

氏名	根岸 良太
所属機関	国立大学法人大阪大学 大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻ナノマテリアル領域 助教
研究題目	集積化を目指した自己組織化によるグラフェンナノデバイス構造制御法の開拓

### 1. 研究の目的

本研究では、ナノカーボン材料を活用したグラフェン量子ドットデバイスの集積化プロセスを開拓し、グラフェンナノ構造で機能発現する電子伝導特性を動作原理としたナノシステム構築への展開を図る。その目標に向けて、グラフェンナノリボンや還元した酸化グラフェン薄膜のチャンネル材料とした電界効果型トランジスタを作製し、グラフェン電子デバイスへの応用に展開する。

### 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、以下の2つのアプローチからグラフェン電子デバイス構築に関する要素技術の確立を進めた。

- (1) 還元した酸化グラフェン (GO : Graphene Oxide) 薄膜材料の開発
- (2) 単層・多層グラフェンナノリボン (GNR : Graphene Nano Ribbon) の合成

(1)に関する研究内容と成果：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に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残存し、電気特性の著しい劣化を引き起こしているためである。そこで本研究課題では、GO薄膜の還元過程において炭素源として微量のエタノールを添加した気相雰囲気加熱処理により、GO薄膜の高結晶化（自己修復効果）が著しく進行することを見出した【成果論文1】。図1に、各温度で還元・構造修復させたGO薄膜に対するラマンスペクトルを示す。不活性ガス (H<sub>2</sub>/Ar) 雰囲気での加熱還元処理では、グラフェン構造に特有である2Dバンド領域 (~2700 cm<sup>-1</sup> 付近) にピークが観察されず、欠陥を多く含んだ結晶性の低いGO薄膜が形成されていると考えられる。

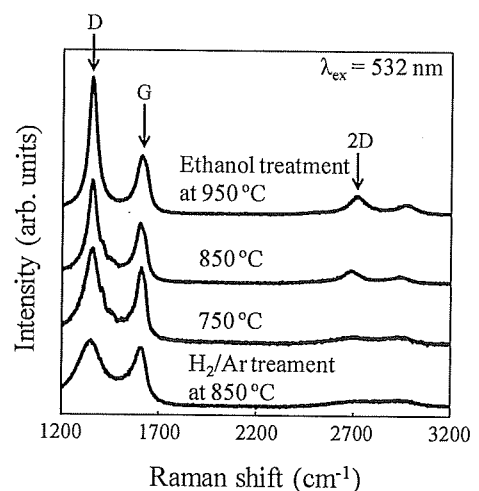


図1 エタノール気相雰囲気加熱還元および不活性ガス(H<sub>2</sub>/Ar)雰囲気加熱還元処理により得られたGO薄膜からのラマンスペクトル

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

一方、エタノール雰囲気において、加熱処理温度を上げると 2D バンド領域のピーク値の増加が顕在化する。これは、エタノール加熱還元処理により、効果的に GO 薄膜の還元・構造修復が進行していることを示している。表 1 に、各温度で還元・構造修復させた GO 薄膜に対するラマンスペクトルの 2D バンド・G バンド強度比 ( $I(2D)/I(G)$ ) および D バンド・G バンド強度比 ( $I(D)/I(G)$ ) とキャリア移動度の関係をそれぞれ示す。 $I(2D)/I(G)$  は還元・構造回復の進行度の指標となる。前述のように、処理温度の上昇と共に  $I(2D)/I(G)$  の値が増加している。注目すべきは、 $I(2D)/I(G)$  の増加と共にキャリア移動度も向上している点である。キャリア移動度は、電子デバイスにおいて動作速度を左右する最も重要な要素の一つであり、ヒドラジンなど一般的な GO の還元法で得られる移動度 ( $\sim 0.1\text{--}1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を大きく上回る高い数値が達成された。さらに、本手法で得られた GO 薄膜の電気伝導に対する詳細な解析から、エタノール気相雰囲気加熱処理では構造修復の進行が顕在化し、そのため伝導に寄与する  $\pi$  電子共役系の空間的な拡張が引き起こされていることを明らかにした。この自己修復効果により従来の還元法では得られない優れた電気特性を観察したものと結論付けられる。本成果は、高機能 GO 薄膜デバイスの開発に向けた重要な知見である。

表1 ラマンスペクトル解析から得られた各バンド領域のピーク強度比とキャリア移動度の関係

	H <sub>2</sub> /Ar treatment at 850 °C	Ethanol treatment at 750 °C	850 °C	950 °C
I(D)/I(G)	1.1	1.2	1.6	2.3
I(2D)/I(G)	0.1	0.1	0.2	0.3
FWHM of D band (cm <sup>-1</sup> )	173	119	79	56
$\mu$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	0.1	1.1	2.0	5.4

### (2) に関する研究内容と成果：グラフェンを細線化したグラ

フェンナノリボン (GNR) は、電子の閉じ込め効果と電子構造の重畳によりバンドギャップが形成し、グラフェン特有の高いキャリア移動度を有する電子デバイスへの応用が期待されている。そこで本課題では、アンジップ法によりカーボンナノチューブから作製した GNR をチャンネルとした電界効果トランジスタの作製および素子の伝導特性評価を行った。図 2 に、実際に測定に用いた素子の走査型原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (a) と測定温度 10K でのソース・ドレイン電流のゲート電圧依存性 (b) を示す。図 2 (a) では、ギャップ間に単一の GNR が架橋されていることが分かる。図 2 (b) では、不規則なスパイク上のピークが観察されている。これは、クーロンピークと呼ばれる単電子輸送現象で、GNR チャンネルが量子ドットとして機能することを示している。この結果は、GNR チャンネルが高度な量子情報素子として応用可能であることを示している。

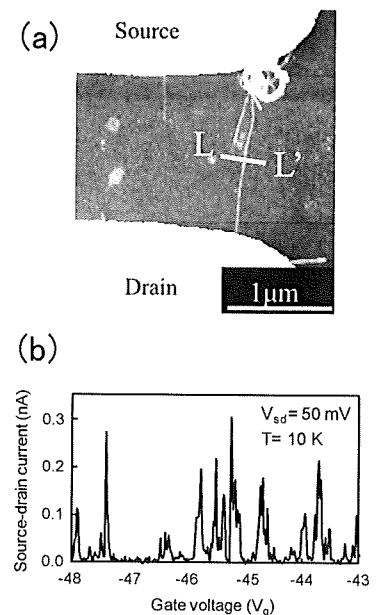


図2 (a) 単一のGNRで架橋されたギャップ電極のAFM像と (b) ソース・ドレイン電流におけるゲート電圧の依存性

### 3. 研究の結論、今後の課題

**研究課題（１）の結論と現在の展開**：微量のエタノールを添加した加熱還元処理法の確立により、従来法により還元したGO薄膜で観察されているキャリア移動度（ $\sim 0.1-1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）をはるかに上回る特性を得ることに成功している（現在の最高値： $\sim 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）。このようにして得られた高結晶性薄膜は、バイオセンシングの感応膜として使用することが可能である。現在我々は、この表面上に官能基を有する分子修飾により、免疫グロブリン系タンパク質の選択的検出に成功している（図3）。量子デバイスとは、異なる応用展開ではあるものの、グラフェンの優れた電子物性を活用した応用法の一つとして精力的に研究を進めている。今後の課題は、ポイント・オブ・ケア（POCT）診断に利用できるような迅速かつ簡便な計測システムの構築に向けて、検出感度の高感度化や検出時間の短縮・定量分析技術の開拓が必須と言える。現在この課題解決に向けて、更なる高温処理可能な加熱炉の導入による高結晶性GO薄膜の合成や、GO薄膜のセンシング原理に踏み込んでその制御を高めるための動作機構の解明を進めている。

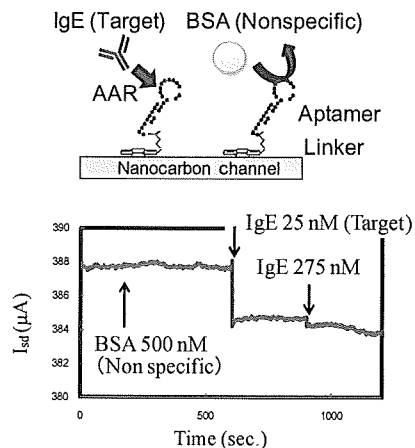


図3 還元したGO薄膜デバイスによるバイオセンサー応用

**課題研究（２）の結論と現在の展開**：本研究により GNR が量子デバイス素子として応用可能であることを見出した。一方、GNR の量子デバイスとしての動作パラメータは、GNR の幅や層数に強く依存する。今後は、これらのパラメータを精度よく制御可能な技術の開拓を進める。現在我々は、気相化学成長（CVD）法により、GNR を成長核としたグラフェン層の形成により、層数制御可能な多層 GNR の合成法に世界で初めて成功しており（図4）、量子デバイス応用に向けて本手法の有効性を検証するため伝導機構の解明やその構造制御法の確立を進めている。

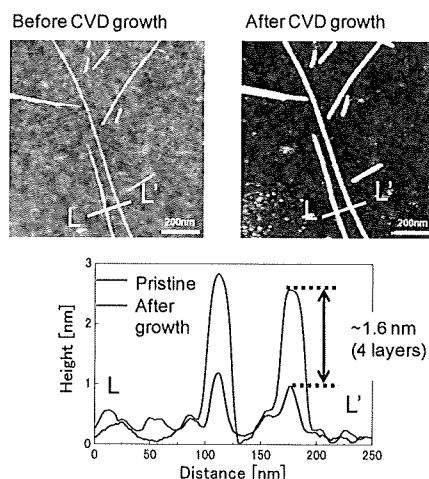


図4 GNRを成長核としたグラフェン成長による多層GNRの合成

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

本研究課題では、量子デバイスとクラシカルな原理で動作するデバイス両者に対してナノカーボン材料を軸にチャネル構造の合成やその応用展開を試みた。課題研究(1)の研究成果は、日本において加速が進む高齢化社会において、院内での検査のみならず在宅医療に付随した検査や、創薬と医療に即した現場へ普及可能なデバイス開発への展開が期待できる。課題研究(2)の成果は、現在限界を迎えつつあるシリコンベースのトランジスタ動作原理に対して、量子現象を積極的に導入した新しい概念によるスイッチング動作が可能なデバイス開発への展開が期待できる。

##### 4. 2. 学術的価値

グラフェン薄膜を利用したタンパク質の検出はカーボンの生体材料への高い親和性を利用したものであり、これら反応メカニズムの解明は、単にバイオセンサーを開発するだけに留まらず、生体内の様々なタンパク質の酵素反応現象への理解という観点からも学術的に高い価値を有する。また、GO 薄膜など2次元材料やGNRの量子伝導に関する研究は、昨年度と今年度発足した文科省主導による新学術領域研究「原子層科学」や「トランスデューサー量子科学」で代表されているように、近年学術的に非常に高い注目を集めている。本成果は、このような研究分野への波及が期待され、学術的にも重要な成果である。

(申請者は、トランスデューサー量子科学に連携研究者として参加)

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

Ryota Negishi and Yoshihiro Kobayashi, Applied Physics Letters **105** (2014) 253502.