17p-B1-18

UV/ O_3 処理によるグラフェンの酸化及び UV 照射による非熱的還元

Oxidation of graphene by UV/O_3 treatment and its non-thermal reduction by UV irradiation

奈良先端科学技術大学院大学 [1]，青山学院大学 [2]，科学技術振興機構 [3]
○Yana Mulyana[1]，堀田 昌宏 [1,3]，石河 泰明 [1,3]，浦岡 行治 [1,3]，黄 晋二 [2]
Nara Institute of Science and Technology[1], Aoyama Gakuin University[2], CREST[3]
°Yana Mulyana[1], Masahiro Horita[1,3], Yasuaki Ishikawa[1,3], Yukiharu Uraoka[1,3] and Shinji Koh[2]
E-mail: y-mulyana@ms.naist.jp

はじめに：　グラフェンは、高移動度を有しているが、バンドギャップがゼロのため、デバイスにおいて電流を OFF にすることが難しく、高 ON/OFF 比は得られない問題などがある。グラフェンの電子物性を制御し、より機能化するために、近年、グラフェンの化学修飾が研究されてきている。1940 年代に開発された Hummers 法が広く用いられるが、反応性の強い化学薬品を使用するため、不可逆的で、グラフェン格子に多量の欠陥が導入され、高特性は得られない。2012 年に、グラフェンの可逆的な酸化法が提案された [1]。この方法では、超高真空チャンバ内に酸素(O_2)を導入し、タングステンのフィラメントを 1500℃まで加熱して酸素ラジカルを発生させ、グラフェン格子にドープを行う。そして、260℃の加熱により酸化グラフェンの還元を行うが、超高真空環境での高温アニール処理であるため高コストである。本研究では、より簡便な方法として、UV（紫外線）/O_3（オゾン）処理により室温大気中でグラフェン格子に酸素をドープする手法について検討を行ってきた。これまで本研究では、UV/ O_3 処理によるグラフェン酸化の熱的可逆性を実証した[2]。前回は、H_2/Ar 雰囲気中でのアニールによって還元処理を行ったが、今回は、UV 照射のみによる非熱的還元について検討を行った。グラフェンの炭素原子とドープされた酸素原子との化学結合の有無は、XPS（X 線光電子分光）で評価し、UV/ O_3 処理中によってグラフェン格子に生じた欠陥は、ラマン分光を用いて評価した。

実験と結果：　銅薄板上に CVD（化学気相成長法）を用いて形成した単層グラフェン（約 1 cm 角）に対し、室温大気中で UV/ O_3 処理を行った。UV/ O_3 処理では、グラフェンを載せた試料台を加熱せず、試料チャンバ内に流量 0.5 L/min の酸素（O_2）を流しながら、波長 184.9 nm 及び 253.7 nm の UV を照射した。酸素ドープ量の UV/ O_3 処理時間依存性を Table 1 に示す。なお、酸素のドープ量は、XPS で観測した化学結合 C－O（286.4 eV）と C－C（284.8 eV）のピーク面積比から求め、格子欠陥は、C＝O（288.9 eV）と C－C のピーク面積比から評価した。この表から処理時間 6 分がグラフェン格子に欠陥を残さずに酸素を最も多くドープできる条件であることが分かった。

6 分間の UV/ O_3 処理で CVD グラフェンから合成した酸化グラフェンに対し、UV 照射を 6 分間行った後に XPS 測定を行い、これを複数回繰り返した。XPS で観測した酸素のドープ量の変化量を Figure 1 に示す。この図から、UV 照射を行う度に酸素のドープ量が減少し、酸化グラフェンが還元されていくことが分かった。

格子欠陥を評価するためのラマン分光には、KISH 黒鉛の機械的剥離法で SiO_2 (90 nm)/Si 基板上に形成された単層グラフェンを用いた。UV/ O_3 処理を 6 分間行うことで剥離したグラフェンを酸化させた。この酸化グラフェンに対し、UV 照射を 6 分間行った後にラマン分光を行い、これを複数回繰り返した。ラマン・スペクトルにおいて、グラフェンの格子欠陥を表す D/G 比の変化を Figure 2 に示す。但し、G は黒鉛層構造に起因する G バンドの面積、D は格子欠陥や結晶性の乱れに起因する D バンドの面積である。この図から、1 回目及び 2 回目の UV 照射を行った後、酸化グラフェンが還元され、結晶性の乱れが減少していくことが分かった。以上のように、UV/ O_3 処理によって酸化したグラフェンが UV 照射によって非熱的に還元できることが分かった。

Table 1　Oxidation time dependence of doped oxygen quantity on CVD graphene

time (min)	C－C (%)	C－O (%)	C＝O (%)
0	100	0	0
3	88	12	0
6	83	17	0
10	78	19	3
30	71	16	13

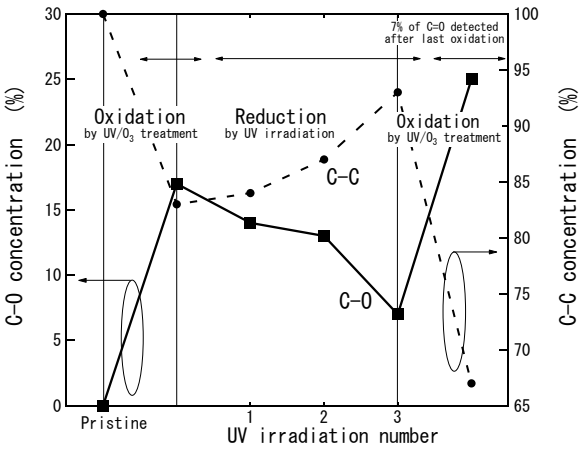

Figure 1　Quantity of doped oxygen on CVD graphene after UV/O_3 treatment and UV irradiation

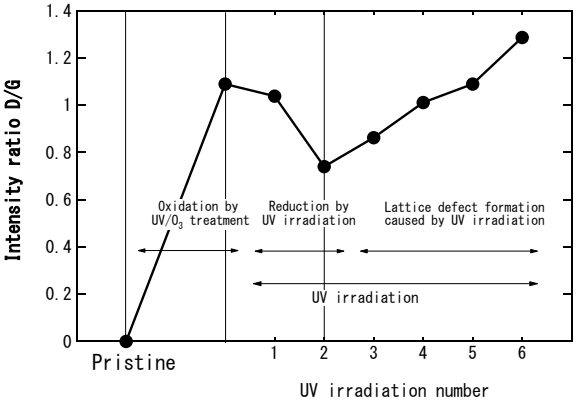

Figure 2　Intensity ratio D/G of exfoliated graphene after UV/O_3 treatment and UV irradiation

参考文献：
[1] Hossain MZ, et al., Nat. Chem. **4**, 305-309 (2012).
[2] Mulyana Y, et al., ISPlasma2013, P1054C, Nagoya (2013).

© 2013 年　応用物理学会