

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651129

研究課題名(和文) 金属触媒が不要で選択的成膜が可能なナノグラフェン膜の合成とその応用

研究課題名(英文) Selective formation of nanographene film without metallic catalyst and its application

研究代表者

京谷 隆 (Kyotani, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90153238

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：金属触媒を用いずにサイズがおよそ100 nmのナノグラフェンを絶縁体表面上に選択的に成膜させる技術を開発した。リソグラフィーで作製したアルミナパターンニング膜を使うことで、ナノグラフェンによって構成された電界効果トランジスタの作製に成功した。これらは高感度化学センサ、バイオセンサなどへの応用が期待できる。加えて、ナノグラフェン数層をメソポーラスシリカに被覆することで、窒素ドーピングされた規則性メソポーラスカーボン材料を作製した。窒素ドーピングされた炭素被覆メソポーラス材料は、非ドーピングの炭素では起きない4電子交換過程を経る酸素還元反応を示した。このような電気化学材料は燃料電池の触媒として有用である。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel CVD process which allows selective growth of nanographene with a domain size of about 100 nm on a surface of insulator without metallic catalyst. Using alumina patterning film prepared by lithography, the field effect transistor that is composed of nanographene is prepared. The resulting nanographene device is expected for the applications of highly sensitive chemical sensor and bio-sensor. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon materials were obtained by coating mesoporous silica SBA-15 with a few layers of nanographene. The nanographene film endows the materials with electrical conductivity making the materials apt to be used as electrodes. Thanks to the nitrogen doping, the porous electrode shows a specific ORR activity taking place through a four-electron process. Such electrochemical performance is promising as a catalyst for fuel cell.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成・制御 グラフェン 化学気相蒸着法

1. 研究開始当初の背景

グラフェンの応用研究は、できるだけ大きいグラフェンを基板表面に堆積させようという観点で進められている。しかし、グラフェンのサイズがたとえナノメートルレベルであっても、それらが少なくとも2層で重なっていれば十分に高い導電性をもつ。

たとえば、ある一定サイズのグラフェンが2層で積層している場合、サイズがわずかに100 nm でも透明電極であるITOより導電率が1桁以上高くなると考えられる。さらに、グラフェン1枚の光透過率は97.7%なので、たとえ9層に重なっても81.1%と計算でき、透明度もITO(約80%)より高い。

グラフェンをトランジスタのチャンネル材料として応用するためには、絶縁層上のチャンネル作製位置だけに100 nm程度の大きさのグラフェンを成膜すればよく、必ずしも広大なグラフェンを基板全体に堆積させる必要はない。そこで求められるのは、絶縁層上の所望の位置にそのようなナノグラフェンを選択的に成膜する技術である。

2. 研究の目的

熱CVD法による非金属表面への炭素堆積の過程を明らかにし、ナノグラフェンの層数、サイズを制御できるようにする。その知見を基に、アルミナ薄膜やシリカ表面上へ層数とサイズが制御されたナノグラフェンを堆積させ、グラフェントランジスタや酸素還元触媒などの機能性電気化学材料としての応用を検討する。

3. 研究の方法

ナノグラフェン電極の作製と電界効果型トランジスタへの応用

絶縁体であるアルミナを基板の上に薄膜として微細パターン化し、100 nm程度のサイズのアルミナ薄膜の上だけを完全にグラフェン1層で覆うことで、グラフェントランジスタを構築する。Si基板上的SiO₂膜に25 nmのスパッタアルミナ膜を被覆し、リン酸溶液処理による表面活性化の後、フォトリソグラフィによってアルミナパターンニングを形成し、更に800 °CのプロピレンCVDによりナノグラフェン膜電極を作製し、電界効果型トランジスタ(FET)としての性能を評価した。

窒素ドープ炭素被覆メソポーラスシリカの作製と酸素還元触媒への応用

窒素ドープナノグラフェン1~2層を規則細孔と高比表面積を持つメソポーラスシリカに被覆することで、非白金系酸素還元触媒を作製する。シリカ表面の炭素堆積活性を高

めるためにメソポーラスシリカ(SBA15)にトリメチルシリル化処理を施し、その後800 °CのアセトニトリルCVDにより窒素ドープ炭素被覆を行った(以後CN-SBA15と記載)。比較のため、アセチレンCVDで非ドープの炭素被覆SBA-15も作製(C-SBA15と記載)し、これらの酸素還元特性(ORR活性)などを評価した。

4. 研究成果

ナノグラフェン電極の作製と電界効果型トランジスタへの応用

図1にアルミナパターンニングを用いたナノグラフェン膜の選択成長の手法と、形成したナノグラフェン膜のAFM像を示す。CVD後にアルミナ膜上にドメインサイズがおよそ100 nmのナノグラフェンが形成している様子が確認された(図1(c))。アルミナパターンニングがされていないSiO₂表面上にはナノグラフェンの形成は確認されなかった(図1(d))。以上により、ナノグラフェンの選択的成膜によって電極が作製できた。

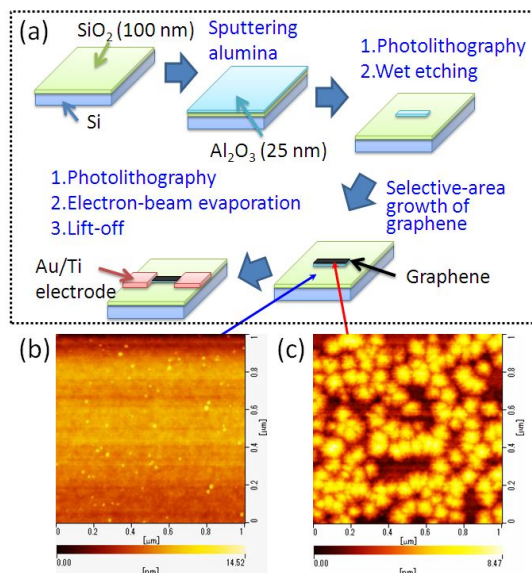


図1 アルミナパターンニング膜を用いたナノグラフェン電極の作製手順(a)、CVD後のSiO₂表面(b)及びアルミナ表面上に形成したナノグラフェンのAFM像(c)

次に作製したナノグラフェン電極を半導体パラメータ評価装置(4200-SCS, KEITHLEY)を用いて、バックゲートトランジスタとしての電気特性評価を行った。図2にグラフェン電極のドレイン電流-ゲート電圧の関係を示す。ゲート電圧が0付近でドレイン電流が最小値となる電流の変調効果が確認され、作製したナノグラフェン電極が電界効果型トランジスタとして働くことが示された。

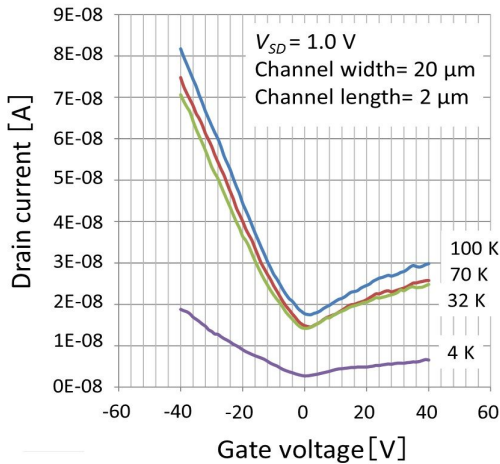


図 2 ナノグラフェン電極の電界効果型トランジスタ特性

本研究で作製されたナノグラフェン電極は、通常のグラフェンと異なり、ナノグラフェン外周に存在するエッジ面を多く有している。エッジ面と相互作用する物質はトランジスタ特性に影響を及ぼすことから、このような電極は高感度化学センサ、バイオセンサなどの応用が期待できる。

窒素ドープ炭素被覆メソポーラスシリカの作製と酸素還元触媒への応用

XPS 測定により、CN-SBA15 の被覆炭素膜にはグラフェン骨格に組み込まれた四級窒素、ピリジン型窒素及び窒素酸化物が存在することが確認された(図 3)。窒素原子の割合は N/C=0.054 であった。窒素吸着測定による解析から、CN-SBA15 は 4.9 nm の均一な細孔径分布を持つことが分かった。元の SBA15 の細孔径 (6.3 nm) から比較すると、0.7 nm の膜厚と見積もられるため、およそ二層のナノグラフェンが重なった構造と分かる。25 °C で 0.01 N の NaOH に 3 日間浸漬させた後も細孔径及び細孔構造に変化がなかった

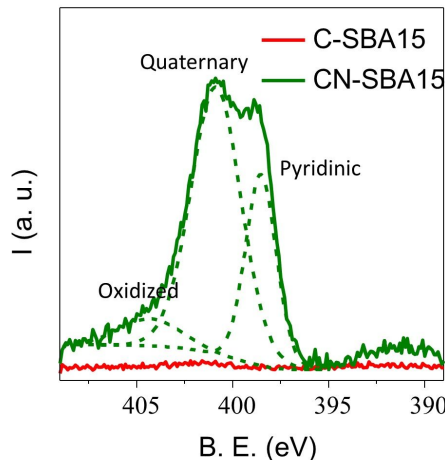


図 3 C-SBA15 及び CN-SBA15 の N1s の XPS スペクトル (破線は波形分離した後の曲線) ことから、被覆された炭素膜がシリカ表面を

完全に覆っていると考えられる。

CN-SBA15 の粉末を 20 MPa 以上の圧力で圧縮した状態で導電率を測定したところ 400 S/m であり、十分な電気伝導率をもつことが分かる。CN-SBA15 及び C-SBA15 の電気二重層容量を比較したところ、 H_2SO_4 溶液中では 72 % も増加した。これは、窒素ドープによって炭素骨格に組み込まれた窒素グループによって化学的な疑似容量が発現したためと考えられる。

酸素を飽和させた 0.1M KOH 溶液中での回転電極 (2400 rpm) で酸化還元能を評価したところ、C-SBA15 の酸化還元開始電圧が -0.23 V (Ag/AgCl 標準電極) だったのに対して、CN-SBA15 では -0.15 V となった (図 4)。Koutecky-Levich 式から算出された酸素分子に対する交換された電子の個数は、C-SBA15 で 2.4 であるのに対して、CN-SBA15 では 3.8 となった。すなわち、窒素ドープ炭素膜では 4 電子交換反応が支配的に起きているといえる。このように、窒素ドープナノグラフェンを被覆したメソポーラスシリカは、非ドープの炭素にはない優れた酸素還元能を持つ機能性材料となることが示された。

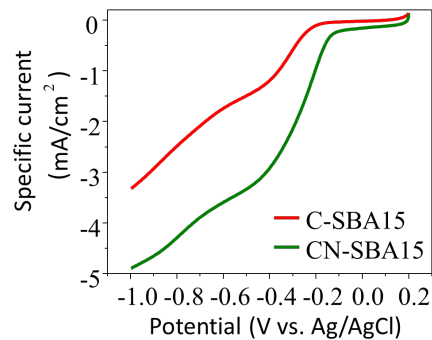


図 4 炭素被覆 SBA15 電極の酸素還元反応に対する I-V 曲線

まとめ

以上の二つの成果から、金属触媒を用いずに選択的にナノグラフェンを成膜させた電子素子を作製する方法を開発し、またその特性を活かした電界効果型トランジスタや酸素還元触媒といった機能性デバイスへ応用できることを示した。これらの成果はケミカルセンサやバイオセンサ、燃料電池触媒など更なる発展的応用が期待できる。

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 2 件)

(1) Alberto Bianco, Hui-Ming Cheng, Toshiaki

- Enoki, Yury Gogotsi, Robert H. Hurt, Nikhil Koratkar, Takashi Kyotani, Marc Monthieux, Chong Rae Park, Juan M.D. Tascón, Jin Zhang, All in the graphene family - a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, Carbon,65(1),1-6(2013.1) <査読あり>
- (2) Susumu Kashihara, Shoji Otani, Hironori Orikasa, Yasuto Hoshikawa, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani, A quantitative analysis of a trace amount of hydrogen in high temperature heat-treated carbons, Carbon, 50,3310-3314(2012.8). <査読あり>

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 石井孝文, 王川康人, 京谷 隆, 岡井 誠, 選択成長ナノグラフェン薄膜を用いた電界効果型トランジスタの作製, 2013 PHyM シンポジウム, 日本, 仙台, (2013.6.12)
- (2) Alberto Castro-Muñiz, Hiroshi Komiyama, Yasuto Hoshikawa, Takashi Kyotani, Nano-coating of nitrogen-doped carbon on mesoporous silica and its use as an electrode, The 2013 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2013), Japan, Osaka, (2013.5.27-2013.5.30)
- (3) Takafumi Ishii, Yasuto Hoshikawa, Takashi Kyotani, Makoto Okai, Preparation of graphene field-effect transistors by a selective-area growth method, Campus Asia meeting, Japan, Sendai, (2013.1.21)
- (4) 石井孝文, 京谷 隆, 楠木 裕, 吉田 明, 菱山幸宥, 高温処理炭素に存在する極微量含酸素化合物の昇温脱離法による分析, 第 39 回炭素材料学会年会, 日本, 長野, (2012.11.28-2012.11.30)
- (5) 石井孝文, 王川康人, 京谷 隆, 岡井 誠, 選択成長ナノグラフェン薄膜を用いた電界効果型トランジスタの作製, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 日本, 秋田, (2012.9.15-2012.9.16)
- (6) Takafumi Ishii, Yasuto Hoshikawa, Takashi Kyotani, Makoto Okai, Preparation of graphene field-effect transistors by a selective-area growth method, Korea-Japan Joint Forum, International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012, Japan, Sendai, (2012.8.29-2012.9.1)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kyotani/>

(研究代表者・分担者が所属する研究室の Web サイト)

6. 研究組織

(1)研究代表者

京谷 隆 (Kyotani Takashi)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：90153238

(2)研究分担者

干川 康人 (Hoshikawa Yasuto)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：90527839

(3)連携研究者

なし