

## 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3日現在

機関番号：82108
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2011～2012
課題番号：23710137
研究課題名（和文）酸化分解反応を利用したグラフェン作製・加工技術の開発
研究課題名（英文）Novel etching process for graphene fabrication utilizing oxidation decomposition reaction
研究代表者
石田 暢之（ISHIDA NOBUYUKI）
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ材料科学環境拠点・NIMS ポスドク研究員
研究者番号：10451444

## 研究成果の概要（和文）：

プラズマによって生成された活性酸素をグラファイト表面に作用させることで、グラフェンシートを一層ずつエッチングできることが分かった。しかし、ラマン分光測定からエッチングによって作製したグラフェンは酸化していることが分かった。酸化分解過程のより詳しい評価を行ったところ、一定時間のエッチングであれば表面第一層のみの酸化であることが分かった。これらの結果から、グラフェンの総数を制御した加工技術を確立できる可能性が見えてきた。今後は、表面第一層の酸化層を取り除く技術を確立する必要がある。

## 研究成果の概要（英文）：

We show that graphene layers can be removed from graphite in a layer by layer manner using reactive oxygen species generated by plasma. However, Raman spectrum suggests that the surface of a fabricated graphene sheet by the etching is oxidized. Careful inspection of the oxidation decomposition process clarifies that oxidation occur only at the top most surface. These results indicate a possibility to establish a procedure that makes it possible to etch graphene layers from graphite with controlling the number of the layers. Our next step is to find a way to remove the top most oxidized graphene layer.

## 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	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：表面分析、環境・エネルギー材料

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

## 1. 研究開始当初の背景

現在、グラフェンは世界中でもっとも盛んに研究され、注目されている材料である。2004年のGeimらによる報告を契機に、本分野は急速に発展し、今や相当数の研究者が基礎から応用まで多岐に渡る研究を行っている

る。いまだ目立った応用が見られないにもかかわらずGeimらに2010年のノーベル物理学賞が与えられたことから、その注目度の高さが伺える。

グラフェンをデバイスに応用するためには良質なグラフェンの作製技術および加工技術の確立が必要不可欠であり、実際に様々

なグラフェン作製技術が提案されてきた。しかし、これまでの技術はグラフェンを基板に成長させることに主眼を置き、その逆過程である分解過程に注目する研究はほとんど見られない。グラフェンの成長・分解が共に可能となれば、グラフェン作製プロセスにより幅を持たせることができる。また、グラフェンの特異的な電気特性を極限まで引き出すためには、ナノメートルの精度を持った新しい加工技術の確立が必要不可欠であり、局所的にグラフェンを分解する技術が望まれる。

## 2. 研究の目的

本研究では、グラファイトシートをプラズマによって生成された活性酸素を用いて酸化分解することでグラフェンの作製を行う。種々のグラフェン成長法に加え、分解によるグラフェンエッチング手法を確立することで、グラフェン作製プロセスをより幅のあるものにする。その後、この酸化分解手法をさらに改良することでグラフェンの局所分解手法を確立し、グラフェンの超微細加工に応用する。具体的には、プローブ顕微鏡技術および酸化チタンの光触媒効果を組み合わせることでこれを行う。これらを通じて、グラフェンのデバイス応用、特にプロセス技術に大きく貢献することが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

### (1) 活性酸素による酸化分解

プラズマ発生装置を利用して活性酸素種を生成し、その活性酸素によってグラファイト/グラフェンの分解を行う。プラズマ発生装置の印加電圧、導入ガス圧力、処理時間を変化させ、そのときの分解過程の違いを調べる。評価装置には光学顕微鏡、AFM、ラマン顕微鏡を用いる。得られた結果から、グラフェン分解過程のモデルを提案する。

### (2) 酸化チタン修飾探針の作製およびグラフェン局所分解実証実験

市販の AFM 探針に酸化チタンを修飾し、光触媒探針を作製する。市販の AFM 装置に UV 導入機構を構築し、探針直下に UV を照射しながら AFM 測定ができるようにする。この実験系を用いて、光触媒探針をグラフェン上でスキャンさせ、グラフェンの局所分解を試みる。その後、グラフェンリボンの加工を試み、加工可能線幅を定量的に評価する。

## 4. 研究成果

### (1) 活性酸素による酸化分解

図 1 に活性酸素による酸化分解前後のグラ

ファイトの光学顕微鏡像を示す。グラファイトの色が均一に変化していることから、酸化分解過程が一層ごとに進んでいることが分かる。また、中央部分はその色から一層のグラファイト、つまり、グラフェンが形成されていると考えられる。

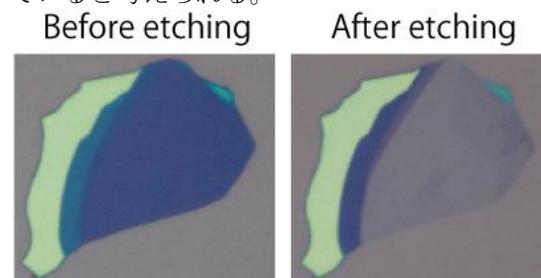


図 1: 酸化分解前後のグラファイトの光学顕微鏡像

### (2) 酸化分解法により作製したグラフェンの評価

作製したグラフェンの結晶性を評価するために、ラマン計測を行った。図 2 にその結果を示す。

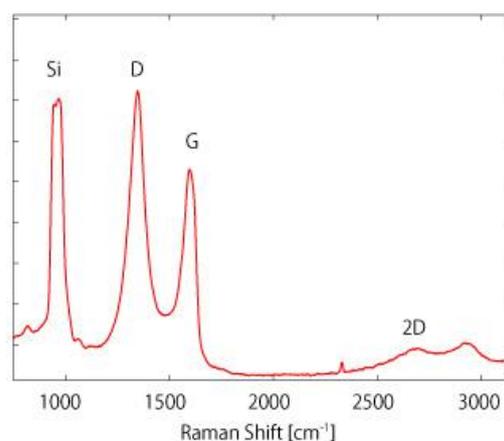


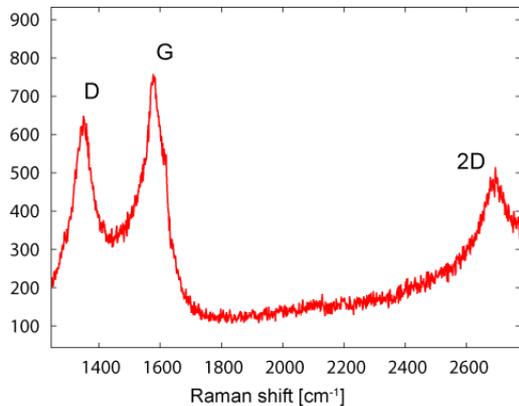
図 2: 酸化分解後のグラフェン上で計測した Raman スペクトル

ブロードな 2D バンド、および、G、D バンドからのピークが観測された。結晶性の良いグラフェンは鋭い 2D バンドと G バンドピークが観測されること知られており、この結果は、本実験で作製したグラフェンに多くの欠陥が存在していることを示している。プラズマ処理中は荷電粒子によるスパッタリング効果を避けるため、試料は電極と平行に配置されたガラス管内にセットされている。このことを考慮すると、スパッタリング効果による空孔の形成は考えられない。ゆえに、欠陥の要因としてはグラフェン表面への酸素原子の吸着が考えられる。つまり、酸化グラフェ

ンが形成されている可能性が高い。

### (3) 表面酸化層の除去

グラフェンのエッチングが layer by layer で進むことから、酸化は表面一層のみ生じていると期待される。そこで、酸化した表面第一層のグラフェンを、再度別の方法を用いてエッチングすることで、清浄なグラフェン表面を作製することを考えた。グラファイトに Zn を数 nm 堆積し、塩酸で Zn を除去することで表面一層のグラフェンのみエッチングされるという報告があったため、同様の手法を用いて、酸化層の除去を試みた。再度 Raman 計測を行ったところ、酸素吸着に由来する D ピーク強度の減少および、2D ピーク強度の増加が見られた。これはエッチング処理により結晶性が良くなったことを示唆しているが、劇的なスペクトル形状の変化は見られなかった。この結果は酸化は表面一層のみではな



く表面数層またはバルク全体に渡って進んでいる可能性がある事を示唆している。

図 3：表面酸化層除去後の Raman スペクトル

### (4) 酸化分解過程の評価

活性酸素は表面の炭素原子から順次反応していくと予想していたが、予想と異なる結果が得られた。このことはグラファイトと活性酸素の反応が単純ではないことを示している。そこで酸化分解過程の評価を詳細に行った。酸化過程の評価は表面敏感な計測手法である飛行時間型二次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) および走査型オージェ電子顕微鏡 (SAM) を用いて行った。

まず、グラファイトの酸化がどこから進むのか検証するために、活性酸素処理をしたグラファイト上で TOF-SIMS、SAM を用いて酸素の元素マッピングを行った。その結果、酸素は表面全体に様に分布していることが分かった (図 4)。グラファイトエッジにおいて顕著な酸素の増加は見られなかったので、グラファイトエッジから層間へのインターカ

レーションは生じていないと考えられる。

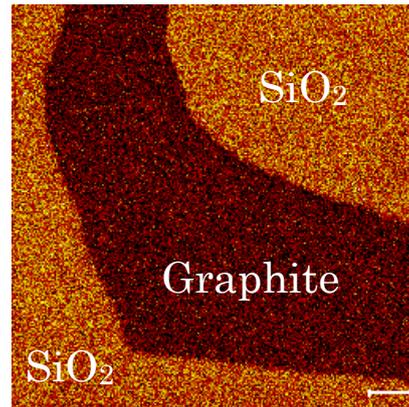


図 4：TOF-SIMS によるグラファイトシートの酸素マッピング

その後、エッチング処理の時間を変えて、酸素が深さ方向にどこまで進入しているかを検証した。評価はアルゴンイオンスパッタを用いた Depth profile 計測から行った。エッチング処理時間が 3 分までは、処理時間によって深さ方向の酸素の分布は変化しないことが分かった。また、スパッタレートを考慮すると、表面一層のみ酸化していると考えられる。一方、3 分以上のエッチング処理を行うと酸素が表面数層まで進入していることが分かった。つまり、ある処理時間まではエッチングは layer by layer で進んで行くが、その後はバルクのエッチングも進んでいることが分かった。

### (5) まとめと展望

プラズマによるグラフェンの酸化分解は近年多くの研究が見られるようになった。しかし、分解過程の詳しいメカニズムはまだ解明されていない。今回の測定結果から、酸化分解反応はグラフェンエッジで集中的に生じるのではなく、表面全体に均一に生じることが分かった。また、ある一定の処理時間では分解が layer by layer で進んで行くことが分かった。

本研究で得られた結果から、エッチング時間をコントロールすることでグラフェンの総数を制御した加工技術を確立できる可能性が見えてきた。ただし、本手法では表面第一層の酸化が生じてしまうので、今後酸化層を取り除く技術を確立する必要がある。

### 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) Nobuyuki Ishida and Daisuke Fujita, “Adsorption of Co-Phthalocyanine on the Rutile TiO<sub>2</sub>(110) Surface: A Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Study”, Journal of Physical Chemistry C 116, (2012) 20300.

DOI: 10.1021/jp303152c

(査読有り)

(2) Nobuyuki Ishida and Daisuke Fujita, “ Superhydrophilic TiO<sub>2</sub> surfaces generated by reactive oxygen treatment”, Journal of Vacuum Science & Technology A 30, (2012) 051402.

DOI: 10.1116/1.4736946

(査読有り)

[学会発表] (計 3 件)

(1) Nobuyuki Ishida and Daisuke Fujita, “Adsorption of Co-phthalocyanine on the rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface: An STM/STS study”, International Conference on Nanoscience and Technology 2012, (Paris) (23-27 Jul. 2012).

(2) Nobuyuki Ishida and Daisuke Fujita, “Superhydrophilic TiO<sub>2</sub> surfaces without UV irradiation processing”, The 6th International Symposium on Surface Science 2011, (Tokyo) (11-15 Dec. 2011).

(3) Nobuyuki Ishida and Daisuke Fujita, “STM observation of Co-phthalocyanine on the rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface”, International Conference on Thin Film 2011, (Kyoto) (8-11 Nov. 2011).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石田 暢之 (ISHIDA NOBUYUKI)

物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点 NIMS ポスドク研究員

研究者番号: 10451444

### (2) 研究分担者

(なし)

### (3) 連携研究者

(なし)