

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04881

研究課題名(和文) 端構造を制御したナノグラフェンの成長と局所構造解析

研究課題名(英文) Growth of Nano graphene with controlling the edge structure

研究代表者

小幡 誠司 (Obata, Seiji)

岡山大学・異分野融合先端研究コア・特任准教授

研究者番号：90616244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：今回の研究では、六方晶窒化ホウ素(h-BN)上でのナノグラフェンの大量合成法の確立とそれを利用した原子レベルでの端構造の解析を目指した。大量合成には酸化グラフェン(GO)を出発物質として選択した。結果として、h-BNが酸化グラフェンのグラフェン化に対して触媒性をもつこと、金属触媒不要で低温で高結晶性グラフェンが得られることを明らかにした。さらに、産業化を目指し、安価な粉末h-BNを用いた手法の開発も行った。今後、他の層状物質にも応用可能な氷を利用した新しい転写法の開発に成功し、大量合成に成功した。しかし、明瞭な端構造を原子レベルでの解析するには至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、今後シリコンに代わる新たな半導体デバイスとして注目されている、グラフェン/h-BNの大量合成法の確立に成功した。粉末h-BNを利用した、安価な手法の確立も行い、今後の産業化に貢献できると考えている。また、近年盛んに研究が進められている各種層状物質への応用が可能な、クリーンで簡便な転写手法の開発にも成功した。この手法は水だけを利用するものであり、環境負荷の点からも、省エネルギーの点からも期待できる手法である。

研究成果の概要(英文)：I aimed to development of a new method to synthesize nano-graphene on hexagonal boron nitride(h-BN) to observe the intrinsic edge structure of graphene. First, I succeeded in obtaining graphene/h-BN structure in high through-put at lower temperature than the conventional methods. Furthermore, I found that h-BN has some catalytic properties to change graphene oxide into graphene with high crystallinity. Then, I fabricated graphene/h-BN structures using commercial h-BN powder considering the industrial applications. Through this process, I developed a new method to transfer layered materials into any substrate without using any polymer that causes contamination. This method uses ice, which is a clean and facile method. While attempts to visualize the graphene edge structures using this method yielded some carbonaceous structures, clear imaging remains a challenge. This study provides a promising pathway for future research aimed at elucidating the intrinsic edge structure of graphene.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 酸化グラフェン 六方晶窒化ホウ素

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンの端構造は物性に大きな影響を与えることが以前から計算科学などにより知られていたが、端構造の原子レベルでの構造解析や、種々の端構造の作り分けなどは困難であった。特に、intrinsic な端構造を観察するためには、一般的にグラフェンの作製法として知られている金属基板を用いた化学気相成長法(CVD)では、グラフェン端と金属表面の相互作用が強いため、端構造そのものの研究は困難である。本質的な端構造の研究のためにはグラフェンとの相互作用の少ない、六方晶窒化ホウ素(h-BN)などの表面上に作製したグラフェンの観察が求められる。そこで、本研究では、申請者が有する各種基板上に酸化グラフェン(GO)からグラフェンを作製する技術を利用し、端構造解析に適したナノグラフェンの大量合成法の確立とそれらを利用した端構造の解析を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、グラフェン端構造の観察のために、種々の基板上にナノグラフェンを合成する手法を開発すること、および作製したナノグラフェンを利用した端構造の観察、その物性への影響の解明である。特に、作製条件による端構造の違いや端構造の制御されたグラフェンの作製と物性測定を組み合わせ、端構造の物性への実験的な解明を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 多様な基板上でのグラフェン大量生成手法の開発

本研究ではまず、ナノグラフェンの多様な基板上への大量合成法の確立を行った。特に、表面にダンダリングボンド(未結合手)が存在せず、端構造への影響の少ない二次元物質(六方晶窒化ホウ素:h-BN など)を用いた手法に注力した。これまで、様々なグラフェンを作製する手法が提案・研究されていたが、今回は、大量合成を視野に入れ、GOを使用した手法を開発した。GOは官能基を多く持ったグラフェン前駆体であり(図1)、還元によりグラフェンの大量合成が可能である。しかし、還元グラフェンは他の手法で作製されたグラフェンと比較すると、欠陥や乱れた構造が多く、還元手法には改善が必要であった。申請者は、メタンと水素を用いたプラズマ処理により、GOから高結晶性のグラフェンを作製する手法の開発に成功していた[1]。本実験でもこの手法を改良して、h-BN上でGOからのナノグラフェン作製を試みた。また、プラズマ処理によるグラフェン化では、単層GOしかグラフェン化できないことがわかっていた[1]。そのため、h-BN上における高被覆率でのGO単層膜形成手法の開発も同時に行った。

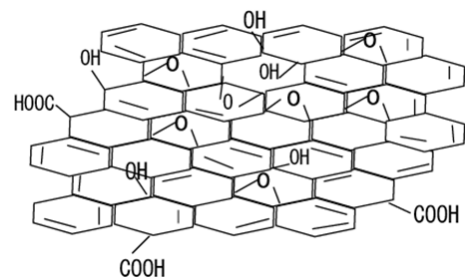


図1 酸化グラフェンの構造

[1] S.Obata et al. *Nanotechnology* **29** 245603 (2018)

#### (2) 粉末 h-BN を用いた平坦な薄層 h-BN の大量生成手法の開発

実験の初期には物質・材料研究機構(NIMS)から提供された高品質の単結晶 h-BN を用いていたが、工業化や大量合成の観点から安価で入手が容易な粉末 h-BN を用いた端構造観察のためのグラフェン/h-BN 構造の作製を行った。絶縁物である h-BN は以下の二つの理由から数十 nm 以下の平坦な薄膜であることが要請される。一つは走査トンネル顕微鏡(STM)や透過型電子顕微鏡(TEM)による局所構造解析のためである。STM測定を考えた場合は絶縁物である h-BN 膜は可能な限り薄い必要がある。また、TEM観察においても試料の厚みは nm スケールであることが求められる。二つ目はデバイス応用のためである。グラフェン/h-BN の積層構造は非常に高移動度であることから、半導体デバイスやその他デバイスへの応用が期待されている物質である。電界効果トランジスタ(FET)などへの応用を考えた場合は絶縁層である h-BN は数十 nm 以下であることが望ましい。そのため、本実験では、粉末 h-BN を用いて大量に平坦かつ薄層の h-BN を生成することを目指した。さらに、本研究では作製した薄層 h-BN 上への単層 GO の高被覆率での成膜も行った。粉末 h-BN を薄層にするために種々の手法を試みたが、本稿では、最も成功した手法について述べる。以下の手法で行った。途中段階における詳細な結果については、次の研究成果の項で説明する。

- ① 粉末 h-BN は一般的な溶媒には不溶であり、水などの表面に自発的に薄膜を形成する。
- ② 形成した膜を粘着テープ上に転写。
- ③ 一般的なグラフェンの剥離法と同様に、粘着テープによる剥離を繰り返し行う。
- ④ GO をテープ上の剥離 h-BN に成膜
- ⑤ 超音波処理により、厚膜部分の GO を除去
- ⑥ 氷を利用した新規転写法により、GO 成膜面を上面にした状態で任意の基板へ転写
- ⑦ 作製した試料に対して化学気相成長法(CVD)を用いてグラフェン化
- ⑧ TEM と Raman 分光法を用いた試料の構造解析

#### 4. 研究成果

最初に単結晶 h-BN 上での GO のグラフェン化について述べる。

図 2 は単層 GO が非常に高い被覆率で成膜された h-BN の走査電子顕微鏡(SEM)像である。以下にこの試料の作製法を述べる。まず、単結晶 h-BN を剥離法により SiO<sub>2</sub> 基板に成膜した後に、GO 厚膜をスピコート法により成膜した。その段階で GO と h-BN の相互作用により、h-BN 上のみ GO が成膜された。現在のところ、その相互作用の由来について詳細はわかっていない。選択的に GO を成膜できるということは今後、微細パターンニングなどへの展開が可能であり、これ自体興味深い発見である。さらに、その後、弱い超音波処理を施すことにより、単層 GO のみが h-BN 上に残ることも見いだした。グラフェンの層数は物性に大きな影響を与えることが知られていること、本研究で使用するプラズマ処理による還元手法では単層しか還元できないことを考えると、非常に有効な手法であるといえる。次に、この試料に対して、プラズマ還元を行うことでグラフェン/h-BN の大量作製を行った。図 3 は作製されたグラフェンの代表的な Raman スペクトルである。この際、SiO<sub>2</sub> 上よりも h-BN 上の方が低温で高結晶性のグラフェンを生成できることを明らかにした。また、同じ h-BN 上の GO シート間で結晶性が大きく異なることもわかった。以上の実験結果から、h-BN が GO の修復に対して何らかの触媒性を有していること、それが GO と h-BN の積層角度依存性を持っていることを初めて見いだした。一般的な CVD では 1000°C 近い高温と金属触媒が必要であり、GO から高結晶性のグラフェンを得るにはさらなる高温が必要である。しかし、本手法では 500°C 程度の温度で、触媒不要かつ直接絶縁膜上にグラフェンを合成することが可能である。半導体の特性を示す一つの指標である、移動度も一般的な還元 GO と比べると 100 倍以上高い値を示した。以上のことから、グラフェンの大量合成法として、非常に有望な手法を開発したといえる。その他、高温のタングステン線を利用した低温での GO 修復法の開発や、ナノ GO を選択的に成膜する手法の開発にも成功した。

以上の様に単結晶 h-BN を用いた GO からのグラフェン作製には成功したが、前項で述べたように、大量生産、工業的応用を視野に入れ、粉末 h-BN の平坦・薄層化も行った。さらに、それを利用したナノグラフェンの合成と TEM による観察を試みた。手順は前項で説明した通りであり、本項ではその結果について説明する。前述したように、h-BN は疎水性であり、水などの溶媒には不溶であり、溶かそうとすると表面に自立的に薄膜を形成する(図 4)。水の表面を h-BN の白い膜が覆っていることがわかる。この膜を粘着テープに貼り付けた後に、通常の剥離法と同様に薄層 h-BN をテープ上に大量に生成した。この手法によって、重なりのない h-BN を高被覆率でテープ

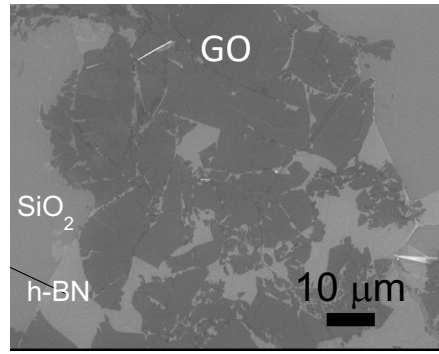


図 2 単層 GO の h-BN 上への高被覆率成膜  
1 番濃い色の部分が GO  
h-BN 表面がほとんど GO で覆われている

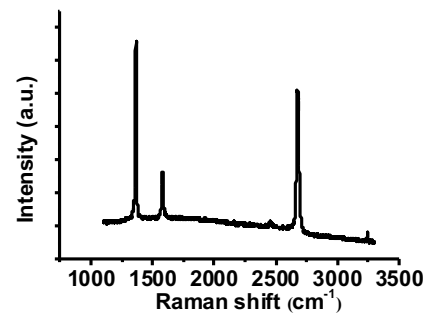


図 3 プラズマ処理後のグラフェンの Raman スペクトル  
欠陥に由来する D band はほぼ見られない。1350 cm<sup>-1</sup> のピークは h-BN 由来



図 4 水の上に自立的に薄膜を形成する h-BN

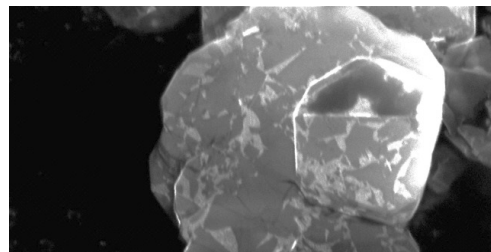
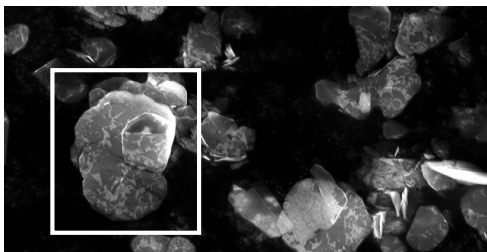


図 5 粉末 h-BN から作製した、単層 GO に高被覆率で覆われた平坦 h-BN 薄膜 SEM 像 (左)複数の h-BN 粒子 (右)白い四角で囲まれた粒子の拡大図、ほぼ一面が GO で被覆

上に得ることができる。原子間力顕微鏡による平坦性・厚みの測定から、300-400 nm の厚みの平坦な h-BN 薄膜の生成に成功したことを確認した。その後、GO の厚膜をドロップキャスト法により成膜、水中で超音波処理を行うことで、単層 GO の被覆率の高い h-BN 薄膜を粉末から作製することに成功した。図 5 はその SEM 像である。この手法では粘着テープ上に h-BN を固定したまま超音波処理することで、h-BN が処理の間に h-BN 自体が水中へ流出してしまうことを防ぐことができる。粉末 h-BN は SiO<sub>2</sub> 上などの通常の基板では密着性が低く、超音波処理に耐えられない。この手法により、安価に大量に GO/h-BN 構造を作製することには成功した。しかし、GO をグラフェン化するには、h-BN の触媒性を利用したとしても、最低でも 500°C は必要である。粘着テープはこの温度では耐えられないため、耐熱性のある基板上へ転写する必要がある。今回は、デバイスへの応用も考え SiO<sub>2</sub> を転写先の基板として選択した。ここで、本実験でテープ上に作製した GO/h-BN 構造は、通常のように転写すると、GO 面が基板と接触してしまう(図 6)。プラズマ処理や CVD 法による GO のグラフェン化では、最表面の GO のみが反応しグラフェン化する。そのため、通常の転写法に代わる手法が必要であった。さらに、成膜した GO 表面を通常の転写法で使用するポリマー等で汚染することも避ける必要があった。そこで、氷を利用した新規プロセスを考案し、転写を行った(図 7)。この手法は、固体である氷表面を利用して、転写、その後、h-BN が融解した水の界面にそのまま浮遊するという特性を利用している。GO/h-BN を TEM のグリッドや基板で密着させて回収することで反転させて転写することが可能である。すなわち、今回の系では GO 面が上を向いた状態で転写することができる。この新しい転写法は今回の系だけでなく、疎水性の二次元物質の反転に幅広く利用できる手法であり、一般性は高い。さらに、通常のポリマーを利用する手法と異なり、残渣による汚染も少なくできる優れた手法である。

作製した GO/h-BN 膜を TEM 観察用のグリッド上に回収し、観察を行った。図 8 はその STEM 像である。電子線が透過していることから、非常に薄い h-BN 薄膜の生成に成功していることが確認できる。さらに、GO と見られる小さなシートが h-BN 上に被覆率は高くないものの存在し、氷を使った新規手法による転写に成功していることがわかる。

次に、グリッドへのダメージを考慮し、プラズマ処理ではなく、通常の CVD 法を用いてグラフェン化を試みた。Ar 60 sccm、メタン 5 sccm、水素 5 sccm を流しながら、900°C で 60 分処理を行った。通常の CVD ではメタン導入前に水素のみを流入し、Cu 基板などを清浄化する。しかし、今回は事前に成膜してある GO がその過程で消失してしまうことが予想されたため、900°C に達したところで、同時に水素とメタンを導入した。その後、TEM 観察と Raman 分光法により構造解析を行った。図 9 は TEM 像とエネルギー分散型 X 線分光(EDS)による元素分析の結果である。EDS と Raman スペクトルにより、この構造が h-BN シートであることがわかった。表面には炭素構造に由来すると考えられる微細構造がおぼろげに確認できるが、端構造を含めた原子レベルの解析は困難であった。また、Raman 分光の結果から作製された生成物は高結晶性のグラフェンよりもアモルファス炭素や GO の構造に近いことがわかった。

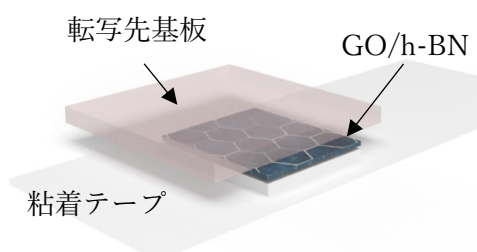


図 6 転写の模式図、通常の転写法では GO 面が基板と接触してしまう

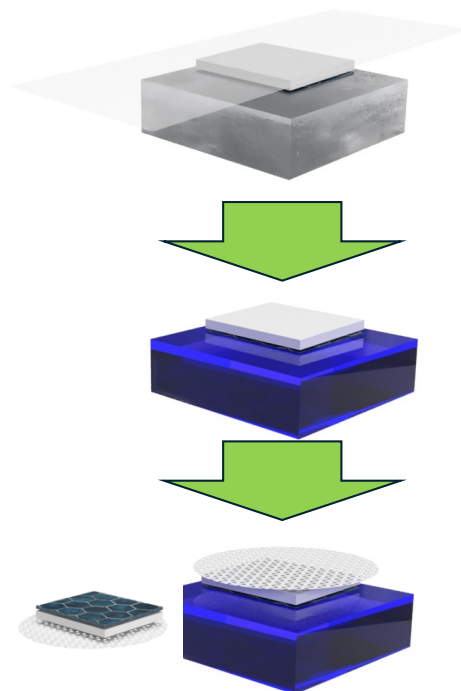


図 7 氷を用いた転写法の概略図  
(上)氷の段階で粘着テープから氷へシートを転写 (中)氷が融解して、水上にシートが浮遊  
(下)TEM のグリッドなどで回収することで、GO 側を上面に転写可能

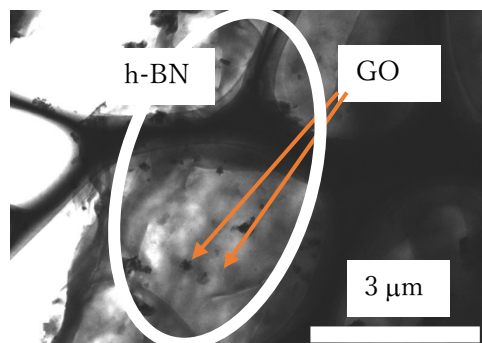
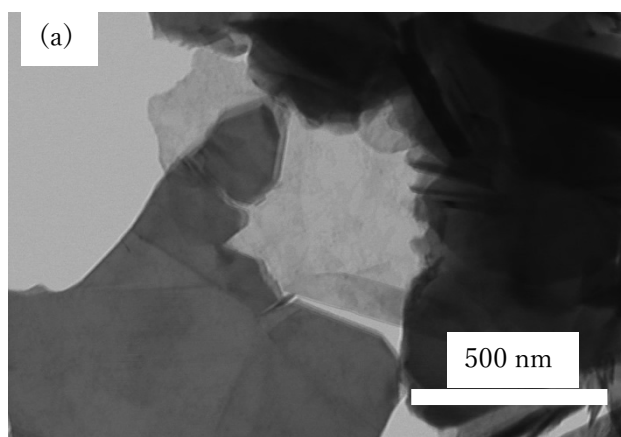


図 8 氷による転写法を用いてグリッド上に転写した GO/h-BN の TEM 像  
電子線が透過していることから h-BN は十分に薄膜化していることがわかる。また GO と思われる薄片も確認できる

本研究では、当初の最大目標であった端構造の原子レベルでの解析は達成できなかったが、h-BN の触媒性の発見や、単層 GO の高被覆率成膜、氷を用いた新しい反転を伴う転写法の確立など一定の成果を得ることができた。今後は、今回の手法を用いて作製した試料の原子レベルでの構造解析を行い、グラフェンの端構造の解明へ進んでいきたい。



(b)

元素	Atomic %
ホウ素	57.6
炭素	9.3
窒素	33.1

(c)

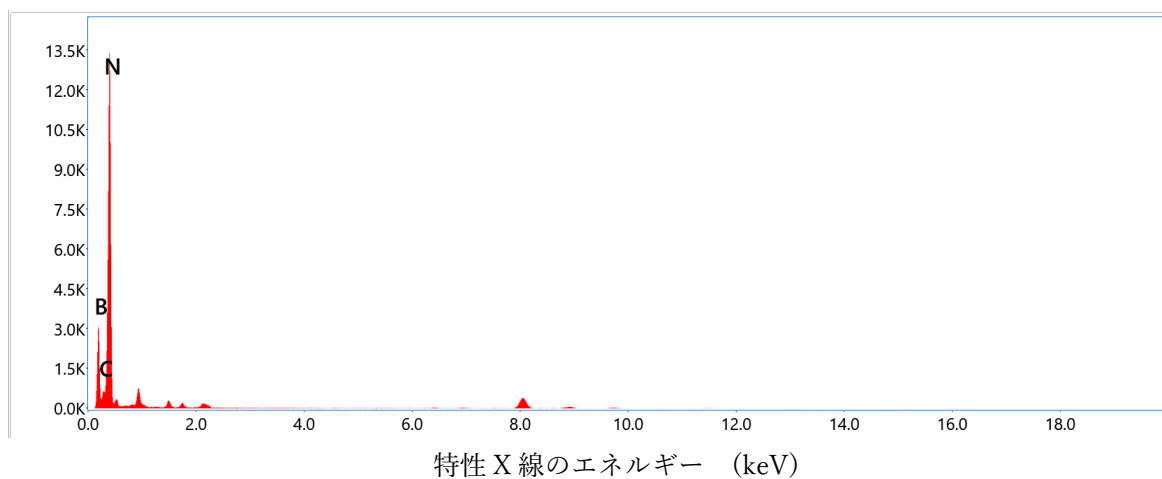


図9 (a) CVD 処理した後の試料の STEM 像。中心の非常に薄い部分に対しては、表面上に GO もしくは生成した炭素化合物由来と思われる、微細構造が確認できる。  
(b)EDS により求めた元素比 (c)EDS スペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 YK Cheng, B.D.L. Campeon, S Obata, Y Nishina	4. 巻 10
2. 論文標題 Synergic effect of graphene oxide and boron nitride on the mechanical properties of polyimide composite films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 2329-2345
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2na00078d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Akada Keishi, Obata Seiji, Saiki Koichiro	4. 巻 4
2. 論文標題 Work Function Lowering of Graphite by Sequential Surface Modifications: Nitrogen and Hydrogen Plasma Treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 16531 ~ 16535
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.9b02208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Taniguchi Takaaki, Li Shisheng, Nurdiwijayanto Leanddas, Kobayashi Yu, Saito Tetsuki, Miyata Yasumitsu, Obata Seiji, Saiki Koichiro, Yokoi Hiroyuki, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Tsukagoshi Kazuhito, Ebina Yasuo, Sasaki Takayoshi, Osada Minoru	4. 巻 13
2. 論文標題 Tunable Chemical Coupling in Two-Dimensional van der Waals Electrostatic Heterostructures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11214 ~ 11223
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.9b04256	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 S. Obata, M. Sato, K. Akada and K. Saiki	4. 巻 29
2. 論文標題 High Degree Reduction and Restoration of Graphene Oxide on SiO <sub>2</sub> at low temperature via remote Cu-assisted Plasma Treatment	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 -
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 -

1. 著者名 S. Obata, and K. Saiki	4. 巻 8
2. 論文標題 Growth Temperature Dependence of Nitrogen Doped Graphene Structure on Pt (111) and Analysis of Its Reactivity with Oxygen	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 34309-34313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA06962J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Obata, and K. Saiki	4. 巻 58
2. 論文標題 The effect of growth condition on graphene growth via Cu-assisted plasma reduction and restoration of graphene oxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 -
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 -

1. 著者名 T. Shinohara, S. Obata, and K. Saiki	4. 巻 7
2. 論文標題 Analysis of the low-temperature restoration process of graphene oxide based on in-situ conductivity measurement	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 2583-2588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TC06577B	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 -

1. 著者名 T. Taira, T. Shinohara, S. Obata, and K. Saiki	4. 巻 56
2. 論文標題 Real-time observation on hot-filament-assisted CVD growth of graphene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 S11B24
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 -

1. 著者名 T. Terasawa, T. Taira, S. Yasuda, S. Obata, K. Saiki, and H. Asaoka	4. 巻 58
2. 論文標題 Effect of hydrogen on chemical vapor deposition growth of graphene on Au substrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SI1B17
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 -

1. 著者名 K. Morimoto, S. Obata, K. Saiki	4. 巻 48
2. 論文標題 Size Separation of Graphene Oxide using Alternating Current Electric Field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 630-633
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8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 小幡 誠司、仁科 勇太
2. 発表標題 六方晶窒化ホウ素粉末を用いた薄膜形成と酸化グラフェンとの複合膜形成
3. 学会等名 第71回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 小幡誠司、仁科勇太
2. 発表標題 酸化グラフェン/六方晶窒化ホウ素積層構造の大量合成法の確立
3. 学会等名 酸化グラフェン研究会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 小幡 誠司, 仁科 勇太
2. 発表標題 電界による酸化グラフェンナノリボンの集積化とその高結晶化
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今村 岳, 南 皓輔, 柴 弘太, 小幡誠司, 吉川 元起, 斉木幸一朗
2. 発表標題 酸化グラフェンを感応膜とした膜型表面応力センサ (MSS) のガス応答特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SeijiObata, Kazuhito Tsukagoshi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yuta Nishina, Koichiro Saiki
2. 発表標題 Selective deposition of monolayer graphene oxide (GO) on hexagonal boron nitride (h-BN) and restoration of GO using catalytic properties of h-BN
3. 学会等名 Recent progress in graphene and 2D materials research 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小幡 誠司, 篠原 拓也, 斉木 幸一朗
2. 発表標題 ホットフィラメントを利用した、酸化グラフェン還元・修復の低温化と その活性化エネルギーの導出
3. 学会等名 第九回酸化グラフェン研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小幡 誠司、谷口 尚、渡邊 賢司、齊木幸一朗
2. 発表標題 酸化グラフェン修復過程における六方晶窒化ホウ素の触媒作用
3. 学会等名 第十回酸化グラフェン研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小幡 誠司、渡邊 賢司、谷口 尚、齊木幸一朗
2. 発表標題 酸化グラフェン修復過程における六方晶窒化ホウ素の触媒作用
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------