

2次元ナノ空間を用いた金属ナノ複合体形成と 生化学物質計測への展開

電気通信大学 大学院情報理工学研究科 塚本貴広

Formation of Metal Nanocomposites using Two-dimensional Nanospace and its
Application to Biochemical Measurement

Takahiro Tsukamoto
Graduate School of Informatics and Engineering
The University of Electro-Communications

本研究では、生化学物質計測への応用に向けて、センシング用途の金属ナノ構造体形成に関する要素技術の開発を目的とし、単原子一層からなるカーボンネットワークであるグラフェンを鋳型に用いて、ナノ構造を絶縁基板上に集積化する技術の検討を行った。実験としては、SiO₂上にグラフェンを用意し、スパッタ法によりGeを堆積した。基板温度を450°C以上とした場合に、グラフェンが覆っていない絶縁膜上にはGeは形成せず、グラフェン表面上にのみ選択的にGeが形成することを明らかにした。

The purpose of this research is to develop the technology of the formation of metal nanostructures for the application to the biochemical sensing. In this study, development of the technology of the integration of the nanostructures on an insulating substrate was studied. Graphene was prepared on an insulating substrate and Ge was deposited by a sputtering. We found that Ge could be selectively formed on the graphene surface when the deposition temperature was more than 450°C .

1. はじめに

グラフェンは炭素原子一層であるため極めて薄く、かつ、機械的強度や化学的安定性にも優れている¹⁾。また、グラフェンを固体表面上に貼り付けることで、表面に疎水性のカーボンコーティングが可能であり、表面の化学的性質を変えることが可能である。炭素原子一層という薄さで固体表面上に化学的に異なる表面を形成することが可能なグラフェンは非常に魅力的な材料であり、固体表面上へナノ材料を集積化するプラットフォームとして期待される。例えば、酸化グラフェンを用いた選択的形成技術が報告されている^{2,3)}。反応性の高い酸化グラフェンを固体表面に貼り付け、酸化グラフェンの表面に異種材料を選択的に吸着させることでナノ材料の配置制御が可能である。

本研究では、真空成膜プロセスにおける絶縁膜上への選択的なナノ材料形成技術の開発に取り組んだ。具体的には、絶縁基板上にグラフェンを形成し、スパッタ法により材料を堆積させ、グラフェンによる配置制御を試みた。スパッタ法は成膜条件を適切に選定することで高品質な材料形成が可能である⁴⁻⁸⁾。ここでは、金属材料の代わりとして、Geを堆

積材料として用いた。

2. 実験方法

Si 基板上に SiO_2 膜を 300 nm 形成し、その基板表面上にグラフェンを貼りつけた。このグラフェン基板を真空中にて 600°C で熱処理することにより清浄化を行い、Ge をスパッタ法により堆積させた。スパッタガス圧は 5 mTorr とし、スパッタ電力は直流電源にて 10 W とした。成膜温度は $350, 450, 500, 600, 650^\circ\text{C}$ とし、堆積した Ge の膜厚は 1, 5, 10, 20, 100 nm とした。作製したサンプルをラマン分光法により評価した。Ge 由来のラマンピークの有無を調べることにより、Ge が形成する領域を明らかにした。作製したサンプルの表面形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。

3. 結果及び考察

グラフェンを貼り付けた基板上に Ge を堆積したサンプルを AFM により評価を行った。堆積した Ge の膜厚は 10 nm であり、基板温度は 650°C とした。図 1 に表面 AFM 像を示す。グラフェン上においては粒子状の堆積物が観察され、グラフェンのない絶縁膜上においては、堆積物は見られなかった。基板温度が 450°C 以上の場合において、グラフェン上への選択的な形成が確認できた。絶縁膜上にグラフェンを貼りつけてスパッタにより物理的に堆積した場合、グラフェン上に選択的に堆積することがわかった。

次に、ラマン分光法により堆積物の評価を行った。本実験では Ge を堆積しており、ラマンスペクトルにおける Ge 由来の 300 cm^{-1} 付近のピークの有無により、Ge の存在が判別可能である。図 2 に作製したサンプルのラマンスペクトルを示す。Ge の堆積膜厚は 20 nm であり、基板温度は 600°C とした。図 2 の上から順に、Ge 堆積前のグラフェンがない領域 (絶縁膜表面)、Ge 堆積後のグラフェンがない領域 (絶縁膜表面)、Ge 堆積前のグラフェンがある領域、Ge 堆積後のグラフェンがある領域におけるラマンスペクトルである。 520 cm^{-1} 付近のピークは Si 由来のラマンピークである。図 2 の結果から、Ge 堆積後のグラフェンがある領域においてのみ Ge 由来の 300 cm^{-1} 付近のピークが確認できており、グラフェン上に選択的に Ge が形成したことがわかる。

スパッタ堆積時において、物理的に供給される Ge 原子は、基板表面に到達した後に基板表面上を拡散し固定化される。基板温度に依存して基板表面上での拡散長が決定されるため、グラフェン上への選択形成現象は基板温度に依存していると考えられる。そこで、

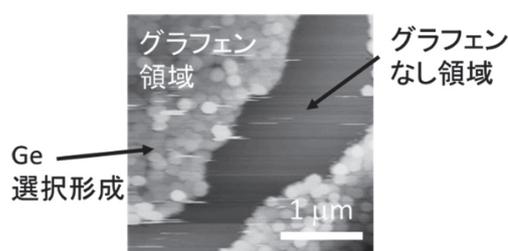


図 1. Ge 堆積後の表面 AFM 像. グラフェン上に選択的に Ge が堆積している。

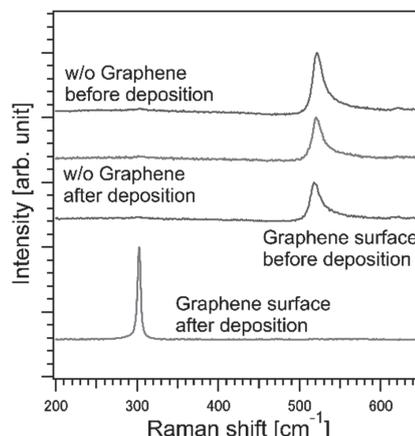


図 2. グラフェン基板上に形成した Ge のラマンスペクトル. Ge が存在している場合は 300 cm^{-1} 付近にピークが現れる. グラフェン上に選択的に Ge が形成していることがわかる。

基板温度を変えた場合の絶縁膜上における Ge の形成について調べた。図 3 にグラフェンがない領域(絶縁膜上)におけるラマンスペクトルの基板温度依存性を示す。Ge の堆積膜厚は 5 nm とした。350°C においては Ge 由来の 300 cm^{-1} および Si 由来の 520 cm^{-1} 付近にピークが観察された。450°C よりも高い基板温度においては、350°C のような明確な Ge 由来のピークは観察できない。基板温度が 450°C 以上において、グラフェン上への選択的な形成が可能であることがわかった。

Ge の堆積膜厚とグラフェン上への選択形成の関係を調べた。図 4 に Ge の堆積膜厚を変えた場合のグラフェンがない領域(絶縁膜上)におけるラマンスペクトルを示す。堆積温度は 650°C とした。100 nm においては 300 cm^{-1} 付近の Ge ピークが見られるが、20 nm 以下においては明確なピークは観察されない。20 nm までは選択的にグラフェン上に Ge が形成することがわかる。現在のスパッタ条件では、100 nm の堆積膜厚ではグラフェン上への選択形成はできないが、基板表面への原子の供給を十分に抑制するなどの形成条件の工夫により、選択性の向上が期待される。

Ge の堆積前後におけるグラフェンの状態をラマン分光法により調べた。図 5 に Ge 堆積前後における G 及び 2D バンド領域におけるラマンスペクトルを示す。Ge の堆積膜厚は 20 nm であり、基板温度は 600°C とした。Ge 堆積前ではグラフェンの特徴である 1580 cm^{-1} 付近の G ピーク及び 2700 cm^{-1} 付近の 2D ピークが観察されるが、Ge 堆積後では 1350 cm^{-1} 付近の欠陥由来の D ピークが現れ、2D ピークが消失している。これは、スパッタによる Ge 堆積過程において、グラフェンに欠陥が導入されていることを示唆している。

本研究では、グラフェンを貼り付けた絶縁膜上にスパッタ法により Ge を堆積したところ、グラフェン表面上に選択的に Ge が形成することがわかった。Ge 堆積後にはグラフェンに欠陥が導入されており、スパッタによる Ge 堆積が要因と考えられる。欠陥が導入されたグラフェンは安定な sp^2 結合から sp^3 結合に変化していると考えられ、反応性が高い状態になっていると考えられる。スパッタによりグラフェンに欠陥が導入され、反応性の高い表面へと変化したために、欠陥由来のアンカリング効果により、グラフェン上への選択形成が可能となったと考えられる。図 6 に、スパ

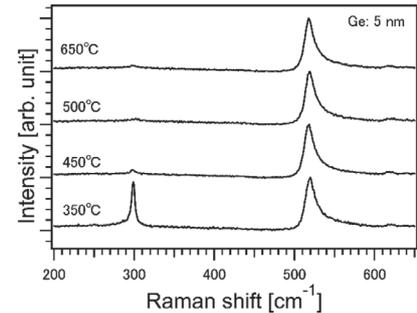


図 3. グラフェンがない領域(絶縁膜上)において基板温度が Ge 形成に及ぼす効果. Ge の堆積膜厚は 5 nm. 450°C 以上では Ge 由来のピークは観察されない。

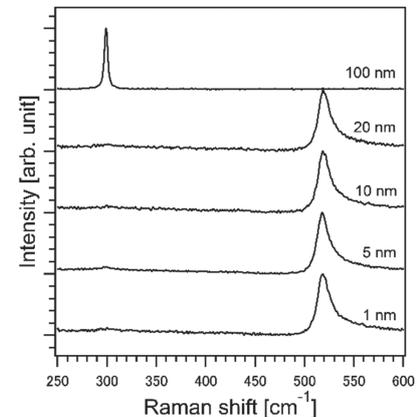


図 4. グラフェンなし領域(絶縁膜上)における Ge 堆積膜厚を変えた場合のラマンスペクトル. Ge を 100 nm 堆積した場合に Ge 由来の 300 cm^{-1} 付近のピークが観察された。

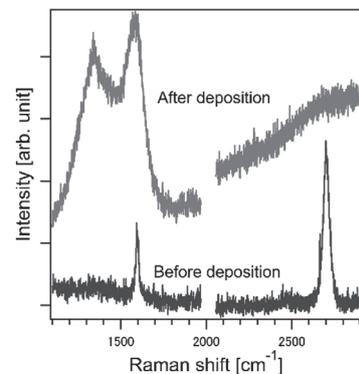


図 5. Ge 堆積前後における G 及び 2D バンド付近のラマンスペクトル. スパッタによる Ge 堆積によりグラフェンに欠陥が導入されていることがわかる。

ツタ法によるグラフェン上への選択形成のモデル図を示す。絶縁膜上に形成したグラフェン上に Ge を堆積させると(図 6 (a))、スパッタによりグラフェンに欠陥が形成し(図 6 (b))、欠陥のため反応性の高いグラフェン上に選択的に堆積する(図 6 (c))と考えられる。

4. 結論

本研究では、グラフェンとスパッタ法を組み合わせることで、絶縁膜上におけるナノ材料の配置制御技術の開発に取り組んだ。絶縁膜上にグラフェンを貼り付けて、スパッタ法により Ge を形成した。基板温度が 450℃ 以上の場合において、Ge がグラフェン上へのみ選択的に堆積することがわかった。スパッタ法を用いることでグラフェンに欠陥が導入され、その欠陥によってグラフェン上に Ge が吸着しやすくなったと考えられる。原子一層の薄膜というグラフェンを絶縁膜上に貼り付けるだけで、任意の場所にナノ材料が形成可能であることを明らかにした。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, 306, 666-669 (2004).
- 2) H. Wang, J. T. Robinson, G. Diankov, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 3270-3271 (2010).
- 3) B. K. Sharma, B. Choi, J. Singh, J. Yoo, B. Lim, and J.-H. Ahn, *Carbon*, 78, 317 (2014).
- 4) T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, and Y. Suda, *J. Mater. Sci.*, 50, 4366-4370 (2015).
- 5) S. Fujimura, T. Someya, S. Yoshida, T. Tsukamoto, K. Kamisako, and Y. Suda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54, 08KD01 (2015).
- 6) T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, and Y. Suda, *Thin Solid Films*, 529, 34-38 (2015).
- 7) R. Watanabe, T. Tsukamoto, K. Kamisako, and Y. Suda, *J. Crystal Growth*, 463, 67-71 (2017).
- 8) T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Matsui, and Y. Suda, *Electronic Materials Letters*, 16, 9-13 (2020).

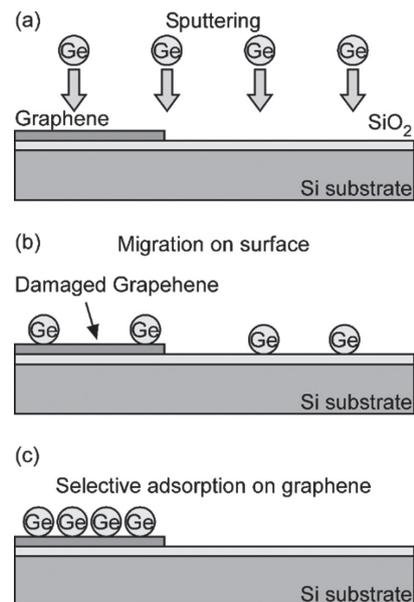


図6. スパッタ法によるグラフェン表面上への Ge 選択形成のモデル図.