業大学総合研究機構研究所所報	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 ランウィット スピサラ、前田文彦
2. 発表標題 アモルファスカーボン薄膜を固体材料として用いたグラフェン/グラファイトの成長- Fe 基板を用いた成長-
3. 学会等名 第 80 回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ランウィット スピサラ、前田文彦
2. 発表標題 アモルファスカーボン薄膜を固体材料として用いたグラフェン/グラファイトの成長 SOI基板を用いた鉄シリサイド上へのグラフェン成長
3. 学会等名 第67回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Supissara Ruangwit, Fumihiko Maeda
2. 発表標題 Study on Graphite/Graphene growth from amorphous carbon thin film as a solid source on typical metal substrates
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Device (ALC ' 19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>福岡工業大学リポジトリシステム総合研究機構研究所所報 Vol.2 http://repository.lib.fit.ac.jp/handle/11478/1501</p>
--

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
---------	---------