

# 自己組織化単分子膜を用いたグラフェンマイクロパターン透明電極の構築

A self-assembled monolayer approach to the fabrication of micro-patterned graphene for transparent electrodes

宮川 貴明

Takaaki MIYAKAWA

神奈川大学工学部

〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

TEL : 045-481-5661

E-mail : if-you-can-dream.you-can-do-it@hotmail.co.jp

## 1. 緒言

グラファイトの単層物質であるグラフェン(Fig. 1)は、炭素原子がハニカム状にネットワークを形成した厚さ 0.34 nm の構造の結晶である。グラフェンの特性の一部は、グラフェンの電子が格子欠陥や異なる原子によって散乱されないため、格子内を自由に移動し、その動きが金属や半導体の中を動き回る電子よりもはるかに速い従来にない優れた高い電子移動度を持つ。更に、約 97%の可視光透過性も有る。近年、グラフェンはこれらの優れた物理的性質や様々な特徴を持つ有機薄膜材料として注目され、研究が盛んに行われている材料である。グラフェンの製造方法として、ノーベル賞にも輝いた剥離法がある。この方法は層状になっている高配向熱分解グラファイト

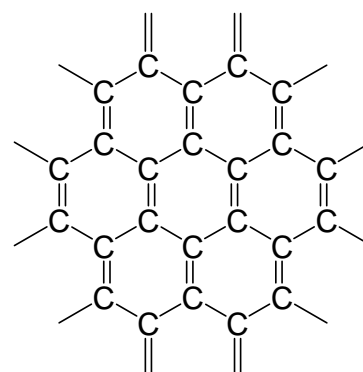


Fig. 1 グラフェンの構造

(HOPG : highly oriented pyrolytic graphite)の薄片をテープで引き剥がして得るものである。他の方法には、ニッケルや鉄などの金属板上に炭化水素系有機化合物を吹き付け更に加熱分解を行ってグラフェンを調製する化学気相成長法(CVD 法 : Chemical Vapor Deposition)がある。これらの剥離法および CVD 法はグラフェンが断片的に生成、厚さが不均一、不純物が混入してしまうことなどの欠点がある事が報告されている。また、ナノスケールでのパターンニング、シリコン基板 (Si 基板) 上への直接構築、高純度で大面積のグラフェン薄膜を構築する方法は、十分に開発されていない。近年の成長著しい電子デバイス等にグラフェンを応用するには、これらの問題を解決しなければならない。本研究は Si 基板上にピロール誘導体のポリピロール化自己組織化単分子膜(SAM : Self-Assembled Monolayer)をマイクロコンタクトプリント( $\mu$ CP)法によりパターンニングした後、不活性ガス雰囲気下で焼成することにより、直接グラフェンパターンを構築した成果を報告する。

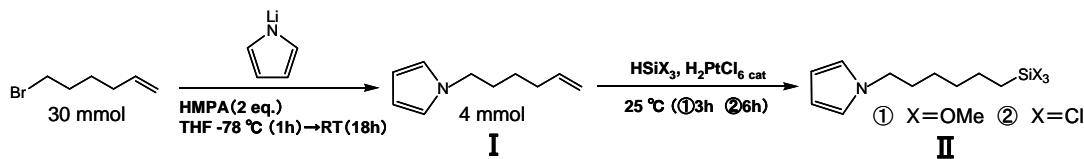
## 2. 実験

### 2-1. 試料合成

6-(1'-pyrrolyl)-n-hexyltrimethoxysilane(PyHTMS)(I)および 6-(1'-pyrrolyl)-n-hexyl-trichlorosilane(PyHTCS)(II)

Tetrahydrofuran(THF、90 ml)に単蒸留した pyrrole(2.0 g、30 mmol)を加えた溶液を-78 °Cに冷却しながら、butyl lithium(18.8 ml、30 mmol)を加えて 30 分間かき混ぜた。この調製した溶液に、別途調製した hexamethylphosphoramide(HMPA)(10.4 ml、60 mmol)に 1-bromo-5-hexene(4.89 g、30 mmol)を加えた溶液を加え、更に同温度で 1hr かき混ぜた。その後、室温で 18hr.かき混ぜを行いながら反応を完結させて 1-pyrrolyl-5-hexene (I)を得た。I (596 mg、4 mmol)に trimethoxysilane(2.04 ml、16 mmol)、触媒として

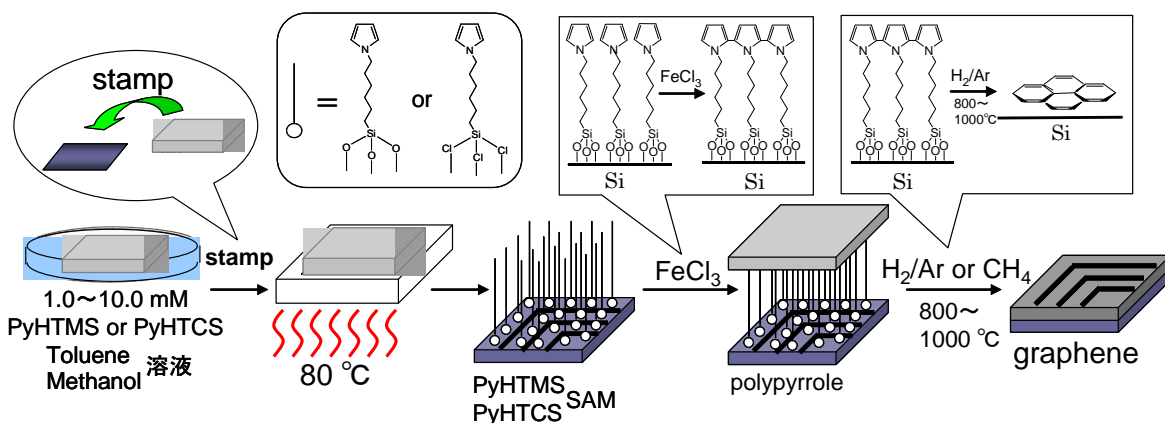
hexachloroplatinic acid(2~3 mg)を添加し、室温で 3hr.反応させ methoxysilane が付加した(PyHTMS)( II )を得た。同様に、同じ方法で trimethoxysilane の代わりに trichlorosilane(1.61 ml、16 mmol)を用いて(PyHTCS)(II)を調製した<sup>1)</sup> (Scheme 1)。



Scheme 1 PyHTMS 及び PyHTCSの合成

## 2-2. マイクロコンタクトプリント法( $\mu$ CP 法)と浸漬法による直接グラフェンパターンの構築

表面に細線パターン(約 2  $\mu$ m)を刻んだ polydimethylsiloxane(PDMS)エラストマースタンプを、調整した PyHTMS および PyHTCS の 1~10mmol トルエン あるいは メタノール溶液<sup>2)</sup>に加えて膨潤させ、Si 基板上(1.5 cm x 1.5 cm)に $\mu$ CP を行って、PyHTMS および PyHTCS を自己組織化させた。直接グラフェンパターン化は構築末端のピロール基を塩化鉄で酸化し、ポリピロール化した後、 $H_2$ (4%)/Ar 雰囲気下あるいは  $CH_4$  雰囲気下で 1000  $^{\circ}C$  で 2 時間焼成を行った(Scheme 2)。光学顕微鏡でパターンニングを確認後、ラマン分光法および原子間力顕微鏡(AFM)を用いて同定した<sup>3)</sup>。また、調整した溶液中に直接 Si 基板を浸漬させ、基板全面に自己組織化させグラフェン一面に構築できる利点がある浸漬法も行った。



Scheme 2  $\mu$ CP法による直接グラフェンパターン構築法概略図

## 3. 結果・考察

$\mu$ CP 法によるパターンニングの光学顕微鏡写真を Fig. 2 に示した。細線部(白色に抜けている直線部分)と焼成生成物が認められた部分(黒色靄状部分)が明確に区別されているのが明らかであり、マイクロメートルスケールのパターンニングが確認できた。この生成物部分の分析結果は以下に述べる。

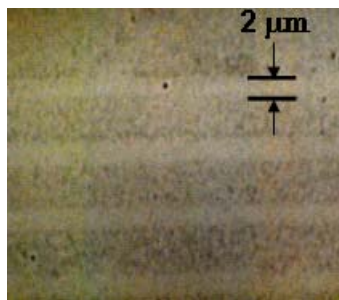


Fig. 2 焼成後の基板上に認められたパターンの光学顕微鏡写真

$\mu$ CP 法(PyHTMS : 10 mmol)で作製したサンプルのラマンスペクトルを Fig. 3 に示した。グラフェン特有の D バンド(C-H 伸縮運動、1356  $cm^{-1}$ )、G バンド(芳香環 C=C 伸縮運動、1593  $cm^{-1}$ )、2D バンド(C-H 伸縮運動、2680  $cm^{-1}$ )が観測したことから、生成物はグラフェンであると確認した。また、そのグラフェンは G バンドと 2D バンドの強度比<sup>4)</sup>(G/2D=0.814)から、層数は 5 層以上と見積もられた。生成したグラフェンの表面状態および層数を AFM 観測に

よって、その Height 像と断面プロファイルを観察した。その結果は Fig. 4 に示した。表面状態は原子レベルで平滑性が高く、膜厚が最薄部でグラフェン 1 層に相当する約 0.4 nm と見積もられた。浸漬法(PyHTMS : 10 mmol)で調製したサンプルは、そのラマンスpek

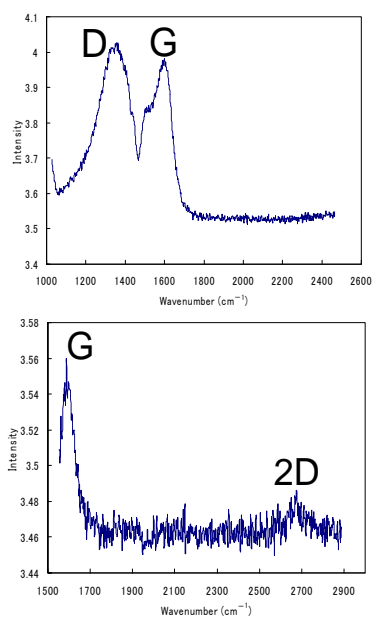


Fig. 3 μCP法(PyHTMS:10 mmol)で作製したサンプルのラマンスpekトル  
(上)中心波数:1800 cm<sup>-1</sup>  
(下)中心波数:2200 cm<sup>-1</sup>

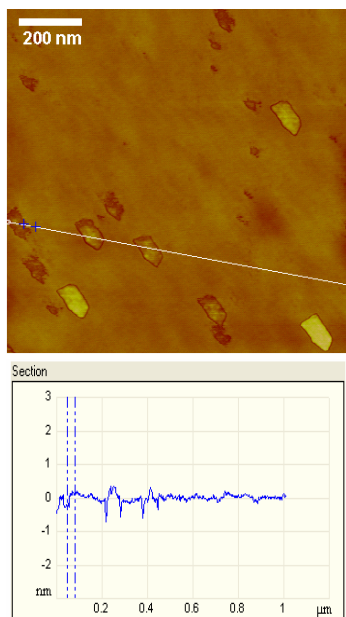


Fig. 4 μCP法(PyHTMS:10 mmol)で作製したサンプルのAFM結果  
(上)Height像  
(下)断面プロファイル

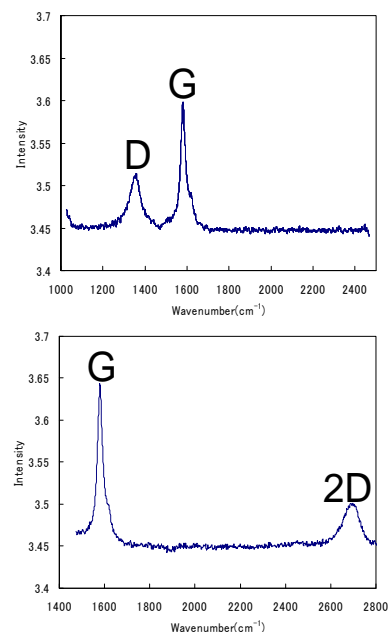


Fig. 5 浸漬法(PyHTMS:10 mmol)で作製したサンプルのラマンスpekトル  
(上)中心波数:1800 cm<sup>-1</sup>  
(下)中心波数:2200 cm<sup>-1</sup>

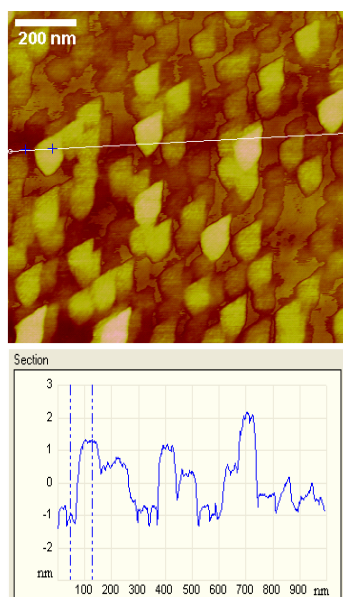


Fig. 6 浸漬法(PyHTMS:10 mmol)で作製したサンプルのAFM結果  
(上)Height像  
(下)断面プロファイル

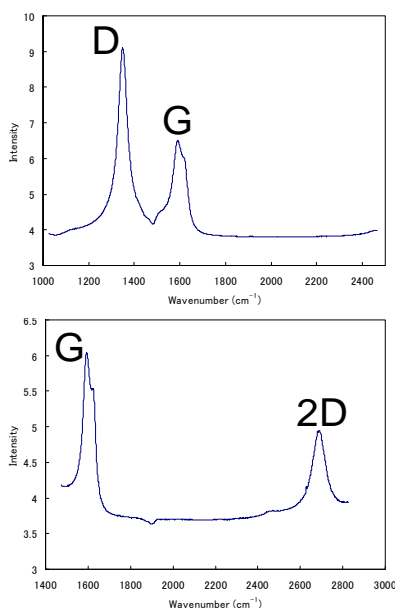


Fig. 7 μCP法(PyHTCS:10 mmol)で作製したサンプルのラマンスpekトル  
(上)中心波数:1800 cm<sup>-1</sup>  
(下)中心波数:2200 cm<sup>-1</sup>

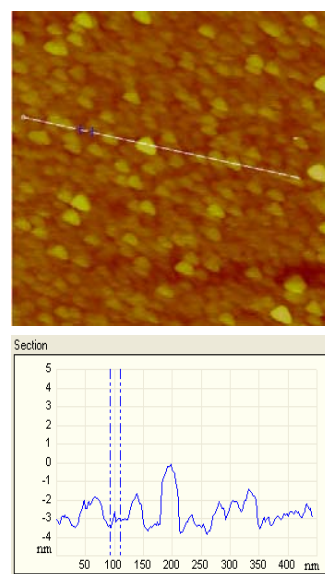


Fig. 8 μCP法(PyHTCS:10 mmol)で作製したサンプルのAFM結果  
(上)Height像  
(下)断面プロファイル

トルを Fig. 5 に示した。同様に、AFM の Height 像と断面プロファイルの観測結果を Fig. 6 に示した。これらの観測結果から、浸漬法とμCP法の違いを比較検討した。浸漬法で調製したサンプルでもグラフェン特有の D バンド(C-H 伸縮運動、1340 cm<sup>-1</sup>)、G バンド(芳香環 C=C 伸縮運動、1585 cm<sup>-1</sup>)、2D バンド(C-H 伸縮運動、2680 cm<sup>-1</sup>)が検出され、G バンドと 2D バンドの強度比(G/2D=0.619)から、層

数は4層(約1.6 nm)と見積もられた。 $\mu$ CP法で作成したサンプルの結果と比較して、欠陥由来のピークであるDバンドの強度が小さいことが明らかである。その理由は、浸漬法は基板一面に目的物質を修飾させ自己組織化させているため表面被覆率が高く、グラフェン端を観測出来ないのであろう。また、表面状態は約0.4~2.4 nm(グラフェン1~7層に相当する)とばらつきがあり、 $\mu$ CP法と比較して均一に成膜されていないことがAFMより明確である。したがって、 $\mu$ CP法で作製したサンプルの方が、均一に成膜できることが明確になった。このことから試薬をPyHTCSに変え、 $\mu$ CP法(PyHTCS: 10 mmol)を使用して作製したサンプルのラマンスペクトルをFig. 7に、AFMのHeight像と断面プロファイルをFig. 8に示した。PyHTMSで作製したサンプルのラマンスペクトルと同様に、Dバンド( $1391\text{ cm}^{-1}$ )、Gバンド( $1596\text{ cm}^{-1}$ )、2Dバンド( $2697\text{ cm}^{-1}$ )が検出され、Gバンドと2Dバンドの強度比( $G/2D=0.546$ )から、層数は3層(約1.2 nm)と見積もられた。また、また、AFMのHeight像から、原子レベルで平滑性が高く、膜厚も最薄部で約1.2 nmと見積もられた。

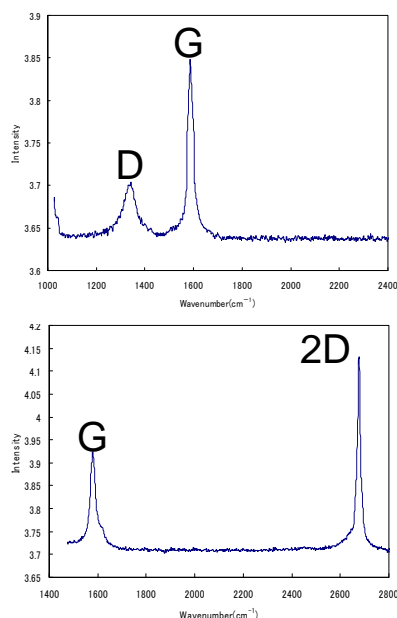


Fig. 9  $\mu$ CP法(PyHTCS:1 mmol)で作製したサンプルのラマンスペクトル  
(上)中心波数:1800  $\text{cm}^{-1}$   
(下)中心波数:2200  $\text{cm}^{-1}$

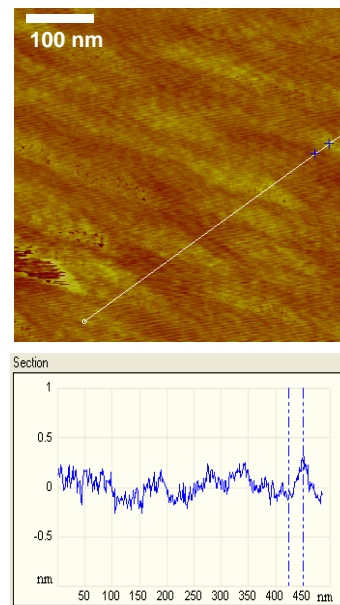


Fig. 10  $\mu$ CP法(PyHTCS:1 mmol)で作製したサンプルのAFM結果  
(上)Height像  
(下)断面プロファイル

また、PyHTCSで作製したサンプルでは、他のサンプルと比較して、2Dバンドが顕著に検出されていることから、結晶性の良いグラフェンが得られることが明確になった。

さらに、濃度依存性を確認するために、濃度を変化させ、 $\mu$ CP法(PyHTCS: 1 mmol)を使用して作製したサンプルのラマンスペクトルをFig. 9に、AFMのHeight像と断面プロファイルをFig. 10に示した。他のサンプルと同様に、ラマンスペクトルのDバンド( $1342\text{ cm}^{-1}$ )、Gバンド( $1579\text{ cm}^{-1}$ )、2Dバンド( $2675\text{ cm}^{-1}$ )が検出され、Gバンドと2Dバンドの強度比( $G/2D=0.366$ )から、層数は1~2層(約0.4~0.8 nm)と見積もられた。また、AFMのHeight像から、原子レベルで平滑性が高く、膜厚も最薄部で約0.37 nmと見積もられた。そして、濃度の関係は、薄い濃度の1 mmolの方が均一に平滑性の高い単層グラフェンを得られることが証明できた。また、各アイランドはいずれもテラス部分の形状が類似しているが、その理由として、グラフェン末端のジグザグ端およびアームチェア端の二種類の存在の混在することにより30度方向がずれたと推測している。これらの結果を踏まえて、 $\mu$ CP法を用いると、均一かつ大面積で成膜できる方法が明らかに開発出来た。

## Reference

- 1) Z. Mekhalif, et al., *Surf. Interface Anal*, **31**, 18-22 (2001).
- 2) Guangtao Li, et al., *Angew Chem. Int. Ed*, **48**, 5864-5868 (2009).
- 3) Alfonso Reina, et al., *NANO LETTERS*, **9**, 30-35 (2009).
- 4) D. Graf, et al., *NANO LETTERS*, **7**, 238-242 (2007).