

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 6 月 13 日現在

機関番号：92704

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651125

研究課題名（和文）電気化学によるグラフェンエッジの評価と制御

研究課題名（英文）Characterization and Manipulation of Graphene Edge by Electrochemistry

研究代表者

古川 一暁 (FURUKAWA KAZUAKI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 主任研究員

研究者番号：40393748

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、グラフェンの π 表面とエッジとが関与する電気化学応答を明確に区別して評価することを目標とした。これを達成するための手段として、 π 表面の面積とエッジ長の比が異なる複数の微細加工グラフェン電極を設計・作製した。これらのグラフェン微細加工電極の一部から、電極構造の低次元構造に由来すると考えられる電気化学応答を観測した。並行して、酸化グラフェン還元体で修飾したくし形電極を作製した。酸化還元種による電極反応の差異を確認し、ストレスマーカーであるコルチゾール検出に応用できることを実証した。

研究成果の概要（英文）：

We aimed at distinguishing the responses from graphene basal plane and graphene edge when the graphene is used as an electrochemical electrode. Our idea is to use the interdigitated graphene electrodes with the same basal plane area but different edge lengths. We have designed such electrodes and developed the fabrication processes. We have observed the electrochemical signals assignable to the low dimensional structures from some of the electrodes. In parallel, we fabricated the interdigitated electrodes whose surface are fully covered by reduced graphene oxide. We have confirmed the difference in electrochemical responses depending on the redox species from the electrodes. The electrodes have been applied to the detection of cortisol, a stress marker.

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：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：グラフェン、電気化学、ナノ表面・界面

1. 研究開始当初の背景

グラフェンはその 2 次元構造に起因する特異な電子物性が明らかにされて以来 [K. S. Novoselov et al., *Science* 306, 666 (2004)], 世界的に研究が加速している材料である。グラフェンが高い移動度を有することは、Beyond

CMOS のエレクトロニクス材料としての可能性を示唆する。論理デバイス応用のためにはグラフェンの半導体化が必須である。そのひとつの方法として、グラフェンエッジの制御が挙げられる。デバイスの微細化が進展すると、エッジのトポロジカルあるいは化学結合状態がグラフェン電子状態におよぼす影

響はより大きくなる。このような背景の下、グラフェン電子状態へのエッジの関与を評価し、エッジを積極的に利用してグラフェンの電子状態を制御する技術を開拓することは急務である。

一方、グラフェンは真に単純化された炭素電極という見方ができる。炭素電極は印可能な電位領域（電位窓）が金に比べて広いため、電気化学における作用電極として多く用いられてきた。電気化学は電極表面での酸化還元反応に関して高い検出感度を有するが、炭素電極の表面構造の複雑さから、電極表面で生じる酸化還元反応の微視的な機構は未解決の問題である。エッジ選択的な化学修飾による機能化は、炭素電極に識別可能分子の選択性を付与する等、電気化学センサ応用における重要な技術である。

本研究の提案に至った背景には、層数制御されたグラフェンを用いて「構造を制御した炭素電極」を構成すれば、 π 表面とエッジとが関与する効果を電気化学測定によって明確に区別して評価できると考えたためである。そしてエッジのみを化学反応活性とする電気化学反応条件を見出すことで、エッジ選択的な化学修飾やエッチングの新規手法として応用できると考えたためである。

研究開始当初に知られていたいくつかの報告から、本研究の実現可能性をポジティブに考えることができた。一例として、電気化学検出効率が高い炭素電極表面では、 sp^3 結合が sp^2 結合より大きな比率で含まれていることが XPS 測定で明らかにされていた [O. Niwa et al., *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7144 (2006)]。二重結合の切断は π 表面よりもエッジに優先的に生じるため、エッジがより大きく酸化還元反応へ寄与していると考えられる。真空プロセスを用いた別の例では、グラフェンナノリボンのエッジをアミノ基-NH₂ で修飾した報告がされていた [X. Wang et al., *Science* 324, 768 (2010)]。すなわち有機化学では一般的な置換基により、エッジ終端が可能であることを意味する。

われわれはグラフェンエッジの制御という課題に対し、構造制御されたグラフェン炭素電極の電気化学応答を調べることによってアプローチする手法をとった。アイデアはシンプルであるが、電極作製には大面積で均一なグラフェンが必要であり、高い水準のグラフェン成長技術が必要であった。研究分担者の日比野らは、これまで SiC の熱分解によりエピタキシャル成長したグラフェンの構造を評価してきた [H. Hibino et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 374005 (2010)]。さらにこれを微細加工したデバイスを作製し、半整数量子効果の測定の成功等の成果を得てきた [S. Tanabe et al., *Appl. Phys. Exp.* 075102 (2010)]。したがって申請者らは、研究開始当初から、

本研究の遂行に必須であるウエハスケールで層数が制御されたグラフェン作製およびその微細加工技術を有するという優位性を持っていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、グラフェンエッジ評価・制御に関する新規手法を開発し、電子状態がデザインされたグラフェン構造体を自在に作製する技術を獲得することである。この目的達成に向けて、本提案では、とくに電気化学によってグラフェン π 表面とエッジとの差異を明確に区別して評価し、この知見をグラフェンエッジの化学修飾およびエッチングといった制御技術へ発展させるという目標を立てた。

本研究の目標達成のベストシナリオは、(1) グラフェンのエッジのみが関与する電気化学反応を抽出し、(2) エッジの化学結合状態を電気化学的に不安定化する条件を見出し、(3) エッジの化学修飾およびエッチング手法に展開することである。

3. 研究の方法

本提案では、グラフェンを微細加工した電気化学電極を用意しなければならない。これを実現するためには、大面積で均一なグラフェンが必須である。われわれは微細加工電極を作製する出発物質として、SiC 上エピタキシャルグラフェンを採用した。SiC 上エピタキシャルグラフェンは、SiC を Ar 雰囲気や真空下で加熱することにより成長でき、大面積、例えば 10 mm 角の SiC 基板上、に均一性高く、かつ層数を制御して、グラフェンを作製することが可能である。

グラフェンの π 表面とエッジの特性の違いを明確に区別するために、微細加工グラフェン電極の電気化学応答を測定する方法を採用した。具体的には、グラフェンの平面電極、および π 表面に対するエッジ長の割合が高い電極（エッジ rich 電極）を作製し、これらの電極を用いた酸化還元反応測定の差異によって、 π 表面とエッジの特性の違いを評価する方法である。

申請者の研究グループには、得られた試料のラマン分光や電気測定を行なう装置類が完備しており、必要に応じてこれらの評価方法を併用して研究の深化を計ることも計画した。

4. 研究成果

4-1. 電極の作製

10 mm 角の SiC 基板上に 1 層グラフェンをエピタキシャル成長した。この基板を用いて、

グラフェンの π 表面積が一定 (0.5 mm^2) で、エッジ長がそれぞれ 2, 4, 10, 20, 50, 100 mm のグラフェンエッジ rich 電極を作製した。同様の構造で π 表面を完全にレジストで被覆しエッジのみが露出した電極を設計し、その作製法を確立した。さらに、一対の電極がかみ合った構造のくし形電極の設計・作製にも取り組み、こちらも順調に作製することに成功した。

作製した電極を用いて 4-2. で述べる電気化学計測を行った結果、微細加工電極作製プロセスにおけるグラフェン表面の汚染を防ぐことが重要であることが、課題として認識された。これを受けて、電極作製プロセスにおける汚染の状況を主に原子間力顕微鏡観察によって評価した。SiC 上エピタキシャルグラフェンを用いて、従来法であるリフトオフ法により作製したマイクロ電極では、グラフェン上にフォトレジストが残存することが確認された。グラフェンを壊さず残存レジストを除去するためにはピラニア洗浄が最適であると判断したが、ピラニア洗浄後にはしばしばグラフェンの一部が剥離することが明らかになった。

研究期間途中からは、グラフェンの電極作製プロセスの最適化実験を効率的に行うために、酸化膜つき Si ウェハ基板に転写した CVD グラフェン (市販品) を購入し、これを用いてプロセス検討を行った。これは、SiC 上エピタキシャルグラフェンの成長に要する時間と労力を軽減するためである。SiC 上エピタキシャルグラフェンと異なり、市販品には試料間のグラフェンの質のばらつきがあるという課題が新たに認識された。CVD グラフェンから作製した電極の評価結果にはばらつきが大きく、安定的な電極作製は困難であった。

4-2. 電気化学計測

はじめにサイクリックボルタモグラム (CV) の測定により、SiC 上エピタキシャルグラフェンの電気化学応答を、市販されている種々の炭素電極 (グラッシーカーボン、HOPG、Basal Plane rich および Edge rich 熱分解黒鉛) と比較した。

酸化還元種として Ferrocene trimethyl ammonium bromide (FeTAB) を用いた場合、すべての炭素電極は同様の CV 曲線を示した。このことは SiC 上エピタキシャルグラフェンが十分な導電性、高い化学的安定性を有することを意味し、通常電気化学測定条件下で作用電極として用いることが可能であることがわかった。電位窓は HOPG と同様であることを確認した。ただし、1.2V 程度の電位をかけた後の SiC 上グラフェンは、一部にグラフェンの破損があることが、ラマンスペクトルのマッピング測定から明らかになった。

これらの炭素電極の比較は、酸化還元種に依存して変化した。例えば、 π 表面との相互作用が強い酸化還元種と認識されている $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ を用いた際の電気化学応答は、すべての炭素電極で同様であったが、エッジに敏感な酸化還元種と認識されている $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ に対する SiC 上グラフェンの電気化学応答は、HOPG や Basal Plane rich 熱分解黒鉛と一致し、グラッシーカーボンや Edge rich 熱分解黒鉛とは異なった。このことから、SiC 上グラフェンの電気化学応答は Basal Plane からのものであることがわかった。

次に作製したエッジ rich 電極を用いて、電気化学応答を測定した。測定は1つの SiC 基板上にエッジ長の異なる複数のエッジ rich 電極を設けた試料を用いるなど、電極構造以外の実験条件の統一に配慮した。CV 曲線には、上述の SiC 上グラフェンそのものを用いた応答とは異なる形状の波形が得られた。これは電極構造の低次元性に由来すると考えられた。具体的には、得られる CV 曲線が2つのパターンに分類できた。ひとつは比較的可逆な構造を有する CV 曲線、もう一つは不可逆な構造を有する CV 曲線である。また、酸化還元種に対する依存性も確認された。

2 パターンの CV 曲線の出現には、電極構造に対する規則性が見られず、微細加工電極の作製工程に大きく依存していると考えられた。その理由は、プロセスにはグラフェン π 表面にレジストを塗布・剥離する工程が含まれるため、これが原因となる π 表面の汚染が避けられないためである。実際、作製した電極表面を原子間力顕微鏡等で観察すると、汚染物質の残差が確認された。これを作製プロセスにフィードバックし、電極作製プロセス最適化の努力を行っている。結果、グラフェンの π 表面とエッジとが関与する電気化学応答を“明確に”区別するという意味では、実験の再現性に不十分な点が残った。本研究で得た知見を基礎として、さらに検討を続けることにより、電気化学応答から π 表面とエッジとを明確に区別することは可能であると考えている。

4-3. 酸化グラフェン還元体電極を用いた電気化学計測

グラフェンを用いた電極作製に解決すべき課題が多数見つかったため、視点を変えて、酸化グラフェン還元体で構成された電気化学測定用電極の作製・評価を並行して開始した。酸化グラフェン還元体は、その構造はグラフェンそのものとは異なるが、その電気化学応答を観察することは本研究課題の進展に必要な情報であると判断した。

酸化グラフェンは既知の方法で化学合成した。電極幅 $10 \mu\text{m}$ 、電極間ギャップ $5 \mu\text{m}$ 、長さ 2 mm の一対の Au くし形電極表面を、

酸化グラフェン還元体で完全に覆った電極を作製した。一対のくし形電極間が酸化グラフェン還元体により通電してしまう問題点を解決するために、新たな作製プロセスを考案した。

作製したくし形電極は、作用電極として機能することを確認した。また、測定対象の酸化還元種に依存して、異なる電気化学応答を示した。これは被覆した酸化グラフェン還元体と測定対象となる酸化還元種との相互作用の違いによると結論された。さらに、この電極を用いることで、競合 ELISA 法を用いた電気化学免疫測定法により、ストレスマーカーであるコルチゾールを $7.0 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\mu\text{M}/\text{cm}^2$ の感度でモニターできることを実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Yuko Ueno, Kazuaki Furukawa, Katsuyoshi Hayashi, Makoto Takamura, Hiroki Hibino, Emi Tamechika “Graphene-modified Interdigitated Array Electrode: Fabrication, Characterization, and Electrochemical Immunoassay Application” Anal. Sci. 2013, 29, 344-347.(査読あり)

2. Kazuaki Furukawa, Hiroki Hibino, “Self-Spreading of Supported Lipid Bilayer on SiO₂ Surface Bearing Graphene Oxide” Chem. Lett. 2012, 41, 1259-1261 (accepted).(査読あり)

3. Yuko Ueno, Emi Tamechika, Kazuaki Furukawa, Satoru Suzuki, Hiroki Hibino, “Near-Infrared Photoluminescence Spectral Imaging of Chemically Oxidized Graphene Flakes” e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2012, 10, 513-517.(査読あり)

〔学会発表〕(計 10 件)

1. Kazuaki Furukawa, Hiroki Hibino, “Self-Spreading of Supported Lipid Bilayer on SiO₂ Surface Bearing Graphene Oxide” IACIS2012.

2. 上野祐子, 林勝義, 高村真琴, 古川一暎, 日比野浩樹, 為近恵美, 「電極表面への酸化グラフェン還元膜修飾による酵素反応生成物の高感度検出」、日本分析化学会第 72 回分析化学討論会、2012 年 5 月 19 日～20 日、鹿児島

3. 高村真琴, 上野祐子, 林勝義, 古川一暎, 日比野浩樹, 為近恵美, 「酸化グラフェン還元体を修飾した金くし形マイクロ電極の電気化学特性」化学とマイクロ・ナノシステム研究会、2012 年 5 月 17 日～18 日、熊本

4. Kazuaki Furukawa, Hiroki Hibino, “Graphene

as an Electrochemical Electrode” 220th Meeting of The Electrochemical Society, 2011.10.10, Boston, USA

5. Yuko Ueno, Kazuaki Furukawa, Satoru Suzuki, Hiroki Hibino, Emi Tamechika, “Near-Infrared Photoluminescence Spectral Imaging of Chemically Oxidized Graphene Flakes” 6th International Symposium on Surface Science, 2011.12.12, Tokyo, Japan.

6. 古川一暎, 日比野浩樹, 「電気化学における作用電極としてのグラフェンの基本特性」第 72 回 応用物理学会学術講演会, 2011.9.2, 山形大学

7. 上野祐子, 古川一暎, 日比野浩樹, 為近恵美, 「グラフェン修飾金くし形電極チップの作製法および電極特性」, 日本分析化学会第 60 年会, 2011.9.16, 名古屋大学

8. 古川一暎, 日比野浩樹, 「酸化グラフェンを有する SiO₂ 表面での脂質二分子膜の自発展開挙動」第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012.3.17, 早稲田大学

9. 古川一暎, 日比野浩樹, 「Si ステップ/酸化グラフェン微小段差表面における自発展開挙動」日本化学会 第 92 春季年会, 2012.3.26, 慶応大学

10. 上野祐子, 古川一暎, 日比野浩樹, 為近恵美, 「グラフェン修飾くし形電極を用いた生体関連物質の高感度検出」日本化学会 第 92 春季年会, 2012.3.25, 慶応大学

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.brl.ntt.co.jp/J/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 一暎 (FURUKAWA KAZUAKI)
日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・主任研究員
研究者番号: 40393748

(2) 研究分担者

日比野 浩樹 (HIBINO HIROKI)
日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・主幹研究員
研究者番号: 60393740