

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14404

研究課題名(和文) 超薄液膜反応セルを用いたVUV表面改質：酸化グラフェンの還元-欠陥修復

研究課題名(英文) VUV treatment through ultra-thin liquid film: Reduction and defect-recovery of graphene oxide

研究代表者

杉村 博之 (Sugimura, Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：10293656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：中心波長172 nmの真空紫外(Vacuum ultraviolet: VUV)光を透過できる超薄液膜を利用して、表面光化学反応を誘起できる液相VUV光照射プロセス開発を行った。約100 nmの液膜厚さを持つマスクに有機溶媒を封入して基板表面に担持した酸化グラフェン(GO)にVUV光を照射した。基板表面に届いたVUV光がGOの光還元を液相中에서도生じさせることを示した。さらに液膜中にアミン分子を溶かすことで、分子修飾にも活用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We constructed the liquid-phase vacuum ultraviolet (VUV) light irradiation processes for photochemical surface treatments by utilizing an ultra-thin liquid film, which can be penetrated by the VUV light. The graphene oxide (GO) sheets on the substrate were irradiated by VUV light through 100 nm liquid film of an organic solvent. We concluded that this photo-irradiation process can be effective for reduction of GO sheets. Furthermore, an alkylamine additive in the liquid film can react with the GO sheet through this process.

研究分野：表面工学

キーワード：表面処理 2次元材料 グラフェン 真空紫外光 光化学反応

1. 研究開始当初の背景

波長 100~200 nm の短波長紫外光は VUV 光 (真空紫外光, Vacuum Ultra-Violet) と呼ばれ、大きな光子エネルギーを持つ。通常の UV 光よりも高いエネルギー状態へ分子を励起し、 σ 結合の解離を伴う光化学反応を誘起することが、その特徴である。例えば、メチルアルコール分子に 172 nm の VUV 光を照射すると、C-H, C-O, O-H 結合の解離反応が誘起される。飽和炭化水素分子の場合、波長 160 nm 以下で C-C 結合と C-H 結合が解離する。

本研究グループでは、VUV 光による結合解離に着目し、図 1 に示す酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO) 内に大量に存在する C-O 結合を切断し酸素を脱離させる酸素トリミング技術を開発し、GO の室温還元と Sub- μ m パターニングへと応用した【Y. Tu, H. Sugimura et al., *Appl. Phys. Express*, **7**, 075101 (2014)】。本手法は簡便な酸化グラフェン還元体 (Reduced Graphene Oxide: rGO) 作製法であり、室温での GO の光還元としては最高レベルの酸素脱離量を実現した。しかし、VUV 還元 rGO には、GO に内在していた炭素ネットワークの欠陥が多数残存しており、これが熱還元で作製した rGO よりも低い導電率の主因となっている。VUV 還元技術の高度化には酸素脱離率の向上と欠陥修復を実現するアイデアが必要不可欠である。

熱還元でも、rGO の欠陥修復は問題となっており、アルコール分子を添加した熱処理 (600-1000 $^{\circ}$ C) が有効であることが報告されている【Su et al., *ACS Nano*, **4**, 5285 (2010)】。炭素源となる有機分子の存在が、欠陥修復の鍵と考えられる。そこで、有機分子を結合解離しラジカル化する VUV 光であれば、VUV 解離フラグメントを炭素源とする類似の還元・欠陥修復が可能ではないかという考えに至った。ただし、熱励起では全ての分子が励起されるのに対し、光反応ではごく一部の分子だけが励起される。そこで、本研究では反応界面に供給される解離フラグメント量の観点から、液相中での VUV 光照射プロセス開発を目指した。

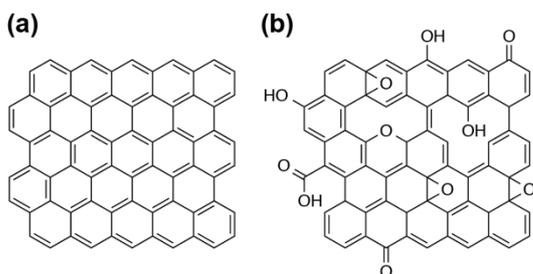


図 1 (a) graphene の構造モデル。 (b) graphene oxide (GO) の構造モデル。

2. 研究の目的

本研究では上記背景のもと、有機溶媒を分

子の供給源とする、液膜を介した VUV 光照射システムを開発し、還元度が高い rGO 作製を目的とした。その実現のために以下の 2 点について研究を進めた。

(1) 液相の厚みを 100 nm レベルまで超薄層化した超薄液膜反応セルを作製し、固体表面に有効に VUV 光が到達し、表面光化学反応を誘起できる液相 VUV 光照射システムを構築する。

(2) 上記超薄液膜反応セルを用い、GO の液相 VUV 光還元実験を実施し、作製した rGO の解析を行う。

3. 研究の方法

本実験系の模式図を図 2 に示す。研究の初期段階では液膜反応セルで用いる有機溶媒の探索を行った。光モニターを用いることでキセノンエキシマランプによる VUV 光 (中心波長 172 nm, 10 mW cm $^{-2}$) を吸収しない窒素雰囲気に対する透過率を測定した。

次に、Modified Hummers 法によって作製した GO に対して液膜中で VUV 光照射を行った。約 90 nm の酸化膜を形成した Si 基板上に GO の水分散液をスピコートすることで担持し、基板上に反応液を滴下後、セルで封入した。これに窒素雰囲気のチャンバー内で VUV 光を照射距離 10 mm で照射した。VUV 光照射後に液膜はエタノールで超音波洗浄することで除去した後に各種分析を行った。作製した試料の化学状態は X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を、表面形状は原子間力顕微鏡法 (Atomic force microscopy: AFM) を用いて評価した。

なお、GO の化学状態を評価する際に C1s 領域の XPS スペクトルを用いるが、液膜に用いた有機溶媒がシリコン基板上に残留していた場合、試料表面に存在する酸素含有官能基の割合が相対的に少なく観測される。このことは正確な還元度の評価に影響し、還元度が見かけの上では向上する結果が得られてしまう。本理由により、数分間の超音波洗浄を用いた液膜除去を行った。後述する結果においては液膜除去方法について探索を行い、AFM 観察でもシート以外の粒状物が観測されない後処理を行った結果を示している。

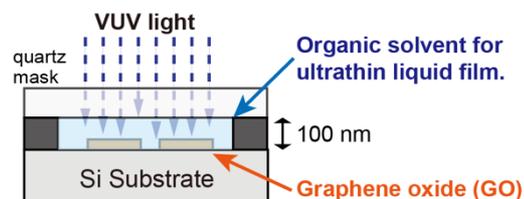


図 2 超薄液膜反応セルの模式図。

4. 研究成果

(1) 超薄液膜反応セルに用いる有機溶媒の VUV 光透過率測定

研究の初期段階では固液界面 VUV 光照射システムの構築に向けた各種要素技術の開発

を行った。特に、「VUV 光が 100 nm 程度の液膜を一定程度透過し、基板に担持した GO が VUV 光化学反応を起こせる有機溶媒」の探索に注力した。

調査した有機溶媒及び VUV 光透過の有無を表 1 に示す。蒸気圧が大きいヘキサン、オクタン、シクロヘキサンではセルに封入後に各手順を行うことで揮発した。デカンを用いた場合は 1 時間程度放置しても液が保持され、VUV 光は 4 割近く透過することが判明した。芳香族化合物においては揮発せずに透過試験を行うことは可能であったが、VUV 光は透過しなかった。 π 共役の電子遷移によって VUV 光が吸収されたためであると考えられる。100 nm レベルの超薄液膜を用いた場合でも透過が困難であることから芳香族化合物を液膜の主な成分として用いることは困難である。これらのことから、炭素鎖長が 10 程度の直鎖アルカンを用いれば、液膜がセルに一定時間保持されながらも固体表面にキセノンエキシマランプからの VUV 光 (中心波長 172 nm) が到達することを実証した。以降の研究においてはデカンを液膜の主成分として研究を遂行した。

表 1. VUV 光透過試験結果.

溶媒	試験結果
ヘキサン	揮発
オクタン	揮発
デカン	透過率 37%
シクロヘキサン	揮発
デカリン	透過率 1.2%
ベンゼン	透過率 0%
トルエン	透過率 0%

(2) 固液界面 VUV 光照射システムによる GO の液相光還元の実証

図 2 に示した超薄液膜反応セルを要素部品として構築した固液界面 VUV 光照射システムを利用して、シリコン表面に担持した GO に液相 VUV 光照射を行った。図 3 に液膜保持に用いたマスクの実体写真と液相光照射した試料の光学顕微鏡像を示す。VUV 光照射領域では非照射領域に比べ、シート上の物質がより明快となり、コントラストが増大した。GO や GO の還元体 (rGO) の光学顕微鏡観察においては、還元されることでシート面内の π 共役が回復することで、90 nm 酸化膜を形成したシリコン基板上において、担持したシートのコントラストが増大することが知られている。このことから液膜-VUV 光照射プロセスにおいても GO の光還元が可能であることが示唆された。

作製した試料の XPS C1s スペクトルを図 4 に示す。GO においては結合エネルギー 285 eV 付近と 287 eV 付近の 2 つのピークが観測された。VUV 光照射後は 287 eV 付近のピークが減少した。287 eV 付近のピークは GO に

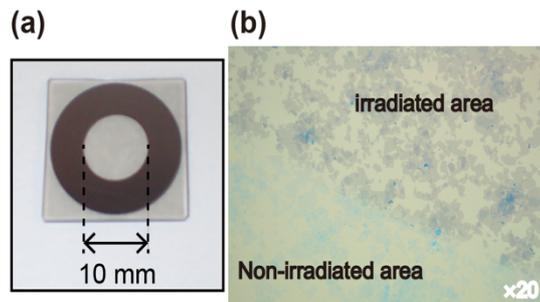


図 3 (a) セル用マスクの実体写真, (b) GO シートをシリコン基板上に展開した試料表面の VUV 光照射領域と非照射領域の境界を拡大した光学顕微鏡像。

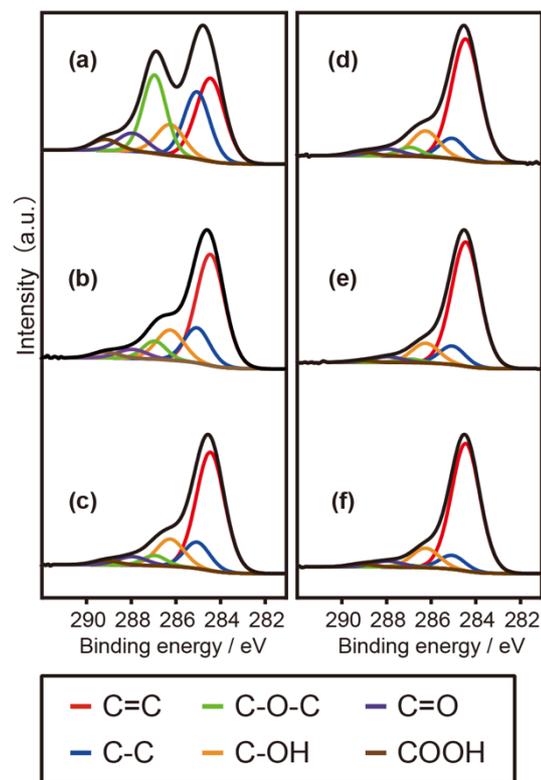


図 4 各照射時間で液相 VUV 光照射を行った試料の XPS C1s スペクトル. (a)照射前の GO 試料. (b) 2 分, (c) 8 分, (d) 16 分, (e) 32 分, (f) 64 分間照射.

含まれる酸素含有基に由来するピークである。この結果から、液膜を介して VUV 光を照射することで GO に含まれる酸素含有基が除去されることが示唆された。次に VUV 光照射時間依存性に注目すると、初期段階 (~4 min) で C-O-C, C-C が減少し、一方で C=C, C-OH が増加した。また第二段階 (4~32 min) では C-OH が徐々に減少し、C=C が増加した。最後の飽和段階 (32 min~) では官能基割合は大きく変化はしなかった。

これまでに高真空環境で VUV 光照射した場合に酸素トリミングを通じて GO の光還元

が進行することを報告してきた【Y. Tu, H. Sugimura et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 133105 (2015)】. 反応の進行速度や還元度は液相 VUV 光照射でも概ね一致することが判明した. したがって, 液膜を介して VUV 光を照射した場合においても, GO に含まれる酸素含有官能基が VUV 光化学反応で解離し, GO シートの光還元が可能であることを実証した.

シリコン基板上に展開した GO 試料と 20 分間液相 VUV 光照射した試料表面の AFM 像を図 5 に示す. GO 試料において, シート膜厚は 1.2 nm 程度となった. 本シート膜厚は過去に報告された GO1 層の膜厚に良い対応を示している. 液相 VUV 光照射後の試料ではシート膜厚は 0.6 nm 程度まで減少した. 先行研究で高真空環境下における VUV 光照射を行った際に得られた膜厚と同様となった. よって, 液相 VUV 光照射プロセスで得られた rGO は高真空環境下で得られた試料と概ね同様であることが示唆された. なお, これまでに UV 光 (波長: 240 nm~440 nm) を高真空中で照射した試料においても AFM 観察は行なっており, 光照射後の膜厚減少は VUV 光照射特有の現象である可能性が示唆されている. そのため, 液相や高真空といった環境に由来した現象ではなく, 照射光のエネルギーに依存した光化学反応を反映している可能性が高い. ラマン分光法や走査トンネル顕微鏡を用いることで, さらなる微細構造評価を進めることが重要である.

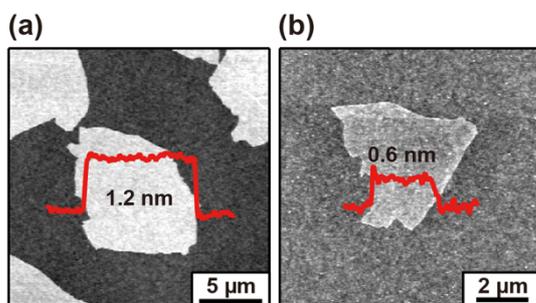


図 5 AFM 表面形状像. (a) シリコン基板上に担持した GO 試料, (b) 20 分間液相 VUV 光照射を行なった試料.

初期目標以外の成果として, GO の化学修飾に液相 VUV 光照射プロセスを活用できることを明らかにした. 超薄液膜にヘキシルアミン/デカン溶液を用いて同様に液相 VUV 光照射実験を行った. 試料表面の XPS 測定の結果, 酸素含有官能基に由来するピークの減衰に加えて, 窒素ピークの増大が観測された. このことから GO の光還元反応と同時にヘキシルアミンがシートに結合することが示唆された. 液体に接する固体表面において VUV 光による GO の励起が生じ, 酸素含有官能基の解離だけでなく, 液膜中に含まれるヘキシルアミン分子との結合形成反応を誘起したと考えら

れる. 現在, AFM やラマン分光法による構造解析を進めている段階である.

以上, 液膜 VUV 光照射システムを利用し, 固液界面における GO の光還元反応を行うことに成功した. さらに, アミン分子を用いた分子修飾に展開が可能であることを示した. 現在, 作製した rGO に含まれる欠陥の評価や電気伝導特性評価に注力することで本プロセスの高度化・実用化に向けた展開への移行を図っている.

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 1 件)

- (1) Ahmed I. A. Soliman, Sho Kokufu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, and Hiroyuki Sugimura, “Photochemical Preparation of Alkoxy Self-Assembled Monolayers on Si from 1,2-Epoxyalkane Molecules” *Chem. Lett.* **45**, 561 (2016). DOI: 10.1246/cl.160064

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 米田 真, 曾我 正寛, 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之, 液膜セルを介した酸化グラフェンの VUV 光還元, 平成 28 年度鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会第 2 回合同研究会, 2016 年 12 月 19 日, 大阪大学中之島センター (大阪府).
- (2) 米田 真, 曾我 正寛, 屠 宇迪, 宇都宮 徹, 一井 崇, 杉村 博之, 薄層液膜を介した VUV 光照射による酸化グラフェンの還元, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日, パシフィコ横浜 (神奈川県).

[その他]

ホームページ等

<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉村 博之 (SUGIMURA, Hiroyuki)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10293656

(2) 研究分担者

宇都宮 徹 (UTSUNOMIYA, Toru)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70734979