

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書

平成27年9月24日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団  
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科材料工学専攻

職 名・学 年 博士後期課程1年

氏 名 屠 宇 迪

助成の種類	平成 27 年度 ・ 若手研究者在外研究支援 ・ 国際研究集会発表助成		
研究集会名	第13回ヨーロッパ分子エレクトロニクス会議		
発表題目	「Vacuum-ultraviolet Assisted Photo-reductive Patterning of Graphene Oxide and the Electrical Conductivity」 & 「Photochemical Immobilization of Graphene Oxide onto Hydrogen Terminated Silicon」		
開催場所	フランス・ストラスブール・ストラスブール大学		
渡航期間	平成27年 8月31日 ～ 平成27年 9月 6日		
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有( )		
会計報告	交付を受けた助成金額	350,000円	
	使用した助成金額	350,000円	
	返納すべき助成金額	円	
	助成金の使途内訳	学会参加費	: 34,664円
		査証手数料	: 8,253円
渡航費・滞在費		: 307,083円	
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) この度、貴財団の助成金を頂き、ヨーロッパ分子エレクトロニクス会議に参加することができました。自分の研究成果を発表し、多くの先生方と研究者と議論いたしました。学界の最先端にいる先生方が最新の研究成果を報告し、自分の研究に大変有用な参考になりました。今後とも貴財団による科学技術発展の推進を心よりお祈り申し上げます。		

## 成 果 の 概 要

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

屠 宇迪

学会名：13th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2015, 第13回ヨーロッパ分子エレクトロニクス会議)

開催期間：2015年9月1～5日

開催場所：フランス・ストラスブール・ストラスブール大学

発表題目：「Vacuum-ultraviolet Assisted Photo-reductive Patterning of Graphene Oxide and the Electrical Conductivity」と「Photochemical Immobilization of Graphene Oxide onto Hydrogen Terminated Silicon」ポスター発表二件

### 学会概要

ヨーロッパで開催される最も歴史のある分子エレクトロニクス学術会議である ECME は既にこの領域の最も重要な学会の一つである。二年に一回行われる ECME は、ヨーロッパの研究者だけではなく、アメリカやアジアからも多くの研究者を集めて、分子の設計・合成から、グラフェンや二次元材料、単分子エレクトロニクス、有機発光装置、有機太陽電池まで、幅広い範囲のテーマに注目し、最先端の分子エレクトロニクスに関連する研究成果が報告されている。

### 発表概要

発表 1: Vacuum-ultraviolet Assisted Photo-reductive Patterning of Graphene Oxide and the Electrical Conductivity

グラフェンの大量生産ルートの1つである酸化グラフェン (graphene oxide, GO) の還元プロセスとして、インコヒーレントな実用光源である Xe<sub>2</sub> エキシマランプを用いた真空紫外 (vacuum ultraviolet, VUV) 光照射による光化学還元法を提案した。<sup>[1]</sup> 本手法は安価・安全・高速という特徴に加え、フォトリソグラフィと組み合わせることで、単層 GO の面内に簡便に導電性還元体 (reduced graphene oxide, rGO) パターンの描画が可能である。本研究では、この VUV-rGO について、XPS による巨視的な元素分析およびケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) による微視的な表面電位計測によって、酸素含有基 (Oxygen-containing functional groups, OFGs) の除去を実証・観察した。さらに、電流計測原子間力顕微鏡 (Conductive AFM, CAFM) により、GO/rGO マイクロパターンのラテラル導電性を評価した。<sup>[2]</sup>

<sup>[1]</sup> Tu, Y.; Ichii, T.; Khatri, O. P.; Sugimura, H. Reductive Patterning of Graphene Oxide by Vacuum-Ultraviolet Irradiation in High Vacuum. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7* (7), 75101.

<sup>[2]</sup> Tu, Y.; Ichii, T.; Utsunomiya, T.; Sugimura, H. Vacuum-Ultraviolet Photoreduction of Graphene Oxide: Electrical Conductivity of Entirely Reduced Single Sheets and Reduced Micro Line Patterns. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (13), 133105.

図 1a に示すように、高真空中で、石英フォトマスクを介した VUV 光照射により GO シート内に rGO 領域のマイクロパターニングを行った。光鏡で、パターンが明確に見られた(図 1b)。パターンのラテラル方向の導電性についてより評価した。パターニングされたシート (1  $\mu\text{m}$  露光・3  $\mu\text{m}$  遮光のラインパに、物理蒸着 (PVD) により Au 電極を接 CAFM 装置で電流マッピングを行った。そ 図 1b の黄色枠内のパターンに対応する単の表面形状像を図 1c に、電流マッピング 1d に示す。rGO 領域において明確な導電性が見られた (図 1d)。本研究によって VUV る GO 面内への導電性パターンの描画が達した。

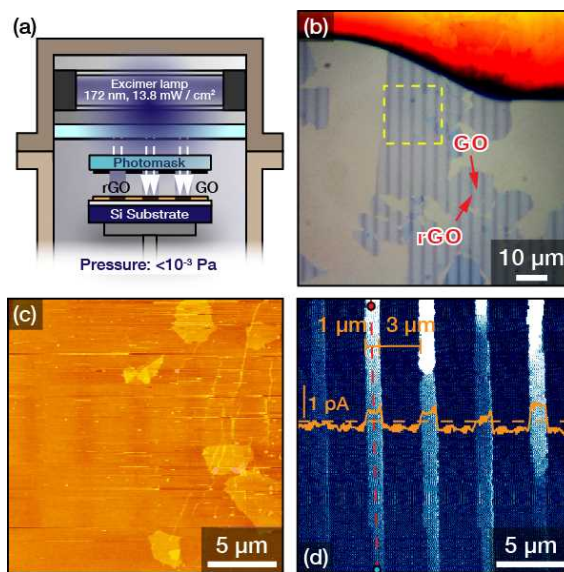


図 1. (a) VUV フォトリソグラフィの概念図. (b) GO/rGO パターンの光学顕微鏡像. (c) (b)中の黄色枠中のパターンに対応する AFM 表面形状像と(d) CAFM 電流分布図.

発表 2 : Photochemical Immobilization of Graphene Oxide onto Hydrogen Terminated Silicon

電気・熱・光応答の非常に優れたグラフェンの産業化には、大量生産方法や基板への展開方法の確立が必須となる。そのため、それらが確立されている酸化グラフェン (graphene oxide, GO) が代替材料として注目されている。GO はグラフェンのような電気特性を持たないが、還元して酸化グラフェン還元体 (reduced graphene oxide, rGO) にすることでグラフェンと似た特性を持つ物質となる。これをシリコンと組み合わせることで電子デバイスへの応用が期待されている。多くの場合、GO は基板へただ物理吸着させるだけで用いられるが、特に溶媒中では GO の剥離が生じやすく再現性を向上させるためには、化学的に固定化する必要がある。本研究では GO を水素終端化シリコン (H-Si) 基板上に固定化、還元することを目的とした。その還元前後の導電性は CAFM により評価した。

Si(111)基板を HF と  $\text{NH}_4\text{F}$  を用いて表面をエッチングし H-Si 基板を得た。そこに GO の分散液をスピコートした。その後、物理吸着物を除去するために超純水で超音波洗浄した。GO を光還元する場合には、スピコート後に窒素雰囲気下で照射してから、超純水で超音波洗浄した。

AFM 像 (図 2a) から超音波洗浄後にもか H-Si 基板上にシートが見られたため、GO を固定化したことがわかった。それに対し、還元された rGO の表面形状像を図 2c に示す。rGO シートは GO と同様に H-Si 基板と密着の特有のテラスが見られた。GO を固定化し

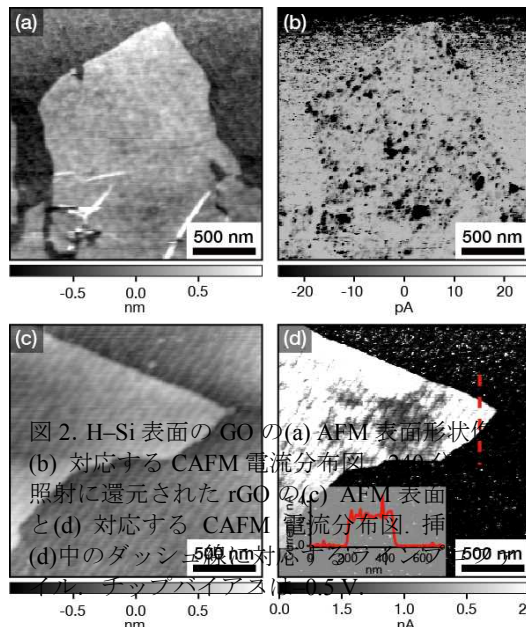


図 2. H-Si 表面の GO の (a) AFM 表面形状像 (b) 対応する CAFM 電流分布図. 紫外光照射に還元された rGO の (c) AFM 表面形状像と (d) 対応する CAFM 電流分布図. 挿入図は (d)中のダッシュボックスに示す 500 nm 領域の拡大像である. チョップバイアス: 0.5 V

学顕微鏡でこのパターン (CAFMs) に GO/rGO パターニングを施す。結果、層 GO 膜像をこの向上光によって成され

紫外光をかわらず H-Si 表面 UV 光に還元後の H-Si 基

板と、rGOを固定化したH-Si基板の垂直方向の電気伝導性を確認するため、CAFMを用いて測定した。その結果(図2b, d), GO面上よりもrGO面上の方が導電性よいことがわかった。還元されることでGO中のC=Cが増加し、トンネル障壁が小さくなったことによると考えられる。本試料の光電極への応用についても報告した。GOまたはrGOの保護により、H-Siの水中での酸化が防止され、水素発生電極として応用することが可能である。

## 感想

今回のECMEに参加し、Klaus MüllenやSeth Marder, Karl Leoなど多くの先駆者による興味深い分子エレクトロニクスのお話を聞き、未知の領域で視野を広げた。私の発表したポスターには、多くの研究者が集まって下さり、研究の紹介と議論を行った。ポジティブなコメントが得られた一方、現在の研究結果に対して「材料の電気伝導率はまだ低い。さらなる高還元度が望ましい。」というコメントも頂いた。今後は、VUV光還元の光化学メカニズムに注目し、光の吸収や電子の伝導、エネルギーの遷移、反応ルートなどから、酸化グラフェンの還元と修復を実現できる実用的な光還元方法を探索し続ける。