



AichiSR

## エタノール気相雰囲気加熱処理により 還元・構造修復した高品質酸化グラフェン薄膜の 構造解析とバイオセンサー応用

Structural analysis of highly crystalline graphene thin films  
from graphene oxide prepared by thermal treatment in ethanol vapor:  
Toward sensor applications

根岸 良太<sup>1</sup>、伊藤 孝寛<sup>2</sup>、渡辺 義夫<sup>3</sup>、小林 慶裕<sup>1</sup>  
Ryota Negishi<sup>1</sup>, Takahiro Ito<sup>2</sup>, Yoshio Watanabe<sup>3</sup>, Yoshihiro Kobayashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>2</sup>名古屋大学大学院工学研究科、  
<sup>3</sup>あいちシンクロトロン光センター

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Osaka University, <sup>2</sup>Synchrotron Radiation  
Research Center Nagoya University, <sup>3</sup>Aichi Synchrotron Radiation Center

### 1. 測定実施日

2014 年 11 月 20 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U

2015 年 01 月 20 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U

2015 年 03 月 27 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U

### 2. 概要

放射光を利用した X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 法は、結晶の内殻電子の非占有状態への励起により局所的な電子状態に関する情報を非破壊で得ることのできる優れた手法である。本研究では、エタノールを炭素源とした活性ガスおよび不活性ガス (Ar/H<sub>2</sub>) 雰囲気による加熱還元処理した酸化グラフェン薄膜の電子構造を XAFS により評価した。その結果、エタノール気相雰囲気での高温 (~1100 °C) 加熱還元処理により反結合状態  $\pi$  および  $\sigma$  軌道が増大し、酸化過程で生成された欠陥構造が効率的に修復していることを確認した。

### 3. 背景と研究目的

近年、疾患の早期発見や術後経過診断において、医療機関や在宅で簡便かつ迅速に利用できるバイオセンサーの開発が望まれている。電界効果トランジスタをトランスデューサーとして利用したバイオセンサーでは、集積プロセス

の適応により低コストでマイクロチップ化した素子を容易に作製でき、さらにポリメラーゼ連鎖反応による増幅や標識抗体処理のプロセスを不要とした検査プロセスであるため簡便かつ迅速診断が求められる POCT (Pint Of Care Testing) 分野への実用化が期待されている。このようなセンサー感度の支配要因はチャンネル材料の電気特性となるため、優れたキャリア移動度や高い電気伝導度を有するナノカーボン材料による高感度センサー開発が活発に進められている。特に、安価に大量合成可能な酸化グラフェンは、インクジェット法などにより簡便に絶縁基板上へ塗布することが可能であることから、バイオセンサーへの応用が注目されている[1]。絶縁体である酸化グラフェンの電子デバイス応用へは、還元が必須となる。ヒドラジンを利用した化学還元[1,2]や真空加熱還元[3-5]など一般的な手法では、酸化プロセスで生成した欠陥構造が還元後の酸化グラフェンに多く残存する。そのため得られる電気伝導特性は、グラフェン本来の有する特性と比較して著しく低く、構造修復のプロセス開拓が重要な課題となっている。これまで我々のグループでは、エタノールを炭素源とした活性ガス雰囲気加熱を還元過程に導入することにより、キャリア移動度などの電気伝導特性が飛躍的に向上することを見出してきた[6]。本研究では、このような電気特性向上要因を明らかにするため、XAFS 測定によるエタノール加熱還元処理した酸化グラフェン薄膜の電子構造の観察を試みた。

#### 4. 実験内容

短冊状の水晶基板 (4 mm × 8 mm) 上に単層酸化グラフェン分散液 (Graphene Laboratories Inc.) を塗布することにより薄膜を作製した。酸化グラフェン薄膜の還元では、気相化学成長装置を用いてエタノール気相雰囲気および不活性ガス (Ar/H<sub>2</sub>) 雰囲気下で加熱処理により 900 ~ 1130 °C、~250 Pa の条件で行った。還元処理した試料に対する XAFS 測定では、Fig. 1 で示すようにビームライン 7U 用のサンプルホルダーにカーボン・銅箔テープにより試料を固定化した。銅箔テープを用いた理由は、試料の帯電を防止するためである。作製した試料を真空装置へ搬入し、カーボンの K 端の X 線吸収スペクトルを観察した。

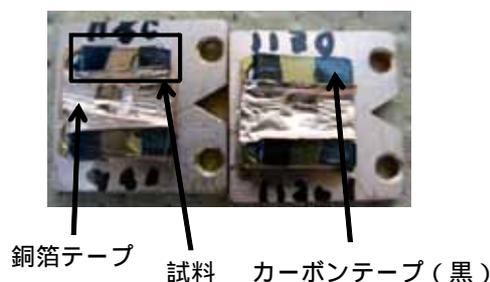


Fig. 1 Optical images of sample set-up.

## 5. 結果および考察

Fig. 2 に、様々な還元処理により作製した酸化グラフェン薄膜からの XAFS スペクトルを示す。ここで、比較のため完全結晶である HOPG ( Highly Oriented Pyrolytic Graphite ) からのスペクトルも示す。HOPG および還元後の酸化グラフェン薄膜から観察された XAFS スペクトルでは、 $\sim 285$  eV と  $\sim 292.5$  eV 付近にピークが観察されており、それぞれ反結合  $\pi$  軌道と反結合  $\sigma$  軌道に対応している。HOPG と比較して還元処理後の酸化グラフェン薄膜は、これら反結合軌道に由来したピーク強度が減少しており、電子系が乱れていることが分かる。注目すべきは、エタノール気相雰囲気における高温還元処理 (1130 ) の場合にのみ、その強度が増大している点である。これは、高温条件下でエタノールを添加することで、効果的に構造修復が進行していることを示している。実際、1000 以上の高温エタノール還元処理をした試料から観察されるラマンスペクトルでは、カーボンの構造欠陥に由来した D バンド ( $\sim 1300$   $\text{cm}^{-1}$ ) 領域のピーク強度の著しい減少やグラフェン構造由来の 2D バンド ( $\sim 2700$   $\text{cm}^{-1}$ ) 領域のピーク強度の増加が観察されている[7]。以上の結果から、高温エタノール処理はグラフェン本来の構造へ修復する手段として非常に有効であると結論付ける。

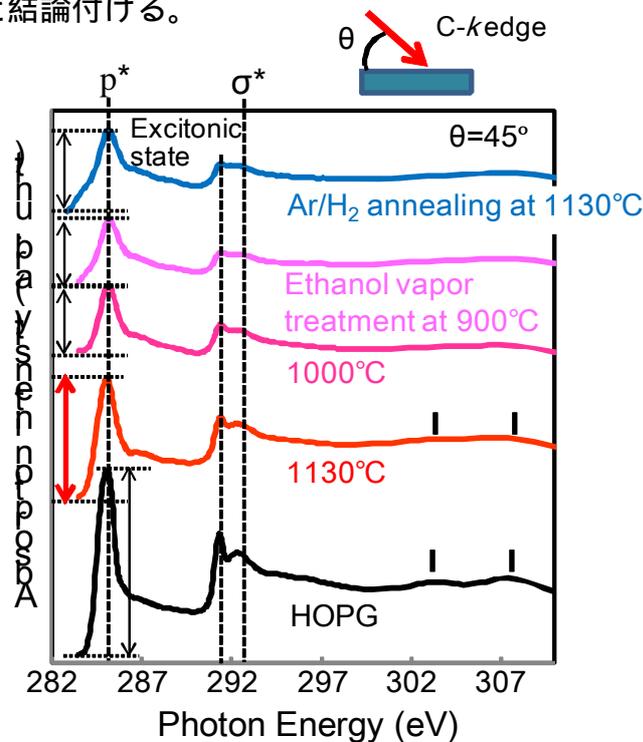


Fig.2 Carbon K edge XAFS spectra observed from graphene oxide films prepared by thermal annealing in inert gas and ethanol vapor, and HOPG.

## 6. 今後の課題

今回の測定により XAFS 法が還元した酸化グラフェンの反結合状態（非占有準位）を評価する手段として、非常に有効であることが確認できた。今後は、光電子分光測定を相補的に活用することにより結合状態（占有準位）やフェルミ準位近傍の電子状態を解明することで、エタノール還元・構造修復によるグラフェン本来の電子構造であるディラックコーン型分散構造への遷移過程やメカニズムの詳細を明らかにする計画である。今回の測定では、真空装置に搬入した試料の洗浄は行っていない。光電子分光測定は試料表面状態に極めて敏感なため、XAFS 測定チャンバーに試料洗浄のための加熱機構の導入が課題である。

## 7. 参考文献

- [1] G. Eda, et al., *Nat. Nanotechnol.*, **3** (2008) 270.
- [2] D. Li, et al., *Nat. Nanotechnol.*, **3** (2008) 101.
- [3] H. A. Becerril, et al., *ACS Nano*, **2** (2008) 463.
- [4] Z-S. Wu, et al., *Carbon* **47** (2009) 493.
- [5] D. Yang, et al., *Carbon* **47** (2009) 145.
- [6] R. Negishi and Y. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2015) 253502.
- [6] R. Negishi et al., *The 48<sup>th</sup> Fulleren-Nanotubes- graphene General Symposium*, Tokyo, Japan, (February 21-23, 2015).