法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-21

自己集積化分子および生体分子を用いた基板 表面装飾によるグラフェンの構造・物性の制 御

IZUMIYAMA, Akinori / 泉山, 彰里

(出版者 / Publisher) 法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)

59 (開始ページ / Start Page) 1 (終了ページ / End Page) 2 (発行年 / Year) 2018-03-31 (URL) https://doi.org/10.15002/00014834

自己集積化分子および生体分子を用いた 基板表面修飾によるグラフェンの構造・物性の制御

CONTROL OF THE STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF GRAPHENE BY MODIFICATION OF SUBSTRATE SURFACE USING SELF-ASSEMBLED MOLECULES AND BIOMOLECULES

泉山彰里

Akinori IZUMIYAMA

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Modification of supporting substrate by using self-assemble monolayer (SAM) is an important method to control Fermi energy of graphene. Improvement of the structure and orientation of SAM by piranha solution treatment and annealing of substrate was found to be effective to enhance of tenability of electronic properties of graphene by SAM. Furthermore, we try to apply this method to fabricate biosensor by immobilizing glucose oxidase via amino group in SAM on the substrate supporting graphene.

Key Words : graphene, self-assembled monolayer, glucose oxidase

1. 諸言

グラフェンとは炭素原子が蜂の巣格子を組んだ構造を しており特異な電子物性を示す.また、グラフェンは全 ての原子が表面に露出しているという特徴をもつ原子層 物質であるため周囲物質や担持基板の影響を受けやすく 容易に電子物性が変化する.これを解消するため既存の 研究結果ではグラフェンを担持する SiO2/Si 基板表面に 自己集積化単分子膜(SAM)を修飾することにより制御す る方法が試みられてきた[1]. SAM は有機分子が自発的 に重合していく単分子膜であり,分子配向と配列が高度 に規則的な構造をしているのが特徴であり SAM 分子は その構造上熱的安定性をもち疎水性を示すものが多い. また, SAM 分子の末端基により吸着性や与える影響も変 化する. しかし, 実験における SAM によるグラフェン のフェルミエネルギー(EF)の制御値は理論値の半分程度 しかなかった. これは SAM 形成が不完全であるため分 子充填率や SAM の特徴である高配向性が機能していな いと考えられる.

本研究では、この問題を解決するため SAM 修飾前後 で基板表面に適当な処理を行うことにより SAM 構造の 改善を試みた.また、グラフェンへのドーピングが期待 できるフッ化アルキルシランとエレクトロンドーピング が期待できるアミノシランを用いることにより構造改善 処理前後でのグラフェンの *E*F変調を試みた.さらに、ア ミノシランは構造末端にアミノ基(-NH₂)をもつため化学 活性をもち、DNA やグルコースオキシダーゼなどの生体 分子と反応し基板表面に固定化することが可能であるた めグラフェンのバイオセンサーへの応用も試みた.

2. 実験

2.1 SAM 修飾基板作製

SiO₂/Si 基板は SAM 修飾前アセトン,アセトンとエタ ノールの混合液の順で超音波洗浄後,ピラニア溶液(H₂O : H₂O₂ = 7:3,15 min)に浸漬させた.その後,煮沸 した超純水で洗浄後乾燥させた.洗浄した基板を電子受 容性の tridecafluoro-n-octyltriethoxysilane(FOTS)を含んだ ヘキサン溶液に24 h、電子供与性の3-aminopropyltriethoxysilane(APS), p-aminophenyltrimethoxysilane(APhS)をそ れぞれ含んだトルエン溶液に10 min 浸漬させた.その 後,各溶媒で超音波洗浄した後大気中で乾燥させた.さ らにSAM 吸着基板を電気炉内にて435 ℃で20 min アニ ーリングを行った.

2.2 グルコースオキシダーゼの担持

APS-SAM/SiO₂/Si 基板をグルコースオキシダーゼ (GOx)を含む PBS 溶液と EDC 溶液の 30:2 混合液内に 15 min 浸漬させた.

2.3 構造・物性の評価

接触角測定は自作カメラにて超純水を基板表面に滴下 し撮影することで測定した. XPS 測定は単色化された X 線源(Al Kα = 1486.7 eV, 200W)を用いて測定した. Raman 分光測定は励起波長 532 nm, グレーティング 1800 mm⁻¹ で行った.

3. 結果·考察

3.1 撥水性

ピラニア溶液により基板表面が親水性になり SAM が 吸着しやすくなり, SAM 吸着処理後接触角が上昇してい ることが確認できた. これにより SAM が吸着している と考えられる. また, GO x 固定後接触角が減少したこと が確認できた.

3.2 ピラニア溶液による SAM への影響

Fig.1にピラニア溶液処理の有無によるFOTS構造の変 化をXPS にて示した.ここでNotP-SAM はピラニア溶液 処理を行っていないFOTS 基板, Pir-SAM をピラニア溶 液処理を行ったFOTS 基板とする. Table1 はFOTS の理 論的組成比と Fig.1 の結果からの組成比を示した. ピラ ニア溶液処理を行っていないFOTS では理論値と比べて C-C ピークの寄与が大きく, C-O ピークが検出されてい る.これは SAM 構造が不完全なため未反応の加水分解 性基が存在しているためだと考えられる.一方, ピラニ ア溶液処理を行ったFOTS では C-O が残っているものの CF2 ピークの寄与が大きくなり C-C ピークが減少してお り理論値に近づいていることが確認できた.このことか らピラニア溶液処理は SAM 構造の改善法として期待で きる.

|--|

	CF ₃	CF ₂	C-C	C-0
Ideal-SAM	1	5	2	
NotP-SAM	1	1.9	8.1	4
Pir-SAM	1	4	5.3	1.5





Fig. 2に FOTS, APS および APhS のアニール前後での SAM によるグラフェンの E_F の変化のグラフを示す.ア ニールにより SAM 分子膜が再配向により秩序化されグ ラフェンと SAM の近接効果によるドープ量が増大して Raman 分光測定にて FOTS 基板のグラフェンは SiO₂ 基板 上グラフェンと比べて I_G/I_G 強度比の減少と G-band の高 波数シフトが見られた[2]. 一方, APS, APhS 基板のグ ラフェンはともにアニール前後において G-band に大き な変化が見られなかった.これは、表面に吸着している 大気中分子によりホールドープが生じているため見かけ 上の電子ドープ量が減少したためだと考えられる.



Fig.2 Raman parameters of graphene on various SAM and its annealing effect

3.4 グルコースオキシダーゼの固定化

Fig.3 に GOx を結合させた SAM 基板と GOx とグルコ ースを反応させた SAM 基板の反応前後での EFの変化の グラフを示す Fig.2 のアニール後の APS 基板のグラフェ ンと比べると GOx 結合基板は G-band 位置が低波数側に シフトしていることが分かる.また、グルコースを反応 させるとより低波数側にシフトしかつ強度比が増大する ことが確認できた.これにより、GOx を結合させること で APS 構造が歪みグラフェンへの寄与が減少するが、グ ルコースで還元反応を起こすことで APS の寄与が戻る と考えられる.





4. 結言

SAMによりグラフェンの E_F を制御することができた. また,GOx を APS-SAM に担持させると APS の構造が変 化しグラフェンへの寄与が変化することが分かった.

参考文献

- [1] Yokota, Y. Takai, K. et al., Nanolett, **11**, 3669-3675 (2011)
- [2] Izumiyama, A. et al., 第 35 回イオンビーム工学研究 所シンポジウム. (2016)