

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(E_F)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切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 °C で 20 min アニリングを行った。

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 K α = 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.

Table 1 Composition ratio of FOTS modified substrate

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

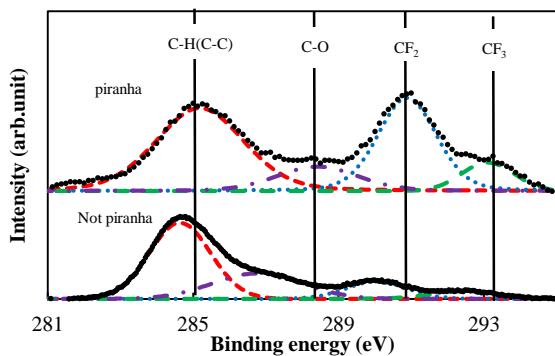


Fig.1 XPS of FOTS modified substrate

3.3 アニール前後の Graphene/SAM/SiO₂/Si の E_F 変調

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ピング量が増大して 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ピングが生じているため見かけ上の電子ドーピング量が減少したためだと考えられる.

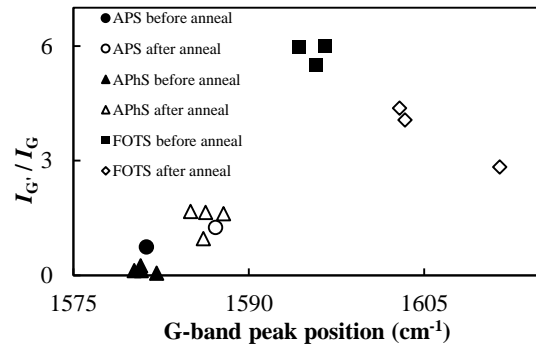


Fig.2 Raman parameters of graphene on various SAM and its annealing effect

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 E_F 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.

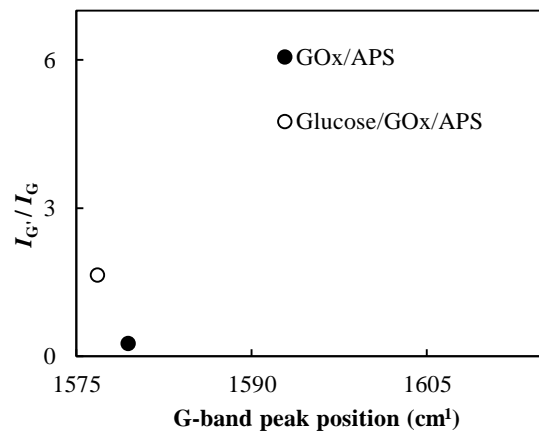


Fig.3 Raman peak parameters of graphene with / without glucose

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)