

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18946

研究課題名(和文)炭素-酸化シリコン界面の深紫外励起反応に基づく新規二次元マテリアルの創製

研究課題名(英文)Formation of 2D materials through a far-UV photochemical reaction at the interface between carbon and silicon oxide.

研究代表者

杉村 博之(Sugimura, Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：10293656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンとその誘導体は、高い電気伝導率などの特性を持つことから、新規デバイス応用に向けた研究が進められている。本研究では高生産性のグラフェン誘導体合成と酸化シリコンとの反応を真空紫外光によって誘起させることで、二次元マテリアル合成に貢献することを目指す。研究の結果、重水素ランプによる光照射によって合成した炭素系二次元シートにおいて、キセノンエキシマランプを用いた場合より1桁高い電気伝導率を得た。重水素ランプから照射される光の波長を切り分けて照射した試料の電気伝導特性を評価した結果、波長126 nm付近の成分が電気伝導率向上に大きく寄与していることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェン誘導体の簡便な大量合成法は本材料を用いた新規電子デバイスの実用化に向けて重要な要素技術である。本研究の学術的意義は酸化グラフェンの光還元によるグラフェン誘導体シート合成において、真空紫外光のどの領域の波長が得られたシートの電気伝導率向上により有効か知見を得た点である。本還元手法は室温で行えることから、幅広い材料表面へのグラフェン誘導体担持等にも適用可能である。その上で、光化学反応を用いた材料プロセス技術全般の発展にも貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Photoreduction of graphene oxide (GO) is one of the facile methods for mass-production of graphene derivatives. In this study, we irradiated the GO sheets using deuterium lamp. The light from the deuterium lamp contains photons with 120-160 nm wavelength. The reduced GO sheet by using the deuterium lamp irradiation shows the one-order higher electrical conductivity than that by using xenon excimer lamp (center wavelength: 172 nm). Our studies show that the photons with wavelength around 126 nm are more effectively contributed to the higher electrical conductivity than those around 160 nm.

研究分野：表面工学

キーワード：グラフェン 光化学 真空紫外光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 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特性を持つことから、新規電子デバイス材料として、エレクトロニクス応用に向けた研究が世界的に進められている。実用化に向けたグラフェン系材料の大量生産方法として、酸化グラフェン (graphene oxide, GO) を再還元させる手法が盛んに研究されており、一般的には熱還元や化学還元が用いられている。当研究グループではこれまで、高真空 ( $10^{-3}$  Pa 以下) 環境下で 172 nm にピーク波長をもつキセノンエキシマランプを用いた真空紫外 (vacuum ultraviolet, VUV) 光照射 (以下 VUV\_Xe) による GO の室温還元、構造回復および電気伝導特性向上について報告してきた【Y. Tu, H. Sugimura et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 133105 (2015) など】。通常の UV 光よりも大きな光子エネルギーを持つ VUV 光ではより高いエネルギー状態へ分子を励起し、 $\sigma$  結合の解離を伴う光化学反応を誘起することが、その特徴である。メタノール分子に 172 nm の VUV 光を照射すると、C-H、C-O、O-H 結合の解離反応が誘起されることから類推することで、本系では GO 内に大量に存在する C-O 結合を切断し、酸素が脱離したことで還元が進んだと考えられている。しかし VUV\_Xe 光によって還元した GO には未だ構造欠陥が残存しており、その電気伝導特性は熱や化学還元した GO に比べ 2~3 桁低いという問題があった。より短波長の光を照射すると、波長 160 nm 以下では飽和炭化水素分子の C-C 結合と C-H 結合が解離する【杉村博之, 表面技術, **69**, 58-64 (2018)】ことから、更なる構造修復を伴う GO の光還元プロセスに活用できる可能性がある。さらに、波長 160 nm 以下の領域では酸化シリコンの Si-O 結合の解離反応進行も示唆されている。酸化シリコン表面に担持した GO に光照射を行えば、GO と酸化シリコンの深紫外励起反応により、2 次元材料合成にも貢献できる可能性がある。

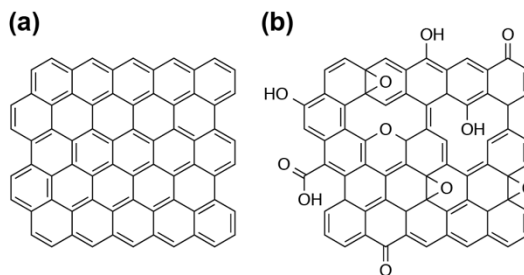


図 1 (a) graphene の構造モデル. (b) graphene oxide (GO) の構造モデル.

### 2. 研究の目的

本研究ではグラフェン系 2 次元材料によるエレクトロニクスの実現に向けて、室温光還元による材料合成技術開発を目的とした。具体的にはピーク波長を 126 nm と 160 nm にもつ重水素ランプ照射 (VUV\_D2) を用いた GO への光還元を行い、作製したシートの特性評価を行った。これは、以下の二つの点を期待してのものである。一つ目は、短い波長、すなわち、高い光子エネルギーによる光化学反応である。もう一つは、二次元材料である GO に光を照射すると、その薄さゆえ、一部は GO を透過して GO の支持基板に照射される。GO の光化学反応だけでなく、GO の接する基板の光化学反応 (例えばシリコンの表面酸化膜に含まれる Si-O 結合の解離) を同時に誘起することで、新たな二次元材料の形成が期待される。

### 3. 研究の方法

本実験プロセスの模式図を図 2 に示す。本研究では Modified Hummers 法によって作製した GO/水分散液を用いた。熱酸化膜 (膜厚: 90 もしくは 300 nm) を形成した Si 基板上に GO/水分散液をスピコートすることで担持し、基板を高真空 ( $10^{-3}$  Pa 以下) 環境下にてキセノンエキシマランプ (中心波長 172 nm,  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ ) や重水素ランプ (ピーク波長 126, 160 nm) からの VUV 光を照射した。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法 (AFM) を用いて評価した。光照射時間は AFM や XPS から各種変化が飽和した条件を選択した。シートの構造欠陥は顕微ラマン測定 (励起レーザー波長: 532 nm) によって評価した。作製した単層シートの電気伝導率やキャリア移動度は電界効果トランジスタ (FET) を作製することで評価した。本研究における FET 作製とその評価は京都大学ナノテクノロジーハブ拠点の装置を用いた。

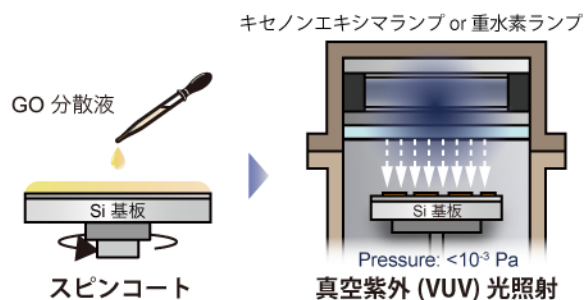


図 2 真空紫外(VUV)光照射プロセスの模式図.

### 4. 研究成果

#### (1) VUV\_D2 により作製した試料の物性評価.

図 3 に各種光照射前後の試料の AFM 表面形状像を示す。図 3a に示す、光照射前試料では 1.2 nm 程度の厚さを持つシート構造が観測された。GO 分散液をシリコン基板にスピコートした試料で得られてきた過去の結果【Y. Tu, H. Sugimura et al., *Carbon*, **119**, 82 (2017) など】と良い一致を示しており、単層の GO が表面に担持できていることが示唆された。図 3b は VUV\_Xe 処理

後に得られた結果である。シート膜厚が 0.8 nm 程度まで減少した。これは光還元に伴う酸素含有官能基除去やシート面内の歪み構造減少によって生じていることが過去の結果からも示唆されている。図 3c は VUV\_D2 処理後に得られた AFM 表面形状像である。シート状の構造が基板よりも低い位置に観測された。同じ場所を光学顕微鏡観察した結果を図 3d に示す。同様のシート状構造に由来するコントラストが得られたことから、AFM では基板より低く観測されている位置に VUV\_D2 処理された GO シートが確かに存在することが示唆された。XPS 測定から VUV\_D2 処理後の GO 試料は VUV\_Xe と同等かそれ以上に酸素含有官能基が除去されており、還元していることが示唆された。よって、これまでの VUV\_Xe 処理により得られてきた酸化グラフェン還元体 (rGO) とは異なる特性を持つ 2 次元原子薄膜である可能性が示唆された。なお、VUV\_D2 処理で得られた rGO シートが基板よりも低い位置に観測される理由は現在でも明らかにはなっていないが、VUV\_D2 処理の際にサファイアガラスを介して 160 nm 以下の短波長成分をカットすると本現象は観測されないことがわかっている。酸化シリコンが重水素ランプからの主に 126 nm 付近の波長の光によって改質されたことが影響している可能性が高い。これまでに報告されている光励起による Si-O 結合解離 (波長 160 nm 以下) の報告とも矛盾しないが、反応の詳細説明は今後の課題である。

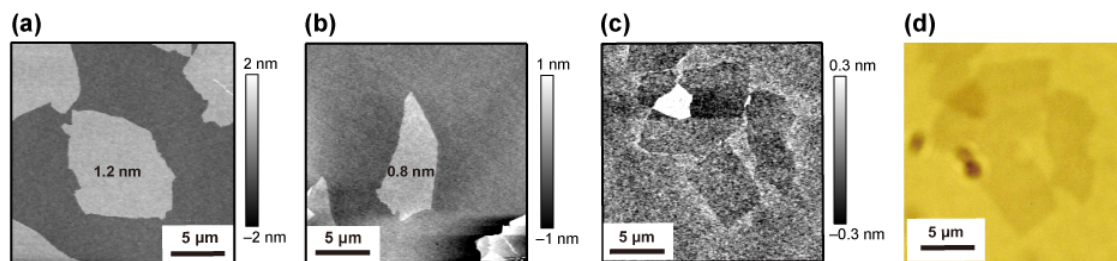


図 3 (a) 光照射前の AFM 表面形状像。 (b) VUV\_Xe 処理後試料の AFM 表面形状像。 (c) VUV\_D2 処理後試料の AFM 表面形状像。 (d) (c) と同じ場所の光学顕微鏡像。

図 4a に FET のチャネル構造の模式図を、図 4b に各種光照射を行い還元した rGO シートの電気伝導 (I-V) 特性結果を示す。FET 作製時に単層シートの位置を選択してチャネルとなるように露光プロセス等を行い、測定・評価を行った。図 4b のグラフから、VUV\_Xe 処理による rGO シートと比較して VUV\_D2 処理を用いた rGO シートでは電気伝導率が向上していることが示唆された。単層シートの電気伝導率は VUV\_Xe 処理による rGO では  $4.21 \text{ S m}^{-1}$  が、VUV\_D2 では  $39.7 \text{ S m}^{-1}$  が算出されたことから、約 1 桁の電気伝導率向上が観測できた。電流計測 AFM にて同様に VUV\_D2 による rGO シートの電気伝導率を評価した場合も、概ね同様な値が算出できた。波長に依存した電気伝導率を検証するため、重水素ランプからの光をサファイアガラスに透過させることで、160 nm 以下の短波長成分をカットした場合にも同様な測定を行った。その結果、サファイア越しの場合には長時間当てても VUV\_D2 試料の電気伝導率には届かないことが明らかになり、得られた電気伝導率は  $10.4 \text{ S m}^{-1}$  となった。VUV\_Xe 処理による rGO シートよりも電気伝導率が向上していることから波長 160 nm 付近の光が一定程度有効であることは示唆された。その上で、サファイアによってカットされている 126 nm 付近の波長を持つ光が電気伝導率向上にはさらに効果的であることが示唆された。顕微鏡測定を各光照射条件の rGO 試料で行った結果からも波長 126 nm 付近の光が欠陥修復により有効であることが示唆された。これらの実験結果から波長に依存した光化学反応の違いが作製したグラフェン誘導体シートの電気特性に影響している事が示唆された。グラフェン系材料の簡便な大量生産手法に光還元を導入するための基礎として重要な成果である。

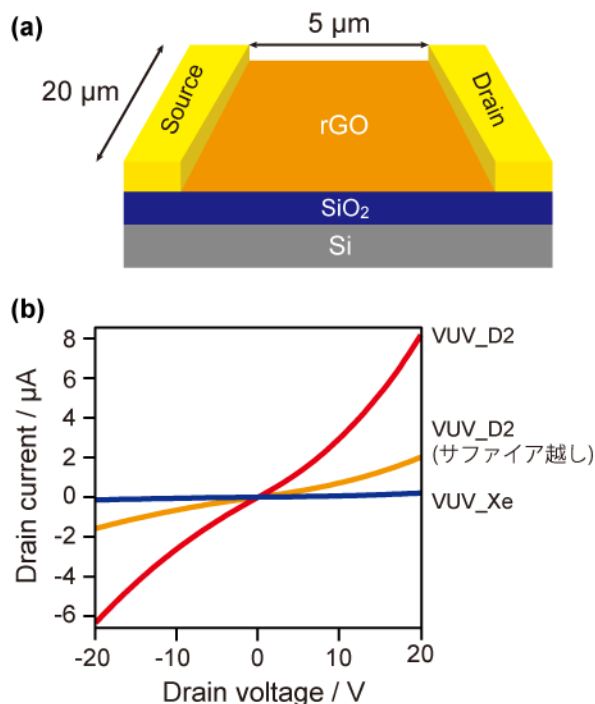


図 4 (a) 作製した FET チャネル構造の模式図。 (b) 得られた電流-電圧曲線。

## (2) 初期目標以外の研究成果

### ①官能基終端表面における VUV 光化学反応の解明

GO はシート面内にエポキシ基やカルボキシ基などの各種酸素含有官能基を持つことが知られている。光還元反応のメカニズムに迫るためには各官能基の VUV 光化学反応を検証する必要がある。そこで、各種官能基を末端に持つ自己集積化単分子膜を水素終端化シリコンに形成したモデル表面を作製した。その表面に VUV\_Xe や VUV\_D2 処理を行うことで照射前後の表面化学状態変化を評価した。XPS の C1s ピークを観測した結果、カルボキシ基に由来する高エネルギー側のピークが照射後の試料では減衰した。各成分をピークフィッティングにより解析した結果、VUV\_D2 処理では VUV\_Xe 処理と比較するとカルボキシ基の光化学的解離による基板表面からの脱離がより促進された可能性が示唆された。VUV\_D2 処理による rGO シートの還元度向上や構造欠陥の修復に伴う電気伝導率向上に寄与している可能性がある。

### ②電気化学酸化 GO とその光還元体の合成・評価

GO の還元体における導電率の低さは GO 合成プロセスにおける構造欠陥に由来することが知られている。これまでは Hummers 法という化学酸化を中心とした GO 合成を用いてきたが、新たに電気化学酸化によって GO を合成した。得られた GO 分散液を基板にスピコートして、電流計測 AFM によりシート 1 枚の電気伝導率を評価した。その結果、化学酸化した GO からの VUV\_D2 処理による rGO シートよりもさらに 1 桁以上高い電気伝導率が光還元処理の有無に関わらず得られた。顕微ラマン測定結果から、電気化学酸化の場合は GO への欠陥導入が抑制されることに加え、VUV\_Xe 処理による rGO では欠陥修復が生じている可能性が示唆された。新たなグラフェン誘導体生産法として期待が持たれる。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 杉村博之	4. 巻 48
2. 論文標題 真空紫外光による有機材料表面改質-表面活性化接合と微細加工へ-	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 353-359
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 有
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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Katsufumi Okamoto, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura
2. 発表標題 Photoreduction of Graphene Oxide by Deuterium Lamp
3. 学会等名 ACSIN-14 & ICSPM26（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本克文、宇都宮徹、一井崇、杉村博之
2. 発表標題 酸化グラフェンの低波長VUV光還元
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宇都宮徹、窪田航、岡本克文、一井崇、杉村博之
2. 発表標題 真空紫外光照射による酸化グラフェン還元体作製と電気伝導特性
3. 学会等名 9th 分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 窪田航, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之
2. 発表標題 電気化学剥離による酸化グラフェンの作製およびその光還元
3. 学会等名 第20回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井村洸介, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之
2. 発表標題 真空紫外光照射によるSAM末端官能基の反応
3. 学会等名 第20回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 窪田航, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之
2. 発表標題 電気化学酸化法による酸化グラフェンの作製及びSiエッチング
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会第2回合同研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Kubota, Ryuko Ishizuka, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura
2. 発表標題 Chemical etching of Si assisted by two types of graphene oxide
3. 学会等名 3rd International Symposium on Anodizing Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉村博之
2. 発表標題 真空紫外光化学と材料表面処理
3. 学会等名 第20回関西表面技術フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Sugimura
2. 発表標題 Ultra-Violet Photochemistry of Graphene Oxide
3. 学会等名 International Nanotechnology Conference in the Philippines 2018 (INCP2019)(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井村洸介、宇都宮徹、一井崇、杉村博之
2. 発表標題 真空紫外光照射によるSAM末端官能基の励起反応
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 Wataru Kubota, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura
2. 発表標題 Local current mapping of electrochemically-exfoliated graphene oxide by conductive AFM
3. 学会等名 27th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM27)(国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分担者	一井 崇  (Ichii Takashi)  (30447908)	京都大学・工学研究科・准教授   (14301)	
研究 分担者	宇都宮 徹  (Utsunomiya Toru)  (70734979)	京都大学・工学研究科・助教   (14301)	