

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17439

研究課題名(和文)酸化グラフェンを利用した種々の積層構造を持つ二層グラフェンの作製と局所構造解析

研究課題名(英文)Growth of bilayer graphene with various orientation angles using high degree reduction of graphene oxide and its structural analysis

研究代表者

小幡 誠司 (Obata, Seiji)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任助教

研究者番号：90616244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、様々な積層構造をもつ二層グラフェンの絶縁基板上での作製、GOから作製したグラフェンの結晶性の向上、新規還元手法の開発に取り組んだ。GOの高次還元法を複数回用いることでSiO<sub>2</sub>上での二層グラフェンの大量生成に成功した。Raman分光の評価から、この二層グラフェンは多様な積層構造をもつことも明らかにした。これはGOとグラフェンの弱い相互作用によるものだと考えている。さらに、メタンと水素ガスの流量比を調整することやタングステンフィラメントの利用によって、グラフェンの高結晶化と作製温度の低温化、修復過程の解明に成功した。

研究成果の概要(英文)：I tried to synthesize bilayer graphene with various orientation angles on insulators and improve the crystallinity of graphene made from graphene oxide(GO).Using high degree reduction of GO I had developed, I achieved high throughput synthesis of bilayer graphene on SiO<sub>2</sub> substrate. Due to the weak interaction between GO and graphene, synthesized bilayer graphene sheets have various orientation angles. Furthermore, I found that changing the flow rate of the gases improved crystallinity of graphene in the high degree reduction method. In addition, using a tungsten filament heated to around 2000 °C, instead of Cu catalysts and plasma treatment, growth temperature of graphene markedly decreased to 380 °C. I also revealed the mechanism of the restoration and reduction process of GO by in-situ conductivity measurement.

研究分野：材料科学

キーワード：グラフェン 酸化グラフェン プラズマ

### 1. 研究開始当初の背景

グラファイトシート1層からなる物質であるグラフェンは、非常に高い移動度を示すことや、化学的・機械的な安定性から次世代の半導体材料や電極材料としての応用が期待されている。しかし、1層のグラフェンにはバンドギャップがなく、デバイス応用への大きな障害となっていた。そのような状況の中で、2層グラフェンは積層方向に電圧をかけることでバンドギャップが生じることが報告され[1]、その解決策として期待されていた。これまで、剥離法と化学気相成長法(CVD法)が2層グラフェンの作製法として知られていた。剥離法は高結晶性の試料が作製可能であるが、大量合成には適さないため、基礎研究用の試料提供に限定された手法であった。一方でCVD法は大面積に2層グラフェンを得ることができるが、金属基板上以外では作製できないことや層数や配向の制御が容易ではないという課題があった。そのため、2層グラフェンを多様な基板の上に、厳密に層数を制御したまま、大量に簡便に作製する手法が望まれていた。

我々は酸化グラフェン(GO)を原料として単層の高結晶性グラフェンを作製する高次還元法という手法を開発してきた。GOはグラファイトを酸化処理して得られる物質であり、大量の官能基を有している。そのため、様々な溶液中に可溶であり、それらの溶液を用いて成膜することで、多様な基板上に簡便かつ大量に単層GOシートを得ることができる。しかし、そのGOを還元して得られる還元GO(rGO)はグラフェンに比べ、結晶性が著しく低く、結晶性の向上が大きな課題であった。そんな中、我々は銅触媒とメタン・水素プラズマを併用することで絶縁物上でもGOから結晶性の高いグラフェンを合成することに成功していた。

### 2. 研究の目的

以上のような現状を踏まえ、本研究では産業応用を視野に入れ、GOの高次還元法を利用した、様々な積層構造をもつ2層グラフェンの多様な基板上での大量合成法の確立を試みた。特に、デバイスへの応用のため、絶縁基板上に直接成長させる手法の確立を目標とした。さらに、その局所構造解析も目指した。

また、高次還元法で作製されたグラフェンの結晶性のさらなる向上を目指して、作製条件の検討も同時に行った。銅触媒を使用することで結晶性が向上するが、応用に際してのコスト面、プロセスの煩雑さ等を考慮に入れると銅触媒を使用しない手法の開発も望まれていた。そこで、本研究では銅触媒を用いない新しい還元手法の開発も目標とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高次還元法によって作製したグラフェンの結晶性の向上

これまでの手法ではメタンと水素のガス流

量費は35:35 sccmで一定であった。そこで結晶性向上のために、ガス流量比を変化させることで、それぞれのガスの役割を明らかにすると同時に結晶性の向上を目指した。

#### (2) 2層グラフェンの作製

様々な積層構造をもつ、2層グラフェンの作製は以下の手順で行った。

① 改良 Hummers 法により作製した GO メタノール溶液を用いて、GO を基板上に成膜。100  $\mu\text{m}$  を超える大きさの GO が大量に得られるのは本実験の特徴の一つである(図1)。これによって大面積の2層グラフェンの作製が可能となる。基板は、デバイス作製の際に一般的に用いられる  $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$  を用いた。成膜前にオゾンクリーニングにより清浄化した。

② 高次還元法では、最表面1層のみがグラフェン化する。そのため、まず1度目のプラズマ処理を行い、単層グラフェンを得た。

③ 次に再度 GO を基板上に成膜することで GO/graphene の積層構造を作製した。

④ 2度目のプラズマ処理を行う。この時、1度目のプラズマ処理によって銅触媒が不活性化していたため、銅もプラズマ処理前に再蒸着した。

⑤ 得られた2層グラフェンを Raman 分光法や走査電子顕微鏡(SEM)を用いて評価

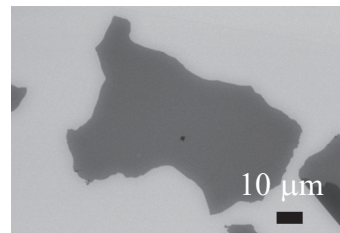


図1. GOのSEM像

#### (3) 銅触媒を用いない高次還元法の開発

銅触媒の代わりに、2,000°C付近の超高温のタングステンフィラメントを用いることでメタンを活性化し、高次還元を行う手法を試みた。この際、還元処理中に電気伝導度の変化を測定し続けることで、還元過程の解明も行った。

### 4. 研究成果

#### (1) メタン・水素の流量比によるグラフェンの結晶性の向上

ガス比をメタン:水素 35:15, 35:1, 1:35, 15:35でプラズマ処理を行った。35:1と1:35の条件で作製したグラフェンの Raman 分光の結果が図2である。グラフェンの Raman 分光で注目すべきは、D band ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), G band ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), 2D band ( $2700\text{ cm}^{-1}$ )の3つのピークである。GOから作製した単層グラフェンの場合には、ピークの強度比である  $I_D/I_G$  と  $I_{2D}/I_G$  が評価によく用いられる。前者は欠陥の数に相関があり、小さいほど結晶性が高いことを意味している。一方で後者はGOや一般的なrGOでは2Dピークを持たないことから、グラフェン化の指標として

用いることが可能である。

図2ではメタン比が多いと、 $I_D/I_G$ が小さく、結晶性の高いグラフェンが作製されていることがわかる。しかし、メタン比が高い場合は、 $1450\text{ cm}^{-1}$ 付近にアモルファス炭素由来のピークが見られた。このことはグラフェンの修復は進行しているが、同時に過剰な炭素がグラフェン上に析出してしまっていることを意味する。このような状態になってしまった場合、これ以上の結晶性の向上は困難である。一方で、1:35の水素が過多の条件では1時間のプラズマ処理後にD bandは著しく大きい、アモルファスの堆積は見られなかった。この状態は修復反応が徐々に進行していることを意味し、より長時間の処理によって結晶性向上の可能性があった。

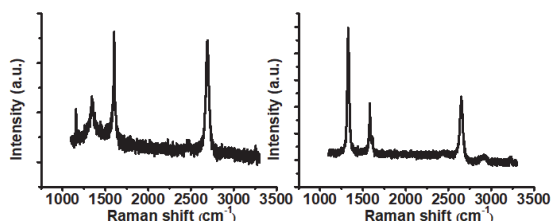


図2. 1時間プラズマ処理後のRaman スペクトル  
(左)  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  35:1 (右)  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  1:35

そのため、さらに処理時間を伸ばして実験を行った。すると、時間に比例して  $I_D/I_G$  は減少し、8~10時間処理後ではCVD法で作製されたグラフェンに匹敵する結晶性の高いグラフェンの作製に成功した(図3)。

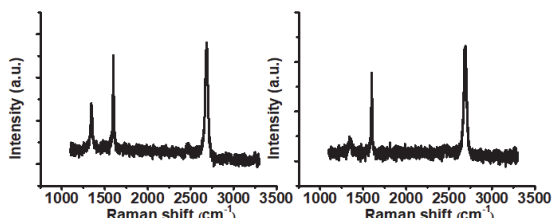


図3.  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  1:35 プラズマ処理後のRaman スペクトル  
(左) 3時間後 (右) 10時間後

8時間処理後のグラフェンは両極性を示し、移動度は電子・正孔ともに  $750\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  まで到達した。これは、これまでの高次還元法で作製されたグラフェンの1.5倍の値であり、ガス比の制御によって結晶性が向上していることがわかる。

## (2) 様々な積層構造を持った2層グラフェンの作製

実験は上述した手順で行った。

1層目のGOをグラフェン化した後に、再度GOを成膜したときのRamanスペクトルとSEM像が図4である。グラフェンとGOのスペクトルを足し合わせたようなスペクトルになっており、GO/grapheneの積層構

造ができていることがわかる。SEM像から2回目の成膜の際に、GOが $\text{SiO}_2$ 基板よりもグラフェン上に成膜されやすい傾向が見られ、多くの積層構造が確認できる。

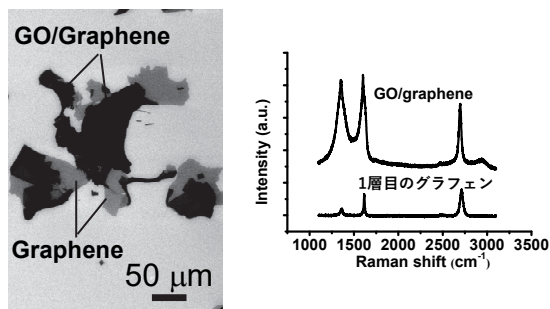


図4. 2度目のGO成膜後のSEM像(左)とRaman スペクトル(右)

これらの試料に対して再度プラズマ処理を行った。この時、1度目のプラズマ処理で銅が不活性化しており、銅の再蒸着を行う必要があることがわかった。

2度目のプラズマ処理を行った後のSEM像、Ramanスペクトルが図5である。図5右下のスペクトルとGO/grapheneのスペクトルを比べるとG bandが先鋭化し、アモルファス成分が減少した。すなわち、2層目のグラフェン化も進行しており、高次還元法を用いて2層グラフェンの作製に成功したといえる。これらの積層構造を明らかにするために、様々な場所でRamanスペクトルを取得した。すると、場所によって大きな差異があることがわかり(図5)、過去のCVD法で作製した文献等と比較すると、これらは積層構造を反映していることがわかった。つまり、作製した2層グラフェンはGO/grapheneの弱い相互作用のため、多様な積層構造を持っていると示唆される。

これらの結果から、GOを前駆体として利用することで、絶縁基板上に多様な積層構造をもつ2層グラフェン作製の大量合成が可能であることが示された。

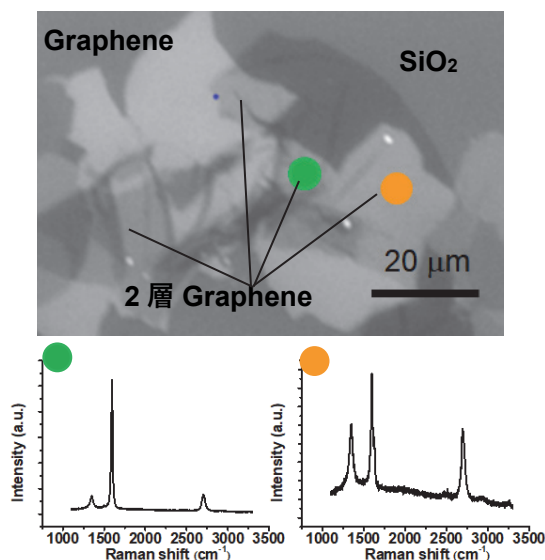


図5. 2回プラズマ処理後のSEM像と異なる場所での2層グラフェンのRamanスペクトル

局所構造解析については STM 観察用に絶縁膜のない Si(100)基板で高次還元後のグラフェンの観察を試みたが、処理中に堆積したアモルファス炭素の影響のためか、現在までのところ明瞭なグラフェンの STM 像は取得できていない状況である。今後は Si 基板でなく、より STM 観察に適した HOPG 等の基板を用いて、試みる予定である。

### (3)銅触媒を用いない高次還元法の開発

我々は銅触媒を必要としない、高次還元法の開発を目指すために、高次還元法の還元過程の解明を目指した。そのために、処理中に電気伝導度を測定できる装置を立ち上げた。まずは、メタンプラズマ中での電気伝導度の変化を測定しようとしたが、プラズマによって電極等が破壊され、測定することは困難であった。しかし、その際、基板加熱に使用していたタングステンフィラメントがメタンを分解し、プラズマおよび銅触媒がない場合でも、GO の還元・修復が進行することを見出した。この手法では、電極も破壊されず、処理中の電気伝導測定も可能となった。この手法を利用して、以下のことを見出した。

① フィラメントが高温であるほど、還元・修復の進行速度は早い。2000°C の場合は約 300 秒という、これまでの手法と比較すると非常に短時間でグラフェン化することが明らかになった。これは産業応用する際には大きな利点となる。

② 処理中の基板温度を 380°C まで低下させることに成功した。これまでは 550°C 以上が必要であったが、それを大きく低下させることができた。これにより、基板として耐熱ポリマー等の使用が可能になり、この手法の応用先が大きく広がる。

③ 高次還元における、還元・修復の過程を解明した。電気伝導度の変化から、GO はエッチングされる過程を経てから修復されるということ初めて見出した。

③ 伝導度の変化から、修復・還元の反応速度を求めることが可能となり、それによりこの反応の活性化エネルギーを見積もった。その値は 0.9 eV 程度と CVD 法の 2.7 eV 程度 [2] の値を比較すると著しく小さい。この原因は現状では不明であるが、GO の官能基や欠陥・歪みなどが関与していると考えている。これにより、上記のように低温での反応が進行したものと思われる。

以上のように、超高温のタングステンフィラメントを使用することによって、銅触媒不要の新たな高次還元法を開発した。この手法は移動度こそ 100 cm<sup>2</sup>/V·s までしか到達しないが、低温合成や短時間での反応が可能であることから、透明電極への応用など様々な場面で有用な手法である。

[1] Y. Zhang *et al.* *Nature* 459, 820 (2009)

[2] Terasawa *et al.* *Nature communications* 6, 6834 (2015)

### 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 3 件)

① S. Obata, M. Sato, K. Akada and K. Saiki. High degree reduction and restoration of graphene oxide on SiO<sub>2</sub> at low temperature via remote Cu-assisted plasma treatment. *Nanotechnology* 査読あり 29, 24, 245603 (2018) DOI:10.1088/1361-6528/aab73e

② 小幡 誠司, 佐藤 稔, 齊木 幸一朗 酸化グラフェン塗布膜の高次還元と高移動度化 (解説) *Journal of the Vacuum Society of Japan* 査読あり 60, 8, 300-306 (2017)

DOI:10.3131/jvsj2.60.300

③ 小幡 誠司 酸化グラフェンからの高結晶性グラフェン生成 (解説) *炭素* 査読あり 275, 171-181 (2016)

DOI:10.7209/tanso.2016.171

[学会発表] (計 18 件)

1. 六方晶窒化ホウ素上での高結晶性グラフェンナノリボン大量合成

小幡 誠司, 谷口 尚, 渡邊 賢司, 齊木 幸一朗

第 65 回応用物理学会春季学術講演会

早稲田大学 2018 年

2. In-situ 電気伝導度測定を用いた酸化グラフェン還元過程の解析III

篠原 拓也, 小幡 誠司, 齊木 幸一朗

第 65 回応用物理学会春季学術講演会

早稲田大学 2018 年

3. 電気泳動法による Nano Graphene Oxide の成膜II

森本 健太, 小幡 誠司, 齊木 幸一朗

第 65 回応用物理学会春季学術講演会

早稲田大学 2018 年

4. メタン雰囲気中での酸化グラフェン還元の低温化と還元過程の解析

篠原 拓也, 小幡 誠司, 齊木 幸一朗

第九回酸化グラフェンシンポジウム

秋葉原コンベンションセンター 2017 年

5. 電気泳動法による Nano Graphene Oxide の成膜

森本 健太, 小幡 誠司, 齊木 幸一朗

第九回酸化グラフェンシンポジウム

秋葉原コンベンションセンター 2017 年

6. High degree reduction and restoration of graphene oxide by Cu-assisted CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma treatment

Seiji Obata, Koichiro Saiki

Graphene week 2017 Athene 2017 年

7. 六方晶窒化ホウ素上での酸化グラフェンからのグラフェン直接成長

小幡 誠司, 谷口 尚, 渡邊 賢司, 齊木 幸一朗

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会

福岡国際会議場 2017 年

8. In-situ 電気伝導度測定を用いた酸化グラフェン還元過程の解析II  
篠原 拓也, 小幡 誠司, 斉木 幸一郎  
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会  
福岡国際会議場 2017 年

9. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> プラズマを用いた酸化グラフェンからの 2 層グラフェン生成  
小幡 誠司, 斉木 幸一郎  
第八回酸化グラフェンシンポジウム  
熊本大学 2017 年

10. 酸化グラフェンのプラズマ高次還元による 2 層グラフェン作製  
小幡 誠司, 斉木 幸一郎  
第 64 回応用物理学会春季学術講演会  
パシフィコ横浜 2017 年

11. In-situ 電気伝導度測定を用いた酸化グラフェン還元過程の解析  
篠原 拓也, 小幡 誠司, 斉木 幸一郎  
第 64 回応用物理学会春季学術講演会  
パシフィコ横浜 2017 年

12. 電気泳動法による Nano Graphene Oxide の成膜  
森本 健太, 小幡 誠司, 斉木 幸一郎  
第 64 回応用物理学会春季学術講演会  
パシフィコ横浜 2017 年

13. CH<sub>4</sub> プラズマを用いた酸化グラフェンからの高結晶性グラフェン生成～ガス比の影響と高品質化～ 小幡 誠司, 斉木 幸一郎  
第七回酸化グラフェンシンポジウム  
姫路商工会議所 2016 年

14. CH<sub>4</sub> プラズマを用いた酸化グラフェンからのグラフェン生成における反応ガス比の影響  
小幡 誠司, 斉木 幸一郎  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会  
朱鷺メッセ 2016 年

15. 銅触媒と CH<sub>4</sub> プラズマを用いた酸化グラフェンからのグラフェン生成  
小幡 誠司, 赤田 圭史, 斉木 幸一郎  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会  
東京工業大学 2016 年

16. 絶縁基板上でのメタンプラズマを用いた酸化グラフェンからのグラフェン生成II  
～金属触媒を用いた高品質化・低温合成～  
小幡 誠司, 佐藤 稔, 赤田 圭史, 斉木 幸一郎  
第五回酸化グラフェンシンポジウム  
岡山大学 2015 年

17. CH<sub>4</sub> プラズマ処理による酸化グラフェンからのグラフェン生成  
小幡 誠司, 佐藤 稔, 赤田 圭史, 斉木 幸一郎  
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会  
名古屋国際会議場 2015 年

18. 絶縁基板上でのメタンプラズマを用いた酸化グラフェンからのグラフェン生成  
小幡 誠司, 佐藤 稔, 赤田 圭史, 斉木 幸一郎  
第四回酸化グラフェンシンポジウム  
熊本大学 2015 年

〔図書〕(計 1 件)  
小幡 誠司, 斉木 幸一郎 酸化グラフェンの機能と応用 シームシー出版  
松本泰道 監修  
第 2 章 4, 5, 6 節担当 (2016)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
小幡 誠司 (OBATA Seiji)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
特任助教  
研究者番号：90616244

(2)研究分担者  
なし  
(3)連携研究者  
なし  
(4)研究協力者  
なし