

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23656029

研究課題名（和文）固体表面の原子構造デザインに基づくグラフェンの物性制御

研究課題名（英文）Control of graphene properties based on atomic structure design on substrate surfaces

研究代表者

荻野 俊郎 (OGINO TOSHIO)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70361871

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、完全な二次元物質であるグラフェンにおいて、その原子ネットワーク構造に欠陥を導入することなくナノスケールでデザインされた物性を付与することである。23年度は、グラフェンの電子物性に及ぼす基板とグラフェン界面の水の効果を明らかにした。24年度には、ポーラスアルミナを基板とすることにより周期歪が導入されていることを実証した。これは炭素原子骨格を維持しつつバンドギャップを付与できる可能性を示す。

研究成果の概要（英文）：

We investigated structure of the interfacial water layers between graphene sheets and a sapphire substrate by observing them through graphene sheets at room temperature. When graphene sheets were deposited at a low relative humidity, the interfacial water layers appeared as small islands. This study shows that the electrical properties of graphene sheets are tunable by controlling the hydrophilicity of substrate surfaces. For bandgap opening, we attached monolayer graphene sheets grown by chemical vapor deposition to porous alumina membranes with ordered hexagonal pores. We confirmed that strains are introduced into the graphene sheets. Porous alumina membranes are useful for strain engineering of graphene sheets.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：

 グラフェン ナノカーボン 表面界面基板 酸化物単結晶 ポーラスアルミナ
 原子間力顕微鏡 ラマン分光

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは将来の超高速電子デバイスの素材として極めて大きな潜在能力を持つ。従来、グラフェンの物性制御は、カッティングによりナノリボンを形成して電子構造を変調する方法や、表面を官能基によって機能

化する手法が広く用いられてきた。本申請者は、二次元物質であるグラフェンの表面物性と化学反応性は、グラフェンを貼り付けた基板側の物理的・化学的性質によって様々に制御できることを見出した。グラフェンの性質は裏面が接する基板の原子構造によって制御されるため、グラフェン層自体は原子構造

的に欠陥のない単一元素・単一構造の表面であるが、性質は大きく異なっているという特異な状況が現れる。これは、グラフェンが原子一層で構成されるために実現できるものである。こうした背景から、基板原子構造と化学的性質の制御に基づくグラフェンの局所物性制御とその集積化に着想した。

2. 研究の目的

原子一層という完全な二次元物質であるグラフェンにおいて、その原子ネットワーク構造に全く欠陥を導入することなく表面にナノスケールでデザインされた物性を付与し、パターン化し、グラフェンにデバイス機能を高集積化する新しい技術体系を構築することを目的とする。本目的のため、基板表面の構造を制御し、グラフェンナノ構造の自己組織的集積化を図る。グラフェンの物性制御は、官能基による表面の修飾や、バンドギャップを開くためのナノリボン形成など、グラフェン骨格に何らかの損傷を与えるものであった。本研究では、グラフェンを貼り合わせる基板の物理的・化学的性質によって、グラフェンの強固な原子骨格を完全に保存しつつ、様々な性質を局所的に付与する機能集積化への新しいアプローチを実証するものである。

3. 研究の方法

酸化物単結晶およびポーラス基板表面の構造制御と界面制御により、グラフェンの局所物性をウェーハスケールでデザインするアプローチを確立する。この目標に向け、以下の3点を実施する。

- (1) サファイア・チタニア表面の原子構造を制御し、グラフェンと密着する超平坦テラス、規則配列した原子ステップ、化学的性質の異なるドメイン、これらの表面構造の制御技術を確立する。原子構造制御サファイア表面にグラフェンを貼り付け **well-defined** な界面を形成する。
- (2) 基板表面の原子構造に制御されたグラフェンの局所的電子物性を評価し、局所的電子物性がデザインされていることを実証する。
- (3) 化学状態の異なるドメインやグラフェンを配列した酸化物表面にグラフェンを貼り合わせ、局所反応性のデザインされたグラフェンを形成し、ナノ構造形成によりその有用性を実証する。
- (4) ポーラスアルミナ基板へのグラフェン貼り合わせにより、歪の導入されたグラフェンを作製する。

4. 研究成果

23年度は、グラフェンの電子物性に及ぼす基板とグラフェン界面の水の効果を一層明らかにし、グラフェンの物性が界面物質によって制御可能なことを示した。実験では、様々な湿度のもとでグラフェンをサファイア基板に転写し、ラマンスペクトルを測定した。界面の水層は、図1に示すように、走査プローブ顕微鏡により可視化でき、その厚さは層構造を示す。

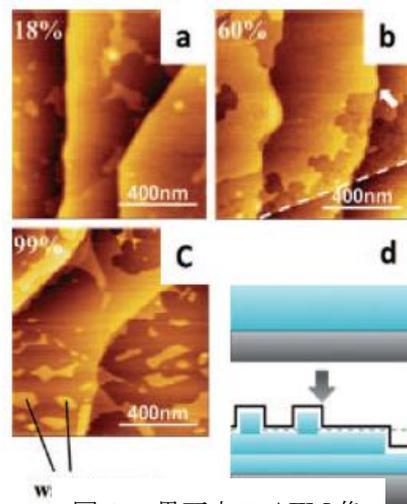


図1. 界面水の AFM 像

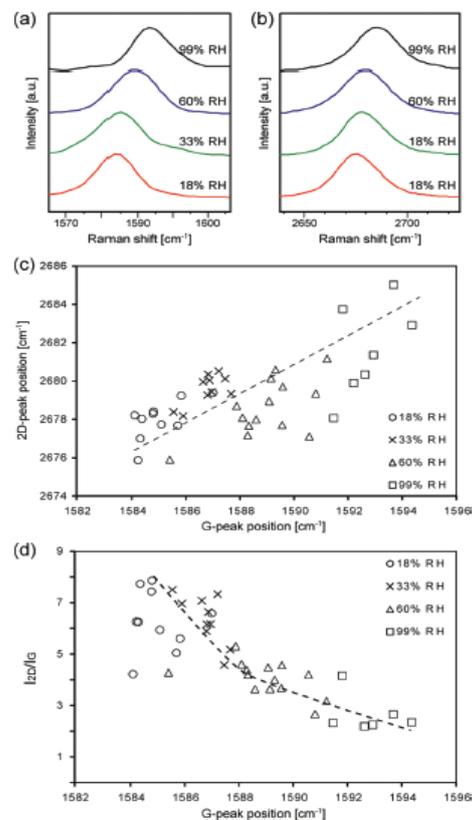


図2. ラマンスペクトルの変化

また、界面の水はグラフェンにホールをドーピングし、ラマンスペクトルのグラフェン由来の信号のピーク位置を変化させる。図 2 は、グラフェン貼り合わせ時の湿度、すなわち界面水の量と、グラフェンラマンスペクトルのピーク変化を調べた結果である。湿度が増加すると、グラファイト格子の本質的な振動である G-ピークが高波数側にシフトし、そのシフト量は二重共鳴ピークの 2D ピーク(単層グラフェンにおいて特に強く出る)のシフトより大きい。これは、界面水からのホールドーピングが起きていることを示す。

さらに、異なる面方位のサファイア、クォーツ、Si 酸化膜の表面にグラフェンを貼り合わせ、ラマンスペクトルを測定した。その結果、基板表面の親水性とラマンスペクトルの相関が得られ、界面水のホールドーピング効果がここでも実証された。以上のように、23 年度は、界面の水の存在とグラフェン物性に及ぼす効果を体系的に明らかにし、界面によるグラフェンの物性制御の可能性を明瞭に示した。

24 年度には、基板制御によるグラフェンへのバンドギャップ付与に取り組んだ。グラフェンの電子デバイス応用において最も本質的な課題は、スイッチングデバイス実現に不可欠なバンドギャップ形成である。単層グラフェンにおけるこれまでの提案は、ナノリボンやナノメッシュ形成など、グラフェンのカットイングを伴うものであった。本研究では、ポーラスアルミナを基板とし、グラフェンの貼り合わせだけで周期歪を導入し、バンドギャップを付与する方法が実現可能かどうかを検証した。図 3 にその概念とグラフェンを貼り合わせた AFM 像を示す。

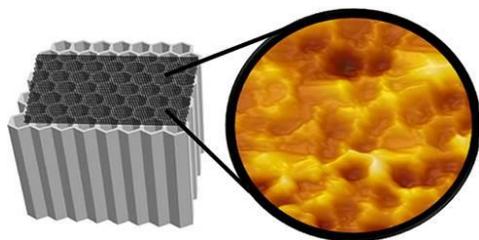


図 3. ポーラスアルミナを用いた周期歪の導入と、グラフェン表面の AFM 像。

ポーラスアルミナは従来用いられてきた陽極酸化によって形成し、貼り合わせたグラフェン形状を原子間力顕微鏡により観察した結果、図 3 に示すように、ポーラスアルミナの規則的ナノ細孔に依存した変形が確認

できた。このグラフェンに導入された周期歪のグラフェンに及ぼす効果をラマン分光により検討した。

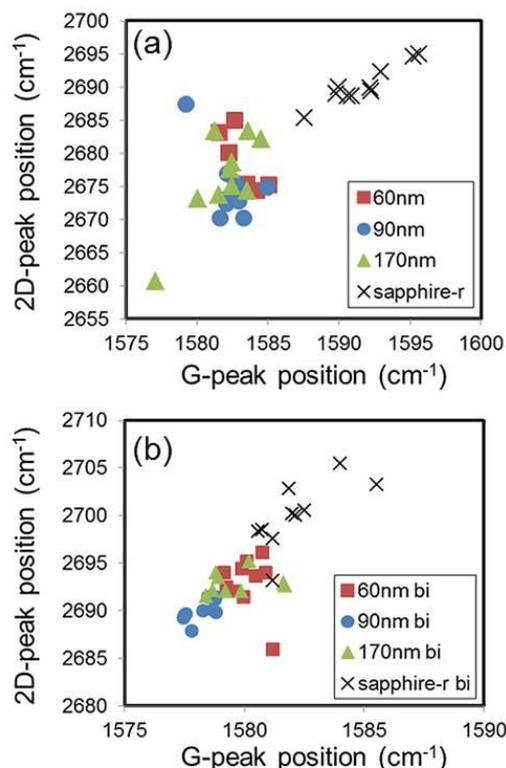


図 4. ポーラスアルミナ上に貼り合わせたグラフェンのラマン分光測定結果。

図 4 はラマン分光におけるグラフェン特有の信号のピーク位置であり、単層グラフェン(上段)と 2 層グラフェン(下段)では異なる挙動を示す。単層グラフェンでは、歪由来のピーク波数シフトが観測され、確かに歪が導入されていることが実証された。これらの成果は、グラフェンの炭素原子骨格を維持しつつバンドギャップを付与できる可能性を示す。

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 10 件)

1. 荻野俊郎, 山崎憲慈: "溶液中の金属酸化物表面と吸着水の構造評価", 表面科学 (査読なし) 33 巻 2012 pp. 339-344 DOI: なし
2. H. Komurasaki, T. Isono, T. Tsukamoto, and T. Ogino: "Evolution of step morphology on vicinal sapphire (1-102) surfaces accompanied with self-assembly

of comb-shaped chemical domains", Appl. Surf. Sci. (査読付き) 258 巻 2012 pp. 5666-5671

DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.052

3. H. Komurasaki, T. Tsukamoto, K. Yamazaki, and **T. Ogino**: "Layered structures of interfacial water and their effects on Raman spectra in grapheme-on-sapphire systems", J. Phys. Chem. C (査読付き) 115 巻 2012 pp. 10084-10089
DOI: 10.1021/jp301402u
4. T. Tsukamoto and **T. Ogino**: "Control of graphene etching by atomic structures of the supporting surfaces", J. Phys. Chem. C (査読付き) 115 巻 2011 pp. 8580-8585
DOI: org/10.1021/jp1094933
5. 塚本貴広、加瀬貴之、**荻野俊郎**: "ポーラスアルミナ三次元マイクロ構造体", 表面技術 (査読なし) 62 巻 2011 pp. 330-334
DOI: なし
6. T. Tsukamoto and **T. Ogino**: "Fabrication of three-dimensional porous alumina microstructures using imprinting method", J. Electrochem. Soc. (査読付き) 159 巻, 2011, pp. C155-159
DOI: 10.1149/2.038204jes
7. T. Tsukamoto, K. Yamazaki, H. Komurasaki, and **T. Ogino**: "Effects of Surface Chemistry of Substrates on Raman Spectra in Graphene", J. Phys. Chem. C (査読付き), 116 巻, 2011 pp. 4732-4737
DOI: org/10.1021/jp2113158
8. T. Tsukamoto and **T. Ogino**: "Graphene etching controlled by atomic structures on the substrate surface", CARBON (査読付き) 50 巻 2011 pp. 674-679
DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.026
9. M. Nakamura and **T. Ogino**: "Selective deposition of lipid membranes on locally anodic-oxidized silicon surface", e-J Surf. Sci. Nanotech (査読付き) 9 巻 2011 pp. 357-362
DOI: ISSN 1348-0391
10. K. Yamazaki, T. Ikeda, T. Isono, and **T. Ogino**: "Selective adsorption of protein molecules on phase-separated sapphire surfaces", J. Colloid and Interface Science, (査読付き), 351 巻 2011 pp. 64-70.
DOI: 10.1016/j.jcis.2011.05.016

[学会発表] (計 46 件、内招待講演 8 件)

1. **荻野俊郎**, 飯田 祐介, 加瀬 貴之, 齋藤 昂

介, 山崎 憲慈: "単結晶絶縁性基板上のグラフェン", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演) 2013-03-29 神奈川

2. 横田圭司, 國井俊佑, 豊城晃彦, 山崎憲慈, **荻野俊郎**: "自発展開法による脂質ラフトドメイン形成" 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013-3-29 神奈川
3. 神谷康敬, 山崎憲慈, **荻野俊郎**: "UV 照射した自己組織化単分子膜上でのタンパク質吸着評価", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013-3-29 神奈川
4. **荻野俊郎**: "応用電子物性の展開ーナノからバイオ・その先", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演) 2013-03-28 神奈川
5. 上原知之, **荻野俊郎**: "原子配列の異なる表面に対するチタン認識フェリチンの吸着特性", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013-3-28 神奈川
6. 山崎憲慈, **荻野俊郎**: "グラフェン表面への脂質膜形成における支持表面の効果", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013-3-28 神奈川
7. 井辻宏章, 梶ヶ谷晋矢, **荻野俊郎**: "AFM 電流マッピングによるグラフェンの局所的性質の評価", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013-3-27 神奈川
8. 増山大祐, 飯田祐介, **荻野俊郎**: "銀コート AFM 探針を用いたグラフェンへの触媒微粒子配置制御", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013-3-27 神奈川
9. K. Yokota, S. Kunii, A. Toyoki, K. Yamazaki **T. Ogino**: "Study on morphology of three-component lipid membranes formed by self-spreading method", Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics 2013-03-19 Fukuoka
10. **T. Ogino**, K. Saito, Y. Iida, T. Kase and K. Yamazaki "Characterization of the Interfaces, Direct Growth and Patterning of Graphene Films on Sapphire Substrates and its Application to Bioelectronics Symposium on Medical", Bio- and Nano-Electronics (招待講演) 2013-02-28, Sendai
11. **T. Ogino**, K. Saito, Y. Iida, T. Kase and K. Yamazaki: "Characterization of the Interfaces, Direct Growth and Patterning of Graphene Films on Sapphire Substrates", 6th Int. Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics (招待講演) 2013-02-22, Sendai
12. **T. Ogino**: "Structural control of single-crystalline metal oxide surfaces toward bioapplications", KVS-JVS-SSSJ joint symposium in the 44th Winter

- Conference of The Korean Vacuum Society (招待講演) 2013-02-19 Pyongchang, (韓国)
13. K. Saito, Y. Iida, K. Yamazaki, **T. Ogino**: "Evolution of Graphene Growth on Sapphire (0001) and (11-20) Surfaces by Self-catalytic Chemical Vapor Deposition", Mat. Res. Soc. Fall Meeting 2012-11-27 Boston, MA (米国)
 14. K. Yamazaki, **T. Ogino**: "Characterization of Graphene Surface in Aqueous Environment by Protein Adsorption and AFM Force Measurements", Mat. Res. Soc. Fall Meeting 2012-11-27 Boston, MA (米国)
 15. Y. Iida, K. Yamazaki, **T. Ogino**: "Fabrication of Graphene Nanoribbons Using Biologically Synthesized Metal Nanoparticles", Mat. Res. Soc. Fall Meeting 2012-11-27 Boston, MA (米国)
 16. T. Kase, **T. Ogino**: "Strain Engineering of Graphene by Porous Alumina Membrane", Mat. Res. Soc. Fall Meeting 2012-11-27 Boston, MA (米国)
 17. **荻野俊郎**: "表面構造制御のナノ・バイオへの展開", 第32回表面科学学術講演会(招待講演) 2012-11-21 仙台
 18. **T. Ogino**, K. Saito, Y. Iida, T. Kase and K. Yamazaki: "Graphene on Sapphire -- Characterization of the Interfaces, Direct Growth, and Patterning", 3rd International Symposium on Graphene Devices ISGD-2012 (招待講演) 2012-11-08 Saint-Aubin, (フランス)
 19. K. Yamazaki, **T. Ogino**: "Characterization of Interfaces between Graphene Flakes, Support Substrates, and Biomolecules in Aqueous Environment", 3rd International Symposium on Graphene Devices 2012-11-08 Saint-Aubin, (フランス)
 20. Kenji Yamazaki and **Toshio Ogino**: "Effects of an interfacial water layer on protein adsorption to graphene sheets on solid substrates", AVS 59th Int. Symp. & Exhibition 2012-10-08 Tampa, Florida (米国)
 21. Shinya Kajigaya, Hiroki Komurasaki, Takahiro Tsukamoto and **Toshio Ogino**: "Effects of Interfacial Water on Raman Spectra of Graphene Films Deposited on the Substrates under Various Relative Humidities", The 10th Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces 2012-09-25 Tokyo
 22. Toshiyuki Takami, Ryosuke Seino, and **Toshio Ogino**: "Effects of Interfacial Water on Raman Spectra of Graphene Films Deposited on the Substrates under Various Relative Humidities", The 10th Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces 2012-09-25 Tokyo
 23. Kenji Yamazaki and **Toshio Ogino**: "Effect of chemical doping from support substrate to graphene in aqueous environment", The 10th Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces 2012-09-26 2012-09-25 Tokyo
 24. 高見俊志, 加瀬貴之, 齊藤昂介, **荻野俊郎**: "ポリマーを炭素源とする Cu 基板上でのグラフェン成長", 第73回応用物理学会学術講演会 2012-09-14 愛媛
 25. 齊藤昂介, 飯田祐介, 山崎憲慈, **荻野俊郎**: "CVD 法によるサファイア(11-20)面へのグラフェン成長", 第73回応用物理学会学術講演会 2012-09-14 愛媛
 26. 増山大祐, 飯田祐介, 戸邊翼, **荻野俊郎**: "銀微粒子を用いた架橋グラフェンへの細孔形成", 第73回応用物理学会学術講演会 2012-09-14 愛媛
 27. 山崎 憲慈, **荻野俊郎**: "コロイドプローブによる溶液中でのグラフェン表面の相互作用力測定", 第73回応用物理学会学術講演会 2012-09-13 愛媛
 28. 上原知之, 吉原万莉, 大矢剛嗣, 山下一郎, **荻野俊郎**: "単結晶酸化チタン表面におけるチタン認識フェリチンの吸着特性", 第73回応用物理学会学術講演会 2012-09-13 愛媛
 29. 飯田祐介, 山崎憲慈, **荻野俊郎**: "グラフェン支持基板表面におけるフェリチン配置制御", 第73回応用物理学会学術講演会 2012-09-12 愛媛
 30. 加瀬貴之, 高見俊志, **荻野俊郎**: "ポーラスアルミナ基板によるグラフェンへの周期的歪みの導入", 第73回応用物理学会学術講演会 2012-09-12 愛媛
 31. **T. Ogino**: "Structural control of single-crystalline metal oxide surfaces toward bioapplications", 3rd Int. Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics (招待講演) 2012-03-22 Sendai
 32. 上原知之, 羽中田祥司, 山崎憲慈, 吉原万莉, **荻野俊郎**: "単結晶固体基板上におけるペプチド吸着特性の観察", 応用物理学関係連合講演会 2012-03-17 東京
 33. 國井俊佑, **荻野俊郎**: "固体表面上に貼り付けたグラフェンによる脂質二重膜の展開制", 御応用物理学関係連合講演会 2012-03-17 東京
 34. 神谷康敬, 山崎憲慈, 和田朋也, **荻野俊郎**: "固体表面に吸着したタンパク質の脱離評価", 応用物理学関係連合講演会

- 2012-03-17 東京
35. 吉原万莉, **荻野俊郎**: "自己組織化単分子膜の形成による金属酸化物表面における相分離の検証", 応用物理学関係連合講演会 応用物理学関係連合講演会 2012-03-17 東京
36. 山崎憲慈, 塚本貴広, 小紫大希, **荻野俊郎**: "グラフェン表面へのタンパク質分子吸着における支持基板表面の影響(2)", 応用物理学関係連合講演会 2012-03-17 東京
37. T. Uehara, S. Hachuda, K. Yamazaki, M. Yoshihara, **T. Ogino**: "Observation of adsorption characteristics of peptides to single-crystalline solid surface", 21st Academic Symp. on MRS-Japan. International Session 2011-12-20 Yokohama
38. A. Toyoki, T. Isono, and **T. Ogino**: "Phase separation in ternary-system membranes formed by self-spreading method", Int. Symp. on Surf. Sci. 2011-12-13 Tokyo
39. T. Wada, K. Yamazaki, and **T. Ogino**: "Characterization of the phase-separated sapphire substrate in liquid by AFM force measurement", Int. Symp. on Surf. Sci. 2011-12-13 Tokyo
40. T. Kase, T. Tsukamoto, and **T. Ogino**: "Raman spectroscopy study of graphene sheets on porous alumina membranes", Int. Symp. on Surf. Sci. Int. Symp. on Surf. Sci. 2011-12-13 Tokyo
41. K. Saito, T. Tsukamoto, and **T. Ogino**: "Graphene growth on sapphire surfaces", Int. Symp. on Surf. Sci. 2011-12-13 Tokyo
42. T. Tsukamoto, H. Komurasaki, K. Yamazaki, and **T. Ogino**: "Investigation graphene/substrate interface with Raman spectroscopy", Int. Symp. on Surf. Sci. 2011-12-13 Tokyo
43. S. Taguchi, H. Komurasaki, and **T. Ogino**: "Fabrication of comb-shaped nanostructures on sapphire (1-102) surfaces by the scratch process", Int. Symp. on Surf. Sci. 2011-12-13 Tokyo
44. M. Yoshihara, T. Isono, H. Komurasaki, and **T. Ogino**: "Atomic processes in self-assembly of chemical nanodomains on TiO₂(100)", Int. Symp. on Surf. Sci. 2011-12-13 Tokyo
45. K. Yamazaki, Y. Iida and **T. Ogino**: "Role of Supported Substrates on Protein Adsorption to Graphene Surfaces", Mat. Res. Soc. Fall Meeting 2011-11-28 Boston (米国)
46. T. Tsukamoto, Y. Iida and **T. Ogino** :

"Effects of the Atomic Structure of a Substrate on Raman Spectra in Graphene", Mat. Res. Soc. Fall Meeting 2011-11-28 Boston (米国)

[図書] (計 3 件)

1. M. Matsuda, A. Goto, **T. Ogino**, Y. Tanaka : "Nanotechnology and Public Health", Contributions and Premises (Chapter 3), Wiley-Blackwell 2013年 p.19
2. **荻野俊郎**: "グラフェンが拓く材料の新領域 -物性・作製法から実用化まで-", 株式会社エヌ・ティー・エス, 2012年 p.12
3. **T. Ogino** and T. Tsukamoto: "Physics and Application of Graphene", Intech, 2011年 p. 18

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: グラフェンリボンを備える単結晶絶縁性基板の製造方法及びグラフェンリボンを備える単結晶絶縁性基板

発明者: 荻野俊郎, 塚本貴広, 飯田祐介, 小山浩司

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 2011-174978

出願年月日: 2011年8月10日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 件)

なし

[その他] ホームページ等

Ogino Laboratory

<http://oginolab.ynu.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻野 俊郎 (Ogino Toshio)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 70361871

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし