

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17519

研究課題名(和文) 光照射を用いたヘテロアトムドーピンググラフェンの新規創製法の探索

研究課題名(英文) Synthetic methods of heteroatom-doped graphene through photoirradiation

研究代表者

宇都宮 徹 (Utsunomiya, Toru)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：70734979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェン(GO)の光還元はグラフェン誘導体の大量生産・加工プロセスとして注目を集めており、研究代表者らは中心波長172 nmの真空紫外(VUV)光を高真空環境下で照射することによる光還元を報告してきた。本研究では酸化グラフェンに各種前駆体を結合させた後にVUV光照射することで窒素ドーピング酸化グラフェン還元体の合成を行った。添加した窒素の結合様式を調べた結果、VUV光還元した試料のみ、pyridinic Nが増大した。原子間力顕微鏡にてシート膜厚を調べた結果、VUV光還元した試料のみ膜厚が減少した。GOに対する波長に依存した光化学修飾が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Photoreduction of graphene oxide (GO) has been known to be attractive for synthesizing the graphene-derivatives with high-throughput. We have reported the vacuum ultraviolet light irradiation processes for synthesizing the reduced graphene oxide (rGO) under high vacuum. In this study, we tried to synthesize the heteroatom-doped rGO through the chemical reaction between precursor and GO, followed by the VUV light irradiation. The VUV irradiation to nitrogen doped GO sheets results in the pyridinic N formation, and in the decrease of the sheet thickness. These results indicates that the wavelength can control the photochemical modification of GO.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 原子層薄膜 光照射

1. 研究開始当初の背景

一層のグラファイトからなるグラフェンは、特異的な電子状態に由来した高いキャリア移動度などの優れた特性を持つことから、シリコンを凌駕する新規電子デバイス材料として、エレクトロニクスへの応用に向けた研究が世界的に進められている。しかし、産業化には以下の課題が残されている。

(a) 良質なグラフェンの大量生産・加工プロセスの開発

(b) 電子物性制御法の開発

これまではグラファイト片にスコッチテープを付着させて剥がす方法や、金属基板に化学気相成長法を用いて成長させる方法がグラフェンの作製手法として広く用いられてきた。しかし、生産性の低さが課題であった。近年、溶液プロセスで作製・薄膜形成可能な酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO, 図 1 a) の還元体 (Reduced Graphene Oxide; rGO) が上記課題(a)の解決策として注目されている。当研究グループでは真空紫外 (Vacuum Ultraviolet: VUV) 光照射によるマイクロ加工を駆使し、課題(a)の解決に寄与する以下の研究成果を得てきた。

高真空(10^{-3} Pa 以下)環境下で GO に VUV 光 (中心波長 172 nm, 10 mW cm^{-2}) を照射することで、GO 内に大量に存在する C-O 結合を切断し、酸素が脱離させる室温光還元技術を開発した【Y. Tu, **T. Utsunomiya** et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 133105 (2015)】。また、低真空(1000 Pa)環境下では酸素分子が VUV 光を吸収することで生じる活性酸素が GO を酸化除去する光酸化プロセスを実証した。フォトマスクを用いて光酸化を行うことで、GO シートのエッチングプロセスへの応用にも成功した。光照射を用いた本手法は室温、短時間でサブマイクロスケールまでのパターンニング・加工を行えることから、生産性が高く、実用的な手法である。

グラフェンの各種デバイス応用研究が広まるにつれて、前述課題(b)に対する要請が近年強まりつつある。例えば、シリコンと同様な異元素ドーピングによって、n 型や p 型のグラフェンを作製することで、界面のキャリア移動に対する障壁を制御できることが知られている。しかし、これまで使われてきたグラフェンに対するドーピング手法はプラズマなど複雑かつ高価な手法がほとんどであり、安価な新規手法の開発が求められている。

当研究グループでは固体基板表面に作製した自己集積化単分子膜 (SAM) の末端極性官能基について標識試薬を用いた解析を行うことで、基板表面の官能基存在比を定量することに成功した【A. I. A. Soliman, **T. Utsunomiya**, et al., *Soft Matter*, **11**, 5678-5687 (2015)】。GO シート面内に存在する極性官能基に窒素などを結合した後に光還元を行えば、簡便なヘテロアトムドーピンググラフェン

作製プロセスとして活用できる可能性がある。

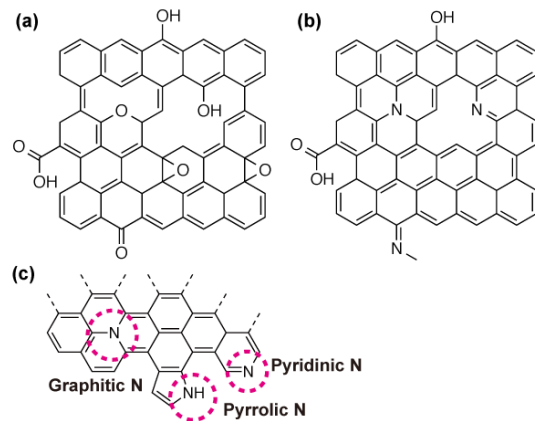


図 1 (a) 酸化グラフェン(GO). (b) 窒素ドーピング酸化グラフェン還元体(N-rGO). (c) 窒素の各種結合様式。

2. 研究の目的

本研究ではグラフェンエレクトロニクスの実現に向けて、電子物性を精密制御したヘテロアトムドーピンググラフェンの作製技術開発を目的とした。具体的には、酸化グラフェン (GO) シート中の酸素含有官能基が持つ化学反応性と真空紫外 (VUV) 光照射を用いたマイクロ加工プロセスを基盤技術としてヘテロアトムドーピング酸化グラフェン還元体作製を目指した。

3. 研究の方法

本実験系の模式図を図 2 に示す。本研究では Modified Hummers 法によって作製した GO 水分散液に異種元素前駆体を混合することで異種元素を GO シートに吸着させた。窒素を含む前駆体と混合した分散液を以下では「N-GO 分散液」と称する。約 90 nm の酸化膜を形成した Si 基板上に GO や N-GO の水分散液をスピコートすることで担持し、基板上に高真空環境下 (10^{-3} Pa 以下) にて UV 光 (高圧水銀ランプ, 波長: 200-400 nm) もしくは VUV 光 (キセノンエキシマランプ, 中心波長: 172 nm) を照射した。作製した試料の化学状態は X 線光電子分光法 (XPS) を、表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した。

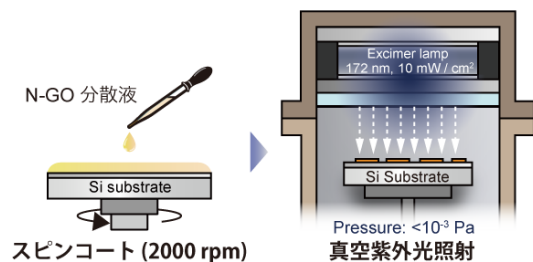


図 2 実験手法の模式図。

4. 研究成果

図3にGO水分散液にアンモニア水を混合して作製した溶液(N-GO分散液)をSi基板上にスピコートした試料のXPSスペクトルを示す。GOにおいては結合エネルギー285 eV付近と287 eVの2つのピークがC1s領域に観測された。アンモニア水混合後(N-GO)は287 eV付近のピークが減少した。287 eV付近のピークはGOに含まれる酸素含有基に由来するピークである。この結果から、アンモニア水と混合することで、GO中の酸素含有基が反応したことが示唆された。N1s領域のXPSスペクトル(図3b)からアンモニア水混合後はN1s領域にピークが現れたことからGOシートにアンモニアが吸着・反応したことが示唆された。これまでの研究より、Hummers法で合成したGO中にはエポキシ基が含まれていることが知られている。反応前後の試料に関する赤外吸収スペクトルからもGOシート面内のエポキシ基がアンモニアと反応することが示唆された。アンモニアやアミン類との反応は図3cに示したように進行することが考えられる。炭素と窒素の元素比より、3%程度の窒素添加を確認した。なお、尿素を前駆体として用いた場合にもアンモニア水と同様な結果が得られた。アルキルアミンを前駆体として用いた場合は、混合後にGOシートが凝集し、沈殿物を形成した。GOシートの反応性が同様に示唆され、エポキシ部位の反応を介して、アルキルが吸着することによる親水性の減少が凝集の原因である可能性が高い。スピコートによる薄膜形成への展開やシートとしての各種解析が困難になるため、以後のN-GO分散液合成には水溶液を混合するのみで簡便であることから、アンモニア水を用いた。

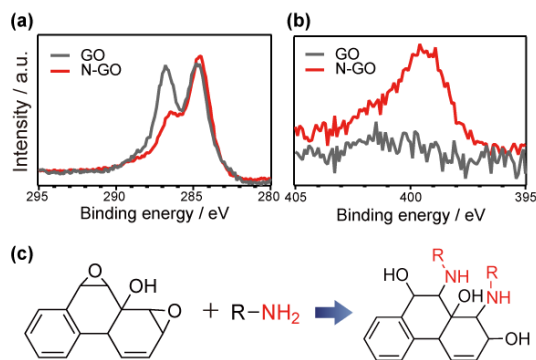


図3 GOとN-GOの(a)C1s及び(b)N1sスペクトル。(c)GOへのアンモニアやアミン類の反応メカニズム。

図4に各種試料のXPSスペクトルを示す。N-GO試料はGO分散液とアンモニア水の混合分散液をスピコートして作製した。照射にはUV光(高圧水銀ランプ、波長:200-400 nm, 100 mW cm⁻²)やVUV光(キセノンエキシマランプ、中心波長:172 nm, 10 mW cm⁻²)を用いた。図4(a)から(c)に示すC1s領域に着目すると、照射後の試料では287 eV付近のピークがどちらも減少した。UV照射では4

時間照射で、VUV照射では64分照射でピーク形状の変化が飽和した。これまでに高真空環境でVUV照射した場合に酸素トリミングを通じてGOの光還元が進行することを報告してきた【Y. Tu, T. Utsunomiya et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 133105 (2015)】。N-GOを用いた場合でも同様にGOに含まれる酸素含有官能基が光化学反応で解離し、シートの光還元が可能であることを実証した。UV照射とVUV照射でアンモニアと反応させていないGOを用いた場合【Y. Tu, T. Utsunomiya et al., *Carbon*, **119**, 82-90 (2017)】と時間スケールは同様であった。GO, N-GOに関わらず、VUV領域の光を用いることで効率よく光還元が進行することが示唆された。図4(d)から(f)に示すN1s領域に着目する。照射前後に炭素と窒素の元素比を求めたところ、どちらも3%程度の窒素添加を確認した。UV照射した試料(N-rGO)ではピーク位置・形状に大きな違いはないものの、VUV照射した試料では低結合エネルギー側へのシフトが生じた。窒素の結合様式によって結合エネルギーが異なる場所にピークが現れることが知られている。フィッティング解析を行うと、VUV照射後の試料ではPyridinic Nがより多く含まれていることが示唆された。これらのことから、UV光やVUV照射で窒素-炭素結合は解離しないことと、より短波長(高エネルギー)が含まれる光による反応によって反応機構が異なる可能性が示唆された。すなわち、添加元素の結合様式が照射光に含まれる波長で制御できる可能性を見出した。

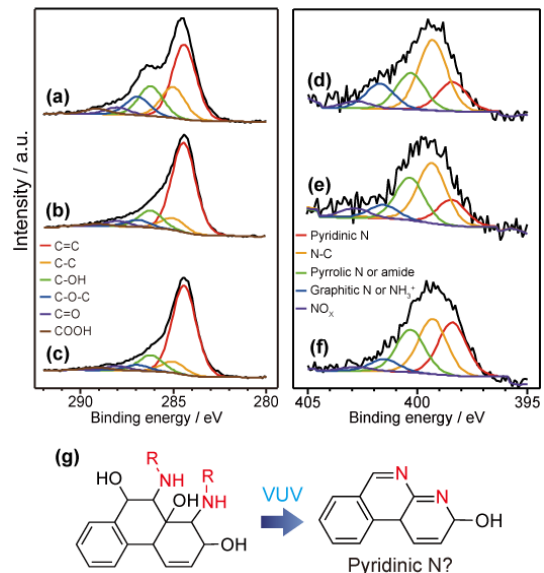


図4 (a) N-GO, (b)UV照射(4時間)したN-rGO, (c) VUV照射(64分)したN-rGOのC1s領域XPSスペクトル。(d) N-GO, (e)UV照射(4時間)したN-rGO, (f) VUV照射(64分)したN-rGOのN1s領域XPSスペクトル。(g) VUV照射によって生じた可能性のある反応機構の模式図。

図5にシリコン基板上に展開した各種シートのAFM表面形状像を示す。GOやN-GO試料において、シート膜厚は1.2 nm程度となった。本シート膜厚は過去に報告されたGO1層の膜厚に良い一致を示している。UV照射後の試料ではrGO, N-rGO共にGOと同様な膜厚が維持された。それに対し、VUV照射後の試料ではシート膜厚がrGO, N-rGO共に0.7-0.8 nm程度まで減少した。C1s領域のXPSスペクトルからはUV・VUV照射両試料とも同様な還元度であるにも関わらず、シート膜厚の低減はVUV照射した試料のみで生じた。これまでグラファイトの結晶から考えられるグラフェンの1層が0.35 nm程度の厚さであることに対してGOの厚みが比較的大きいことが知られてきた。その要因としてGO導入されている酸素含有官能基の存在が示唆されてきたが、光還元後の酸素含有官能基の量はどちらも同等のはずであり、本研究結果を説明することは困難である。VUV光では炭素-酸素結合解離を効率よく誘起し、 π 共役の回復もラマン分光測定結果から示唆されている。シート内に含まれているsp³ドメインが部分的に π 共役へと変化することで、歪みが減少することでシート膜厚の低減した可能性がある。さらなる研究の進展にはGOやrGOの局所構造を詳細に解明する必要があると考えている。

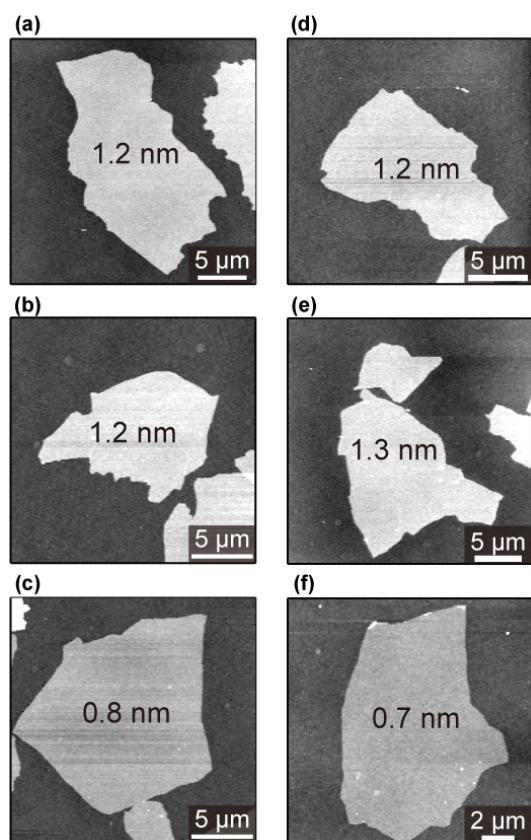


図5 各種試料のAFM表面形状像。(a) GO, (b) rGO(UV還元), (c) rGO(VUV還元), (d) N-GO, (e) N-rGO(UV還元), (f) N-rGO(VUV還元)。

本研究で遂行したVUV光還元と異種元素ドープの効果を評価する為、rGOやN-rGOシートの電界効果トランジスタ測定を行った。その結果、窒素を添加したシートでは電荷中性点がより負側にシフトした。このことは、窒素の添加によってシートの電子状態がn型にドープされたことを示唆している。しかし、電気伝導率を求めたところ、これまでに光還元で作製してきたrGOとほぼ同等であった。図4fのフィッティング結果より、添加した窒素の結合様式はPyridinic Nやアミドが多く、Graphitic Nの割合は比較的小さいことがわかる。これまでの窒素ドープグラフェンの研究において、Graphitic Nは電気伝導特性やシートの仕事関数変化に影響することが知られている。Pyridinic Nは電気化学の分野において、酸素還元反応の活性サイトであることが知られている【D. Guo et al., *Science*, **351**, 361-365 (2016)】。電気伝導率向上を目指すためにはさらなる前駆体や反応条件探索を行い、Graphitic Nをより多く生成できる条件を見つければ必要があると考えている。

単一シートだけではなく、積層膜とした場合についてもVUV光還元したrGOの電気伝導特性を検討した。ポリマー表面にGOをコーティング後に光還元を行うことでrGO積層膜のフレキシブル透明導電膜応用を狙ったが、ITOと比較して2桁以上電気伝導率が低く観測された。Hummers法で作製したGOの光還元によるrGOにおいて、面内方向に電気を流す応用には限界があることが判明した。そして、本研究にて達成できたと考えているVUV光反応で作製したN-rGOは電極触媒への応用に向いている可能性が高まった。現在、触媒応用に向けた検討を進めている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6件)

(1) Yudi Tu, Hiroshi Nakamoto, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, Om P. Khatri, Hiroyuki Sugimura “Fabrication of Reduced Graphene Oxide Micro Patterns by Vacuum-Ultraviolet Irradiation: From Chemical and Structural Evolution to Improving Patterning Precision by Light Collimation” *Carbon* Vol.119, 82-90 (2017). (査読有). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.04.008.

(2) Qi Wang, Yudi Tu, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, Lifeng Hao, Rongguo Wang, Xiaodong He, “Decoration of reduced graphene oxide by gold nanoparticles: an enhanced negative photoconductivity” *Nanoscale* Vol.9, 14703-14709 (2017). (査読有). DOI: 10.1039/C7NR05143C

(3) Yudi Tu, Toru Utsunomiya, Sho Kokufu, Masahiro Soga, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura “Immobilization of Reduced Graphene Oxide on

Hydrogen Terminated Silicon Substrate as a Transparent Conductive Protector” *Langmuir* Vol.33, 10765-10771 (2017). (査読有).

DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01688

(4) Toru Utsunomiya, Taiki Kanzawa, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura “Protective layer for cycloolefin polymer against an aromatic solvent prepared by chemical vapor deposition using cyclosiloxane as a raw molecule” *Thin Solid Films* Vol.638, 28-33 (2017). (査読有).

DOI: 10.1016/j.tsf.2017.07.026

(5) Yudi Tu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura “Enhancing the Electrical Conductivity of VUV-reduced Graphene Oxide by Multilayered Stacking” *J. Vac. Sci. Technol. B* Vol.35, 03D110 (2017). (査読有).

DOI: 10.1116/1.4982722

(6) Yudi Tu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura, “Vacuum-ultraviolet promoted oxidative micro photoetching of graphene oxide” *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol.8, 10627-10635 (2016). (査読有).

DOI: 10.1021/acsami.6b00994

[学会発表] (計 12 件)

(1) 石塚 隆高, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之, 「酸化グラフェン, 酸化グラフェン還元体を触媒としたSi基板のケミカルエッチング」第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年3月17日-20日, 早稲田大学.

(2) 岡本 克文, 米田 真, 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之, 「重水素ランプ照射による酸化グラフェンの光還元」第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年3月17日-20日, 早稲田大学.

(3) T. Utsunomiya, M. Soga, M. Yoneda, Y. Tu, T. Ichii, H. Sugimura, "Heteroatom-doping to graphene oxide through the photochemical treatments using vacuum ultraviolet light", The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017年10月22日-26日, Tsukuba, Japan.

(4) 宇都宮 徹, 曾我 正寛, 屠 宇迪, 一井 崇, 杉村 博之「光照射による窒素ドーピンググラフェンの作製と電気特性評価」第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月14日-17日, パシフィコ横浜.

(5) 米田 真, 曾我 正寛, 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之, 「薄層液膜を介したVUV光照射による酸化グラフェンの還元」第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月14日-17日, パシフィコ横浜.

(6) 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之, 「厚さ低減=還元? 酸化グラフェンの構造に関する新たな知見」第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月14日-17日, パシフィコ横浜.

(7) T. Utsunomiya, M. Soga, Y. Tu, T. Ichii, and H. Sugimura, "Heteroatom-doping to graphene oxide through the photo-irradiation

techniques", Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- (SSSN-Kansai), 2017年1月24日-25日, Kyoto, Japan.

(8) 曾我 正寛, 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之, 「VUV光化学反応による酸化グラフェンのヘテロ原子ドーピング」第18回関西表面技術フォーラム, 2016年11月17日-18日, 甲南大学.

(9) M. Soga, Y. Tu, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura. “VUV-photoassisted Chemical Doping on Graphene Oxide”, AVS 63rd International Symposium and Exhibition, 2016年11月6日-11日, Music City Center, Nashville, Tennessee, USA.

(10) Y. Tu, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, “Enhancing the Electrical Conductivity of VUV-reduced Graphene Oxide by Multilayered Stacking”, AVS 63rd International Symposium and Exhibition, 2016年11月6日-11日, Music City Center, Nashville, Tennessee, USA.

(11) 曾我 正寛, 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之「酸化グラフェンのVUVデュアルドーピング」第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日-16日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市).

(12) 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之「KMnO₄/H⁺二次酸化による酸化グラフェンの蛍光増強」第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日-16日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市).

[その他]

ホームページ等

<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇都宮 徹 (UTSUNOMIYA, Toru)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70734979