



# 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

根岸 良太<sup>1</sup>、伊藤 孝寛<sup>2</sup>、仲武 昌史<sup>3</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>, Masashi Nakatake<sup>3</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

2015年10月15日10時00分 - 18時30分 (2シフト), BL7U  
2015年11月17日10時00分 - 18時30分 (2シフト), BL7U  
2016年1月20日14時30分 - 18時30分 (1シフト), BL8S1  
2016年1月21日10時00分 - 22時30分 (3シフト), BL7U

## 2. 概要

化学プロセスにより安価に大量合成可能な酸化グラフェン (GO) は、薄膜化させることで容易に大面積形成できるため、スケーラブルな電子デバイスシステムへの応用に向けて、GO の合成法や還元方法に関する研究が世界中で活発に進められている。電子デバイスへの応用では還元処理が必須となるが、ヒドラジンや真空還元など一般的な方法では、グラフェンの有する優れた電気伝導特性を引き出すには至っていない。これは、酸化プロセスで生成された欠陥構造が還元処理後も多く存在し、電気特性の著しい劣化を引き起こしているためである。我々はこれまでの研究において、エタノール気相雰囲気における加熱還元処理では、GO 薄膜の欠陥構造を効率的に修復し、電気特性を著しく向上させることを見出した [1]。特に、1000°C 以上のエタノール高温処理では、不活性ガス・真空加熱還元や化学還元処理した GO 薄膜で見られるバリアブルレンジホッピング伝導とは全く異なるバンド伝導が観察されるようになる。しかし、このバンド伝導機構の発生起源については、不明な点が多い。

### 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。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。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[1]。今回我々は、あいち SR BL7U・BL8S1にて X線吸収微細構造 (XAFS)・光電子分光 (PES) 測定および X線回折 (XRD) を行い、グラフェンの高結晶化に伴うグラフェン層間距離の変調やフェルミ準位近傍の状態密度変化を調べ、バンド伝導の発現機構に対する解明を目的とした。

### 4. 実験内容

短冊状の水晶基板 ( $4 \times 8 \text{ mm}^2$ ) 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、エタノール気相雰囲気下での加熱処理により  $900 \sim 1130 \text{ }^\circ\text{C}$  で行った。

### 5. 結果および考察

図1に、異なる温度によりエタノール還元処理した GO 薄膜および高配向性グラファイト (HOPG) からの C K吸収端 XAFS スペクトルを示す。285.5eV と 293eV 付近のピーク ( $C_1 \cdot C_2$ ) は、それぞれ非占有準位である  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  に対応

している。1100 °C以上の高温処理で得られた GO 薄膜からの  $I(C_1)/I(C_2)$  ピーク強度比は、1000 °Cの処理で得られたピーク強度比よりも完全結晶である HOPG で観察された値に近づいており、処理温度の上昇により高結晶化が効率的に進行していることが分かる。このような 1000 °C以上のエタノール還元処理によるグラフェン薄膜の高結晶化は、ラマンスペクトルにおけるグラフェンの欠陥構造に由来した D バンド領域のピーク強度減少からも確認された。図 2 に、ARPES 測定による 1100 °C および 900 °C でエタノール還元処理した GO 薄膜からの価電子帯スペクトル (図 2 (a)) とその差分スペクトル (図 2 (b)) を示す。高温処理条件では、フェルミ準位近傍で状態密度 (DOS) が増加していることが分かる。1000 °C 以下のエタノール処理では、構造修復が不十分なため  $\pi$  電子共役系が局在しており、これらの局在準位間をホッピングする 2D-VRH 機構が支配的となる。一方、構造修復が効率的に進行した場合、 $\pi$  電子共役系の非局在化に伴いフェルミ準位近傍の DOS が増加し、室温の熱エネルギーでも伝導帯へキャリアが容易に励起されるようになり、バンド伝導を示すものと考えられる [2]。以上の結果から、欠陥を多く含む GO からグラフェン本来の電子構造を反映したバンド伝導特性を引き出すためには、エタノールなどの活性ガス雰囲気加熱処理による構造修復が非常に有効であると結論付ける。

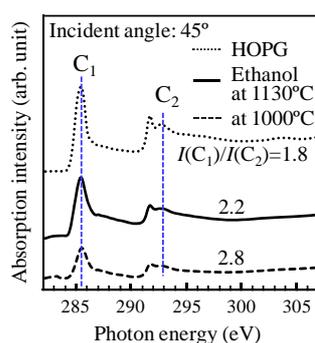


図1 HOPG およびエタノール気相雰囲気加熱還元処理した GO 薄膜からの XAFS スペクトル。

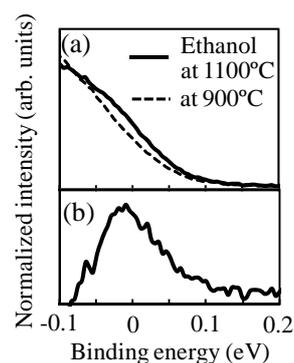


図2 (a) エタノール気相雰囲気加熱還元処理した GO 薄膜からの光電子スペクトルと (b) その差分スペクトル。

## 6. 今後の課題

グラフェンの層間構造は、GO 薄膜の電子物性に大きな影響を与える。今回我々は、還元・構造修復後の GO 薄膜に対して XRD による層間距離の評価を試みた。しかしながら、作製した薄膜が僅か数 nm と極めて薄いため、回折像を得ることができなかった。今後は、繰り返し塗布法などにより GO 薄膜の膜厚を増加させる工夫が必要である。

## 7. 参考文献

- [ 1 ] R. Negishi and Y. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2014) 253502.
- [ 2 ] R. Negishi, M. Akabori, T. Ito, Y. Watanabe and Y. Kobayashi, *Scientific Reports* **6** (2016)28936-1-10.