

第10回あいちシンカロトン光センター事業成果発表会資料

# 単一分子検出を可能とする 多層グラフェンバイオセンサーの開発

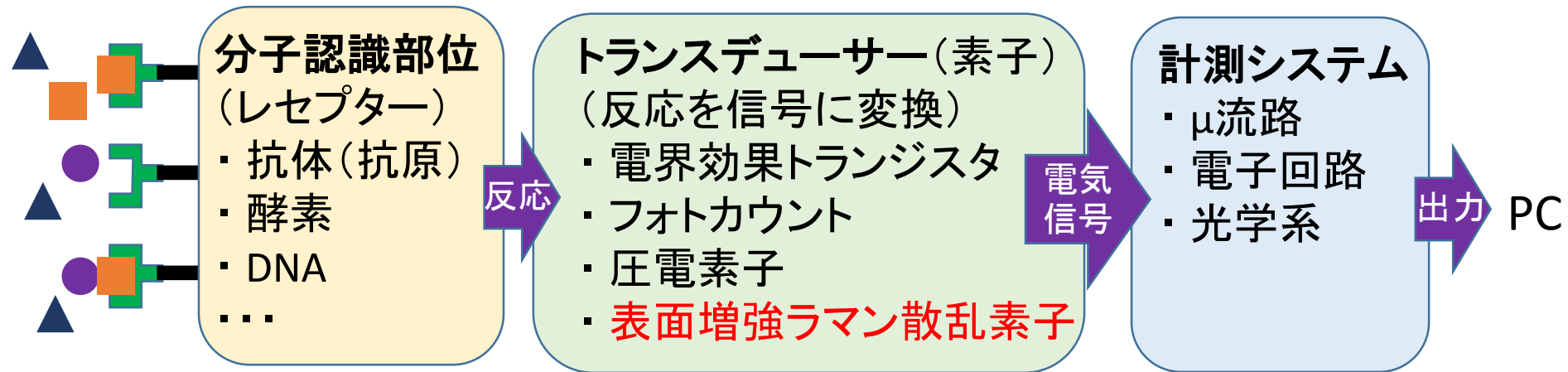
理工学部 電気電子情報工学科

機能創発ナノバイオエレクトロニクス研究室

根岸良太

2022/4/26

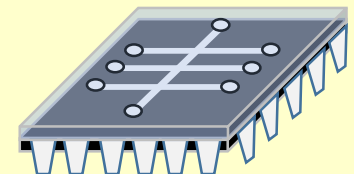
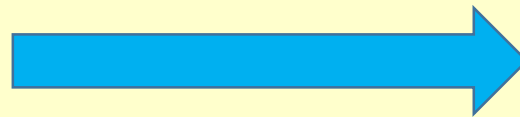
# バイオセンサーの基本構成と本研究のねらい



## 迅速診断 (POCT) に向けたバイオセンサーの要請と開発コンセプト

- 検査システムの簡便性
- 高感度
- 測定時間の短縮化
- ラベルフリー (コスト削減)

表面増強ラマン散乱素子の開発による  
バイオセンサのマイクロチップ化

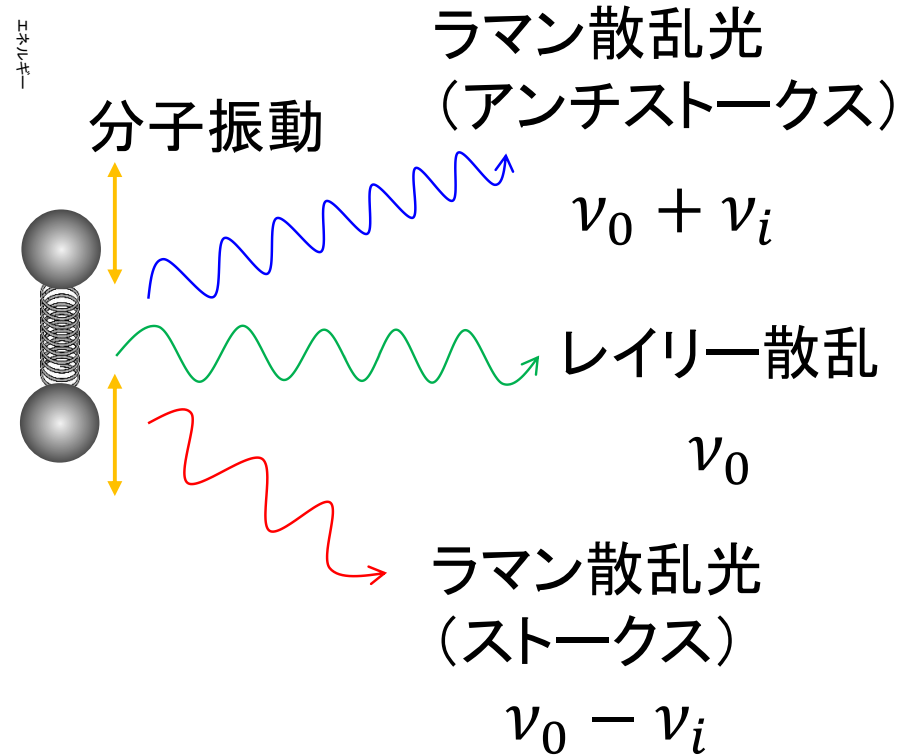
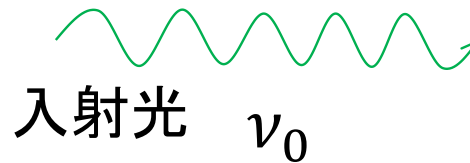
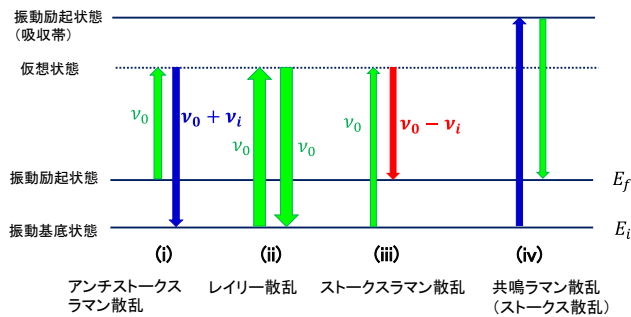


# ラマン分光法とは



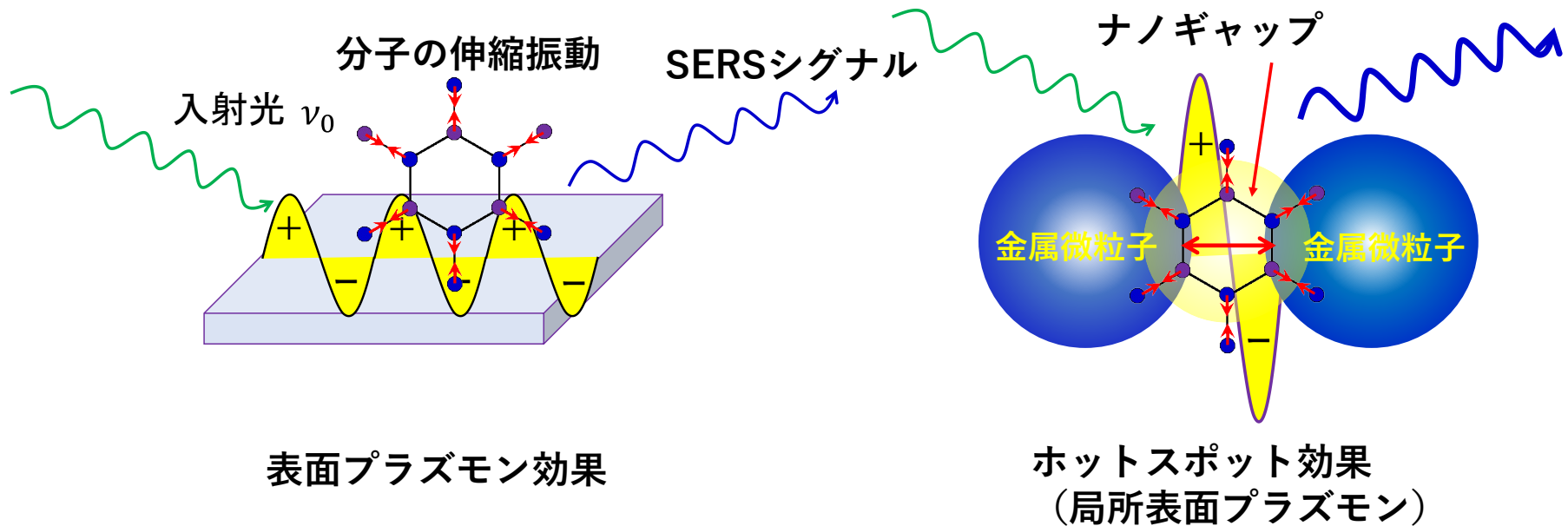
C. V. Raman

Novel Prize in Physics  
in 1930



物質に光を照射したとき、入射光とは異なる波長のラマン散乱光  
= 分子振動の励起に起因するため、**分子構造を解析する有力な  
手法(バイオセンサー応用)**

# 表面増強ラマン散乱とは

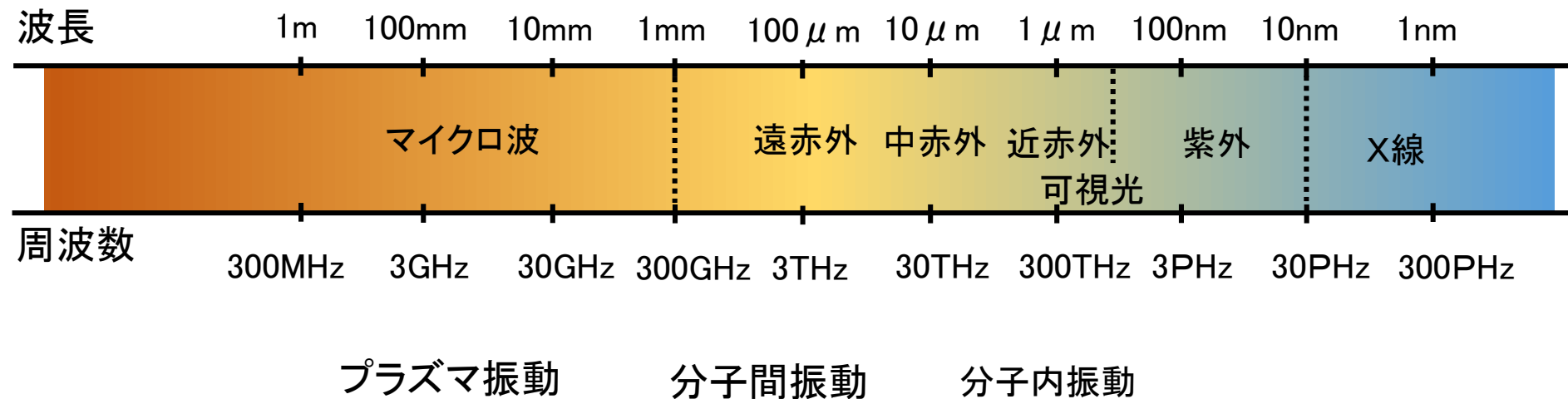
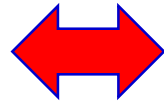


ラマン散乱光は非常に微弱＝シグナルの増強 (SERS効果) 技術

- 共鳴ラマン散乱 (標的分子の電子準位との共鳴) :  $\sim 10^2$
- 表面プラズモン効果 :  $10^2 \sim 10^4$
- ホットスポット効果 (局所プラズモン効果) :  $10^4 \sim 10^8$

# テラヘルツ分光

THz 領域 (3mm ~ 30 $\mu$ m) \* 未踏領域



## テラヘルツの魅力

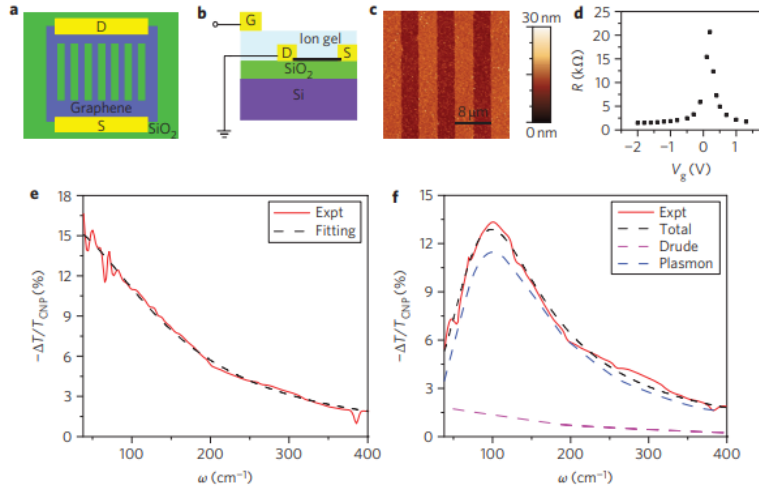
例) 赤外では分子官能基の分子振動が観察されるのに対して、テラヘルツでは水素結合などに起因する分子間振動が観察される⇒例えば、同じ分子であっても結晶構造や高次構造などの分子間の配置によって全くことなるスペクトルが得られる。

ラマン分光⇒分子構造の指紋

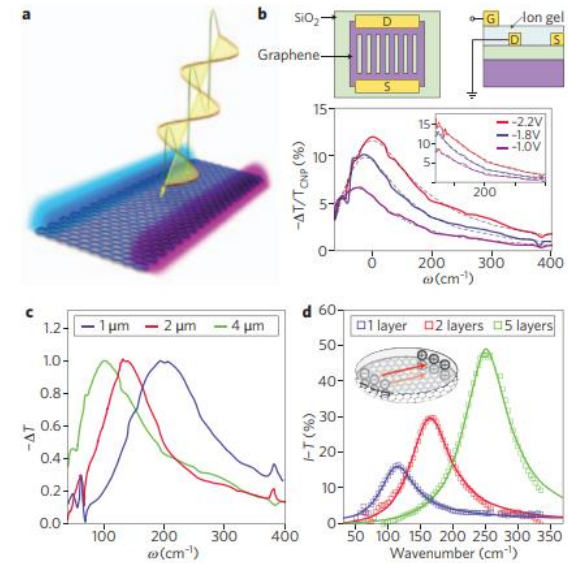
**テラヘルツ分光⇒分子高次構造の指紋**

# グラフェンのテラヘルツ応用

## グラフェンを用いたテラヘルツ帯のメタマテリアル応用



Long Ju et al., Nature Nanotechnology **6** (2011) 630.



A. N. Grigorenko et al., Nature Photonics **6** (2012) 749.

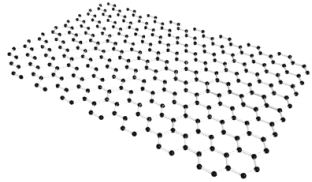
### 課題

グラフェンの透過率が97% ⇒ 高効率の表面プラズモンが困難

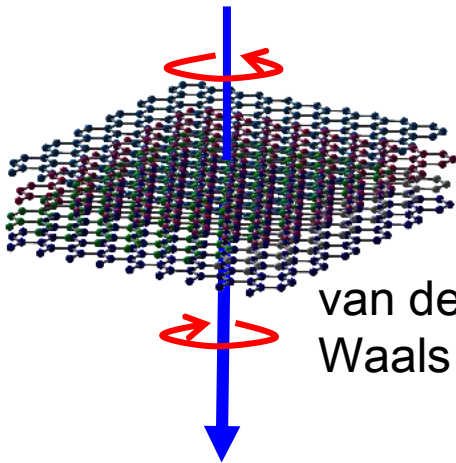
多層グラフェンの利用 ⇒ 電子構造が半金属(グラファイト)  
= テラヘルツの表面プラズモンが発現しない

# 乱層積層した多層グラフェンの特異物性

単層グラフェン

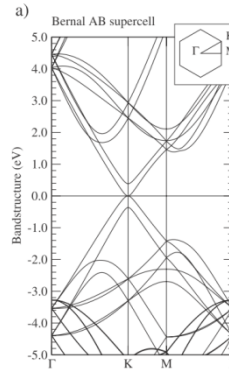
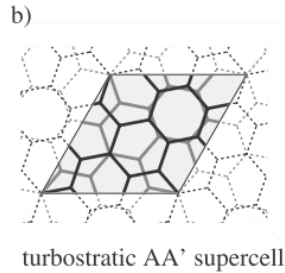


多層グラフェン

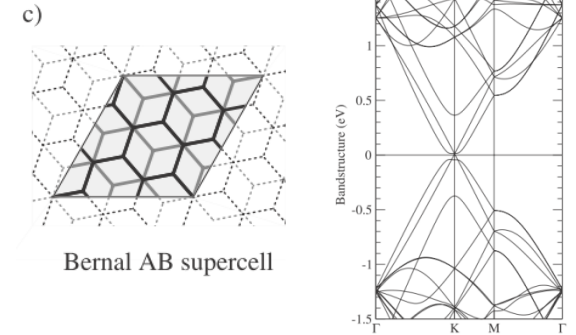


van der Waals force

AB 積層: 2 layers

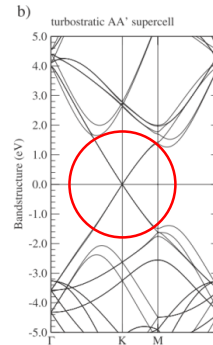
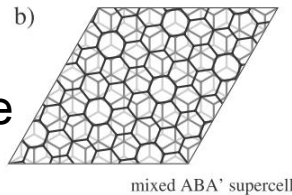


ABA' 積層: 3 layers

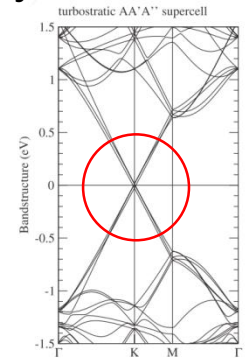
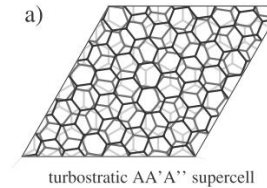


強い層間相互作用により、電子構造はグラファイトに漸近

乱層積層: 2 layers



乱層積層 : 3 layers



S. Latil et al., *PRB* 76 (2007) 201402(R).

層間相互作用の弱い乱層積層した多層グラフェン

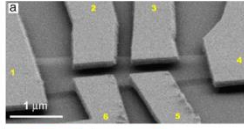


疑似的な線形分散の電子構造を保持

# 酸化グラフェンの利用

品質

## Mechanical exfoliation



移動度:  
~ 200,000cm<sup>2</sup>/Vs

K. I. Bolotin et al., Solid state comm., (2008)

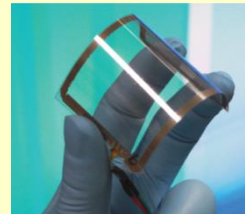
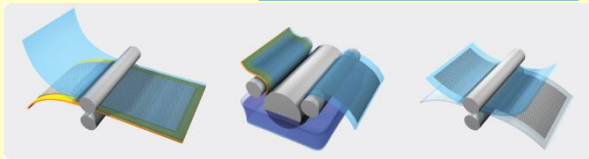
## Thermal decomposition of SiC



移動度:  
~ 5,000cm<sup>2</sup>/Vs

A. Tzalenchuk et al., Nat. Nanotechnol., (2010)

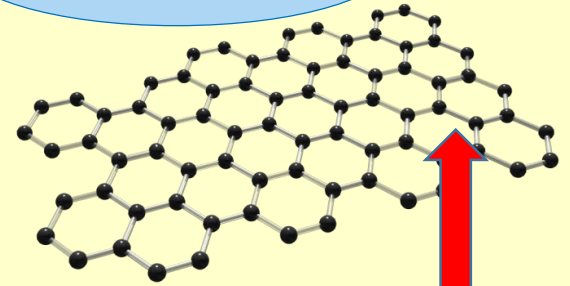
## CVD on metal



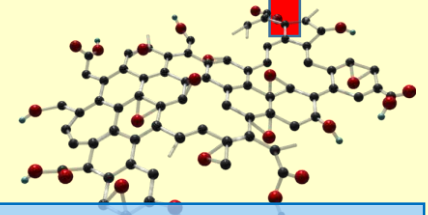
S. Bae et al., Nat. Nanotechnol., (2010)

移動度: ~ 1,000cm<sup>2</sup>/Vs

## 大面積合成



還元過程による酸素含有基の除去



酸化グラフェン  
・大量製造可能  
・低結晶性

生産性

高品質大面積多層グラフェンの合成法を開拓  
⇒欠陥を如何に減少させるか



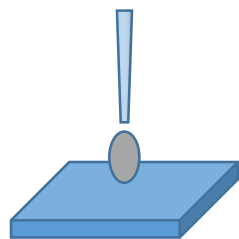
# 実験方法：多層グラフェン薄膜の形成

## 酸化グラフェン薄膜による多層グラフェンの合成

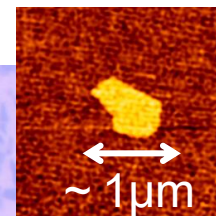
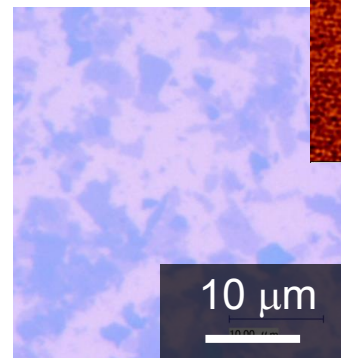
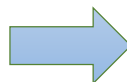
酸化グラフェン水分散液(単層率: ~80%)



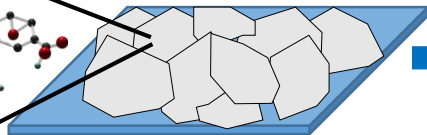
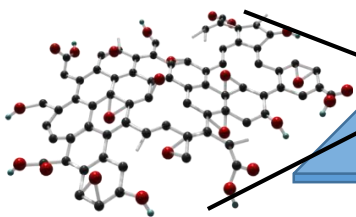
Graphene supermarket Inc.



デバイス基板へ塗布



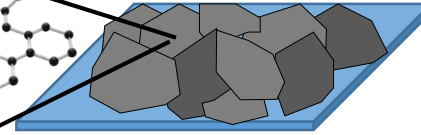
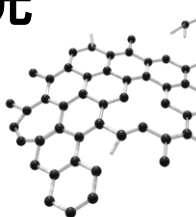
酸化グラフェン薄膜



還元



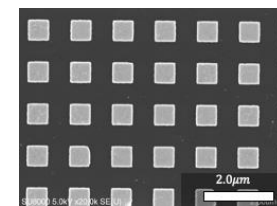
多層グラフェン薄膜



成型



多層グラフェン  
パターン



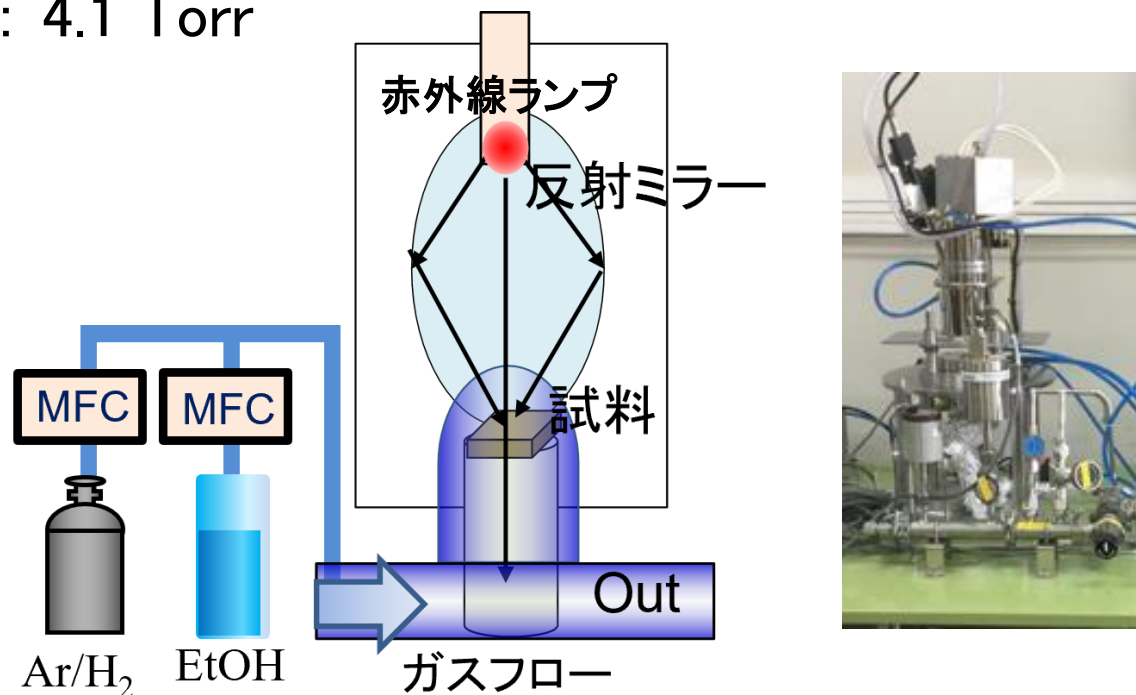
SEM像

● 酸素 ● 水素 ● 炭素

# 実験方法：酸化グラフェンの還元方法

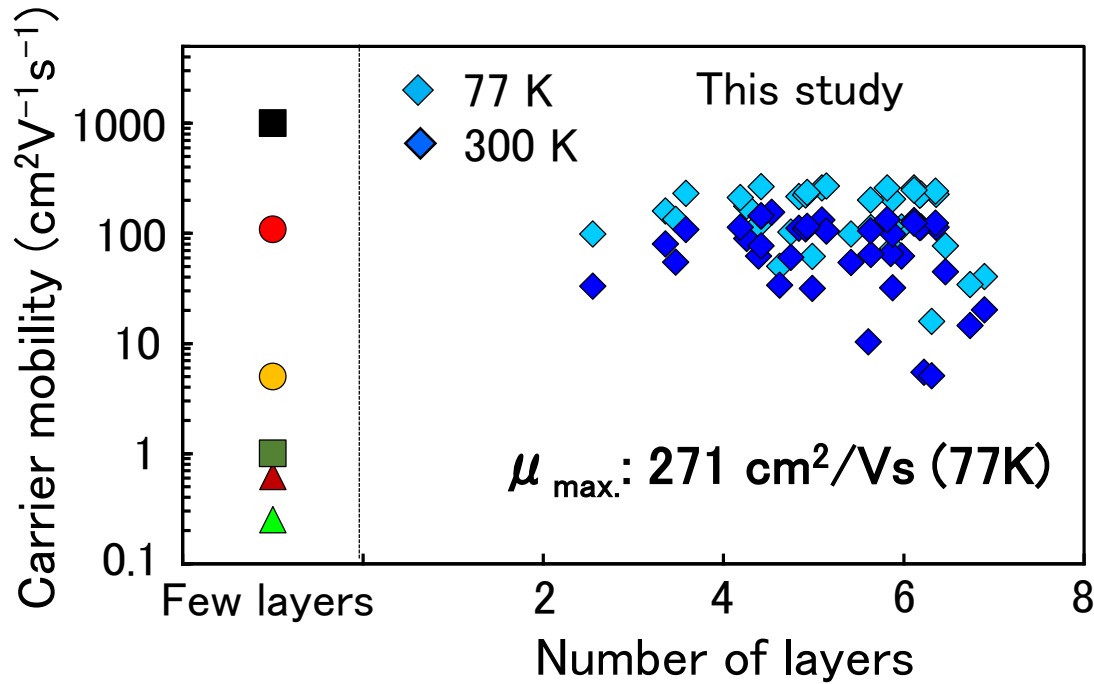
## 還元条件

- 赤外線加熱装置
- 還元温度：1300°C
- 使用ガス：Ar、H<sub>2</sub>、エタノール（炭素源ガス）
- 流量：Ar/H<sub>2</sub>（150sccm）、エタノール（2.5sccm）
- 全圧：4.1 Torr



開発したナノカーボン合成装置

# 実験結果：ホール測定によるキャリア移動度評価



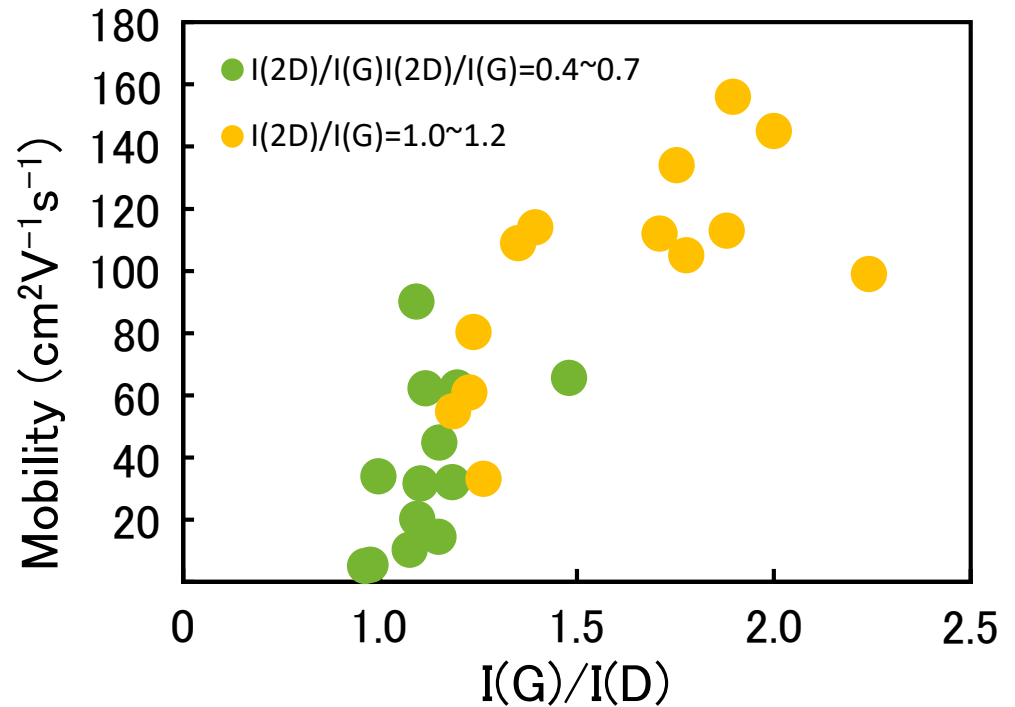
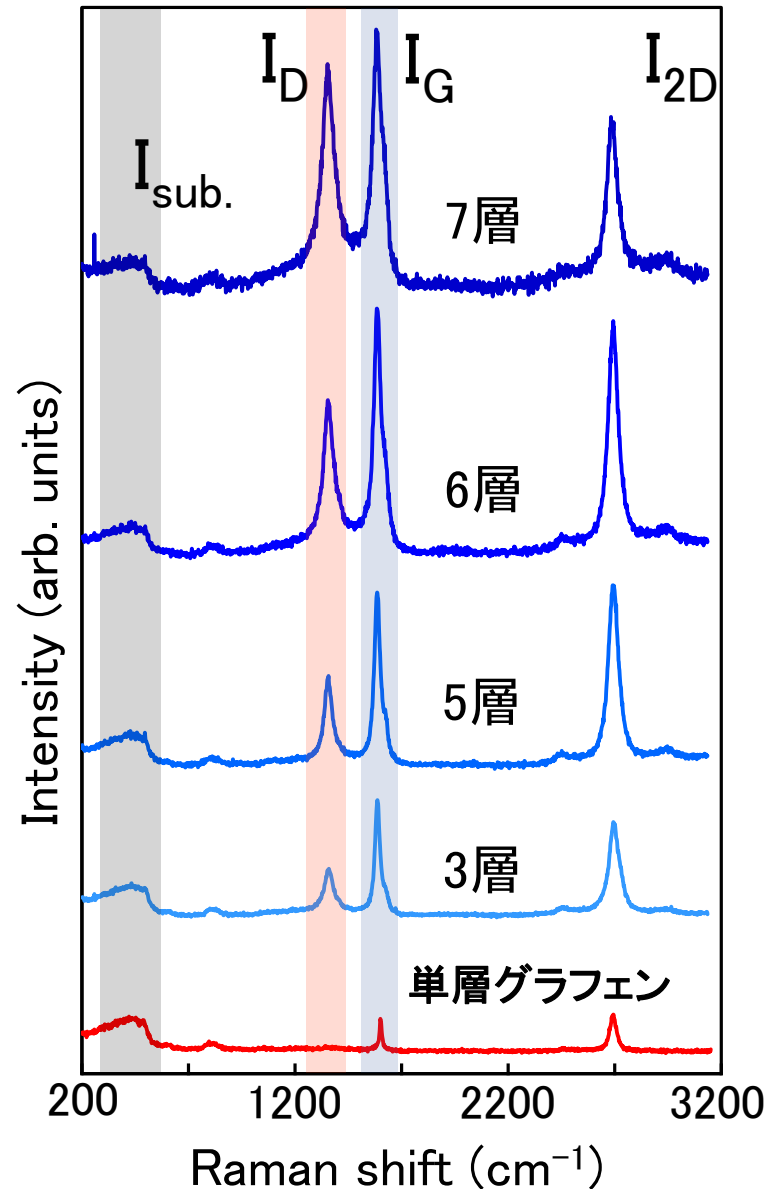
## 先行研究におけるrGOの移動度

- D. Voiry et al., Science **353** 1416 (2016).
- R. Negishi et al., Sci. Rep., **6**, 28936 (2016).
- R. Negishi et al., Appl. Phys. Lett. **105**, 253502 (2014).
- G. Eda et al., Nat. Nanotechnol. **3**, 270 (2008).
- ▲ T. Kobayashi et al., Small **6**, 1210 (2010).
- ▲ D. Joung et al., Nanotechnol. **21**, 165202 (2010).

rGOにおいて、 $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上の高移動度を達成

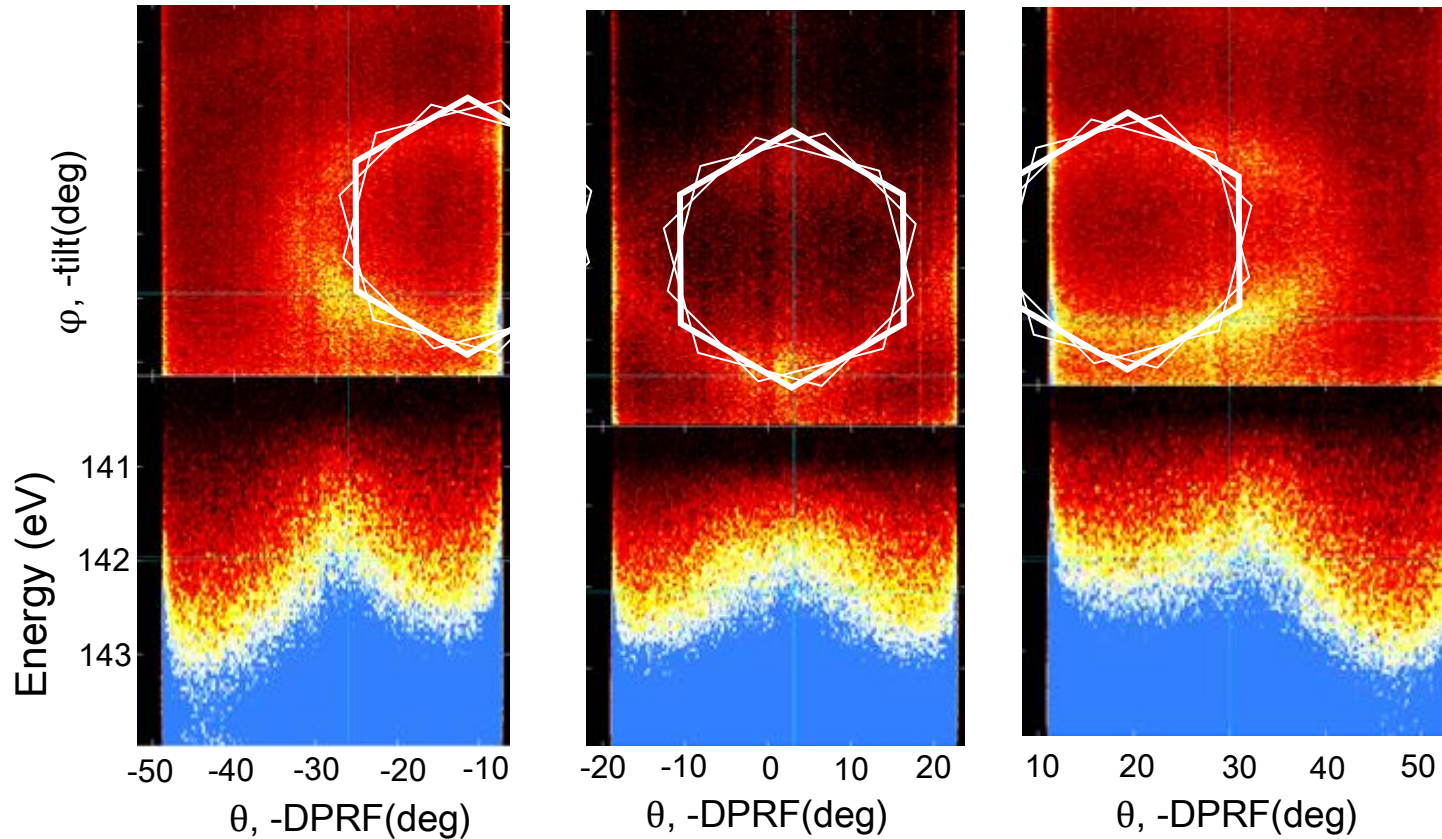
# 実験結果：キャリア移動度における結晶性の影響

$E_{ex.} = 532 \text{ nm}$



結晶性の増大に伴い移動度が向上  
⇒ 結晶性が大きく寄与

# 実験結果：ARPESによる電子構造解析



還元型多層グラフェン薄膜から分散特性を示す電子構造を観察  
乱層積層により、複数の六員環構造を観察

# 実験結果：ARPESによる電子構造解析

赤外線加熱による活性ガス雰囲気での超高温処理により、還元型多層グラフェン薄膜の形成を検討

## 合成した多層グラフェンの物性測定

- ホール測定により、 $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上のキャリア移動度を観察
- ラマンスペクトルの解析により、高結晶性を確認
- ラマンスペクトルの解析により、乱層積層を確認
- ARPES測定により、分散特性を示す電子構造を観察

 **高結晶性の乱層積層した多層グラフェン薄膜の合成に成功**

## 謝辞

- 大阪大学フォトンクス先端融合研究センター、東洋大学バイオナノリサーチセンター
- 基盤研究(C)
- 科学技術振興機構 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)
- 奨学金等：マツダ財団助成金