

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 1 日現在

機関番号：33924

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06723

研究課題名(和文)2層グラフェンを用いた2次元銀結晶の創製と増強ラマン散乱分光への応用

研究課題名(英文)Fabrication of two dimensional silver in bilayer graphene and its applications for surface-enhanced Raman spectroscopy

研究代表者

鈴木 誠也 (Suzuki, Seiya)

豊田工業大学・工学部・ポストドクトラル研究員

研究者番号：90590117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では2層グラフェンを用いた2次元銀結晶の創製と、その増強ラマン散乱分光への応用を行った。

特筆すべき成果として、グラフェンと銀粒子を組み合わせ化学耐性の高い増強ラマン散乱分光(SERS)用基板の作製に成功した。作製した基板(G-SERS基板と呼ぶ)はグラフェン/Ag/SiO₂/Siの構造を有し、グラフェンがAg微粒子の保護膜として働き、濃塩酸および大気中加熱(<400℃)に対して耐性をもつことを明らかにした。G-SERS基板を利用することで過酷な環境下での分子センサーや、強酸中や高温での化学反応の追跡など、今までにない新たなSERS応用が可能になる。

研究成果の概要(英文)：We have aimed to create two-dimensional silver by using bilayer graphene and to have its applications of surface enhanced Raman spectroscopy.

As a notable result, we have succeeded to fabricate a chemically stable surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate by using graphene. The substrate consists of graphene/Ag/SiO₂/Si (G-SERS), and its graphene layer works as a protective layer for silver. We revealed that the G-SERS substrate has durability for concentrated hydrochloric acid and heated air (<400 degree C). The present G-SERS substrates can be applied for molecular sensors and in-situ observation of chemical reactions in strong acid and high temperatures.

研究分野：ナノカーボン材料

キーワード：グラフェン 化学気相成長 表面増強ラマン散乱 銀

1. 研究開始当初の背景

表面増強ラマン散乱分光 (SERS) は、金属ナノ構造の局在表面プラズモン共鳴を介して発生する強いラマン散乱光のことである。SERS 分光により微量な物質の高感度な検出が可能で、単一分子の計測も報告されている [1、2]。また、原子間力顕微鏡 (AFM) のプローブ先端に金属ナノ粒子を担持し、表面構造と局所的なラマンスペクトルを光の回折限界を超えた高分解能で同時取得できるチップ増強ラマン散乱 (TERS) も注目を集めている。

しかし、SERS や TERS 応用には、レーザー照射や経時変化の影響で金属粒子が劣化する問題がある。特に、電場増強効果の大きい金属粒子の一つに Ag があるが、Ag は大気中で酸化しやすく劣化が激しい [3]。そこで、単原子層でありながら高いガスバリア性 [4] を持つグラフェンの層間に Ag を挿入した銀内包 2 次元グラファイト層間化合物 (two dimensional graphite intercalated compound encapsulating Ag: 2D-GIC@Ag) の開発を着想した。

研究開始当初は大面積の単結晶 2 層グラフェンの層間にハロゲン化銀 (AgCl、AgBr など) を挿入し、紫外線照射による光化学反応で極限的に薄い 2D-GIC@Ag の創製を目指した。また、挿入がうまくいかない時の方策として、従来型のグラフェン転写法を繰り返して 2D-GIC@Ag を作製する手法も考案した。

本研究で実施した内容は (1) 大面積グラフェン単結晶 (単層および 2 層) の化学気相成長 (CVD)、(2) 2 層グラフェンへのハロゲン化銀の挿入、(3) 従来型グラフェン転写を利用した 2D-GIC@Ag の作製、(4) (3) の SERS 応用と化学的安定性の評価の 4 つからなる。以下の項目 (目的、方法、成果) では (1-4) のそれぞれについて述べる。

2. 研究の目的

(1) CVD 法により 2D-GIC@Ag 作製に用いる大面積単結晶サイズをもつグラフェン (単層または 2 層) を合成する。

(2) 2 層グラフェン層間にハロゲン化銀を挿入する

(3) 従来型の単層グラフェン転写を 2 回行うことで 2D-GIC@Ag を作製する。

(4) (3) で作製した構造の SERS 特性評価と科学的安定性を評価する。

3. 研究の方法

(1) 基板に銅板を用い、CVD 法によるグラフェン成長プロセスで水素アニール後に Ar アニールを加えた新手法で大面積の単結晶成長に繋がるグラフェンの核生成抑制を行った。

(2) 2 層グラフェンを AgCl 溶液に浸漬させ、層間への AgCl 挿入を調べた。

(3) SERS 銀粒子をスパッタリング法 (または真空蒸着) により合成し、この SERS 銀粒子が

グラフェンに挟まれるように、従来型の転写法を 2 度行い 2D-GIC@Ag 構造を作製した。また、SERS 銀粒子を SiO₂/Si 基板に堆積させ、グラフェンを一度被せた構造 (G-SERS 構造と呼ぶ) も作製した。

(4) (3) で作製した G-SERS 構造と 2D-GIC@Ag 構造の SERS 特性と化学的耐性を評価した。化学耐性評価にはその場加熱装置を備えたラマン散乱分光装置を用いた。

4. 研究成果

(1) 図 1 に示す CVD 条件でグラフェン合成を行った。Annealing 後半の Ar アニールが本研究で新規に導入したプロセスである。図 2 に Ar アニール時間と核生成密度の関係を示す。15 分間の Ar アニールで核密度が 72 個/cm² から 2.2 個/cm² に減少することが分かった。水素アニール [5] と比べ、短時間で効率的に核生成が抑制できる特徴がある。また、Ar アニールによる核生成抑制がチャンバー内の残留酸素による銅表面の酸化に由来することを X 線光電子分光の結果から明らかにした。

図 3(a) に合成条件を最適化して得られた直径約 2.6 μm の単結晶グラフェンの光学顕微鏡像を示す。図 3(b) は SiO₂/Si 基板に転写したグラフェンのラマンスペクトルである。G' ピークと G ピークの比が 1 より大きいことから、得られたグラフェンは単層である [6]。また、D ピークが非常に小さいことから、グラフェンの結晶性が高いことが分かる [6]。

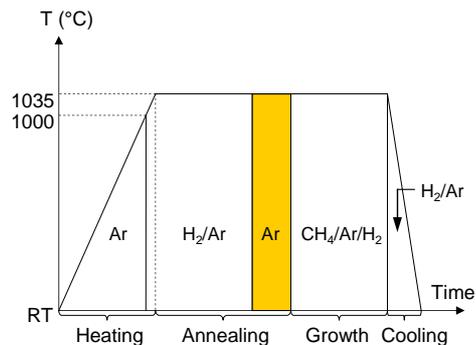


図 1 Ar アニールを用いた CVD 条件

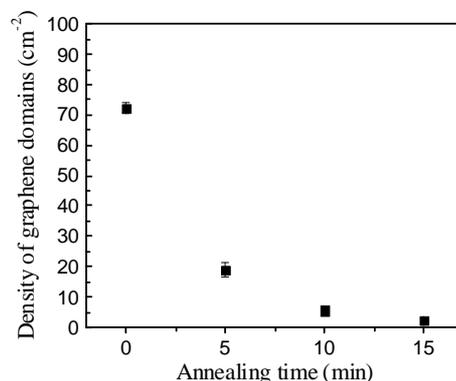


図 2 Ar アニール時間と核生成密度の関係

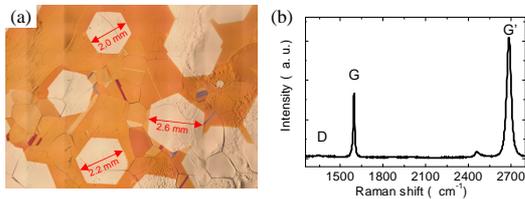


図3 (a)直径約 2.6 mm の単結晶 CVD グラフェンの光学顕微鏡像 (b)SiO₂/Si 基板に転写したグラフェンのラマンスペクトル

一方で大面積の単結晶 2 層グラフェンを合成するために、合成時のガス種(エタンガス)チャンパー内の全圧、水素流量の変更を行ったが、所望していた大面積化は達成できなかった。そのため、ハロゲン化銀挿入の実験には以前に達成していた約 100 μm の 2 層グラフェンを用いた。

(2) 2 層グラフェンを AgCl 溶液に浸漬させ、ラマン散乱分光により変化を測定したが、AgCl の挿入は観察できなかった。AgCl や AgBr を気化させて挿入する手法も検討し、理化学機器専門の商社へ真空封止装置の利用可否を問い合わせたが、試料サイズとコスト面の問題から実施が困難と判断した。

(3) 2D-GIC@Ag 構造および G-SERS 基板を作製に必要なグラフェンの転写プロセスを確立した。従来型の転写プロセスの場合、グラフェンが容易に銀粒子表面から剥離する問題があったが、転写後に 150 °C で 3 時間以上の真空中アニール(約 2 Pa)することで剥離が抑制できることを見出した。

(4) G-SERS の SERS 特性と化学的耐性評価

図 4 にグラフェンと銀の有無によるラマンスペクトルの比較を示す。レーザー波長は 532 nm で、ピーク強度から増強度を比較するため、全てのスペクトルを同一条件下(レーザー強度、露光時間)で測定した。

通常の SERS 基板(Ag/SiO₂(上))では強いピークが現れ、スパッタ法で作製した銀粒子からの SERS を確認した。G-SERS 基板(Graphene/Ag/SiO₂(下))ではグラフェン由来の G、G' ピークが観察された。銀のない Graphene/SiO₂(中)と比較すると、G' ピーク強度が約 20 倍増強したことが分かった。また、G ピークに対する G' ピーク強度比が約 2 であり、欠陥由来の D ピーク強度が非常に低いことから、転写したグラフェンは単層で高い結晶性をもつことが分かる。

一方、通常の SERS 基板で観察される強いピークは時々刻々とピーク位置やピーク強度が変化する。これは、吸着分子の変形や破壊、化学吸着した分子と銀粒子間での電荷移動などにより引き起こされると考えられている[7]。G-SERS 基板では分子が銀に化学吸着しないため、このような不安定なピークは見られず、安定に SERS を取得できる。

次に G-SERS の耐酸性を調べた。基板を純水に浸し、ラマン散乱光を測定しながら希塩酸を滴下した。滴下後の塩酸濃度が $1 \times 10^{-5} \text{M}$

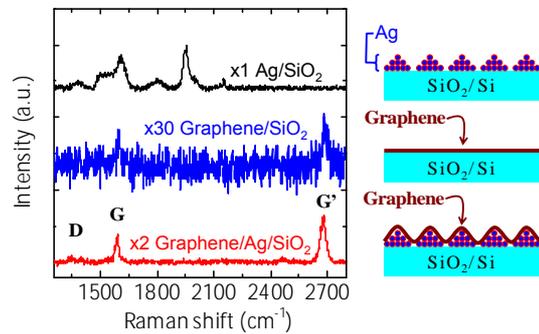


図 4 Ag/SiO₂(上)、Graphene/SiO₂(中)、Graphene/Ag/SiO₂(G-SERS)(下)のラマンスペクトル。各スペクトルの上の数字は強度の拡大倍率。右は構造に対応する模式図。

になるよう調整した。図 5(a) および (b) に希塩酸下での Ag/SiO₂ と G-SERS のラマン散乱スペクトルの時間変化を示す。Ag/SiO₂ は希塩酸投入後 60 s で一旦 SERS が消失し、120 s で復活したが、240 s で完全に SERS が消失した(図 5(a))。これは銀が塩酸と化学反応し塩化銀へ変化し、増強効果が失われたためと考えられる。一方、G-SERS の場合は希塩酸を滴下後も G、G' ピークは安定に観察された(図 5(b))。

図 5(c)に Ag/SiO₂ 基板の 1600 cm⁻¹ の強度、および、G-SERS 中の G' ピーク強度の時間変化を示す。強度はそれぞれ塩酸滴下 60 秒前の強度を 1 に換算してプロットした。G' ピーク強度は滴下後 150 秒で約 6 割に減少したが、その後変化はなかった。これは G-SERS ではグラフェンが塩酸と銀の反応を防いだ

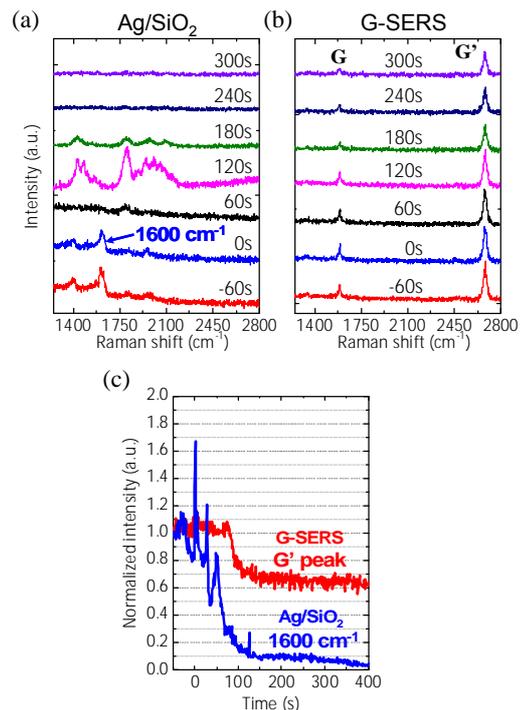


図 5 希塩酸中その場ラマン散乱分光 (a)Ag/SiO₂、(b)G-SERS、(c)ピーク強度の推移。

ためと考えられる。また、G-SERS を濃塩酸 (35-37%) に浸漬させた後にもピーク増強が確認され、G-SERS が高い耐酸性をもつことが分かった。

また大気中での加熱耐性についても調べ、400 °C でも電場増強効果(G' ピーク強度が約 2.8 倍)が得られることが分かった。

今回作製した耐酸・耐熱性をもつ G-SERS は、過酷な環境下での分子センサーや、強酸中や高温での化学反応の追跡など、今までにない新たな SERS 応用への展開が期待できる。

2D-GIC@Ag の SERS 特性と化学的耐性評価

2D-GIC@Ag 構造を真空中 600~900 °C の高温でアニールし銀粒子の構造を変化させ、強い SERS を与える SERS 基板の作製を試みた。しかし、加熱後に SERS 強度が向上する効果は見られなかった。これは 600 °C で単層グラフェン領域に欠陥が形成され、層間の銀粒子がグラフェン外へ流出、あるいは蒸発してしまったためだと考える。

一方で、2 層グラフェン下の銀は高温 (600-800 °C) でのアニール後も蒸発や流出が起こらず、一部で高い SERS 強度が観察されることが分かった。この 2 層グラフェン下の銀のアニール条件を調整することで、所望の銀粒子の構造制御が可能になると考える。

<引用文献>

- [1] S. Nie and S.R. Emory, *Science*, **275**, (1997) 1102.
- [2] K. Kneipp et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, (1997) 1667.
- [3] J. Kalbacova et al., *Nanospec.* **1**, (2015) 12.
- [4] R.K. Singh Raman et al., *Carbon* **50**, (2012) 4040.
- [5] S. Suzuki et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, (2014) 095101.
- [6] L. Malard et al., *Physics Reports*. **473**, (2009) 51.
- [7] J.F. Li et al., *Nature*. **464**, (2010) 392.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

参考 S. Suzuki, Y. Terada, M. Yoshimura, “Suppression of Graphene Nucleation by Turning off Hydrogen Supply Just before Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Growth” *Appl. Surf. Sci.*, 査読有、査読中。

参考 S. Suzuki, and M. Yoshimura, “Chemical Stability of Graphene Coated Silver Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering” *Scientific Reports*, 査読有、投稿中。

[学会発表](計 6 件)

S. Suzuki, Y. Terada, M. Yoshimura, “Suppression of graphene nucleation by turning off hydrogen supply just before atmospheric chemical vapor deposition growth” 第 50 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2P-28 (February 21st, 2016、東京都・文京区)。

鈴木 誠也, 寺田 佳史, 吉村 雅満, “大気圧 CVD 法における簡易酸化プロセス導入によるグラフェン核生成の制御” 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会、20a-P4-20 (2016 年 03 月 20 日、東京都・目黒区)。

S. Suzuki and M. Yoshimura, “Graphene coated silver substrate for SERS with acid tolerance” 第 51 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、3-2 (September 9th, 2016、北海道・札幌市)。

鈴木 誠也, 吉村 雅満, “単結晶グラフェンで保護したスパッタ銀薄膜の表面増強ラマン散乱” 第 77 回 応用物理学会秋季学術講演会、15a-P5-11 (2016 年 09 月 15 日、新潟県・新潟市)。

S. Suzuki and M. Yoshimura, “Fabrication of a thermally stable SERS substrate using bilayer graphene” 第 52 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、3-11 (March 3rd, 2017、東京都・文京区)。

鈴木 誠也, 吉村 雅満, “2 層グラフェンによる SERS 基板内銀粒子の保護” 第 64 回 応用物理学会春季学術講演会、15p-B6-15 (2017 年 03 月 25 日、神奈川県・横浜市)。

[図書](計 0 件)

[産業財産権](計 0 件)

[その他] 受賞: 第 36 回表面科学学術講演会 講演奨励賞 (新進研究者部門)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 誠也 (SUZUKI, Seiya)
豊田工業大学・大学院工学研究科・ポストドクトラル研究員
研究者番号: 90590117

(2) 研究協力者

吉村 雅満 (YOSHIMURA, Masamichi)