

# AFM を用いたトライボケミカル反応によるグラフェン表面の酸化修飾手法の提案

## Oxidative modification of graphene surface by tribo-chemical reaction using atomic force microscopy

東理大・工（学）\*藤田 隼人 東理大・院（学）佐藤 魁星 東理大・工（正）渡部 誠也

産総研（非）沖川 侑揮 産総研（非）石原 正統 東理大・工（正）佐々木 信也

Hayato Fujita\*, Kaisei Sato\*\*, Seiya Watanabe\*, Yuki Okigawa\*\*\*, Masatou Ishihara\*\*\*, and Shinya Sasaki\*

\*Tokyo University of Science, \*\*Graduate School of Tokyo University of Science,

\*\*\* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

### 1. 緒言

グラフェンは一層あるいは数層の二次元物質から構成される炭素系材料であり、優れた導電性、熱伝導性ならびに機械的性質を有することが報告されている<sup>1)</sup>。現在、主に電子デバイスに用いられているシリコンに比べ、100 倍以上の電子移動度を有することから、グラフェンは新たな電子デバイスへの適応が期待され、実用的な研究開発がなされている。グラフェンの電子デバイスへの適応には、シリコン基板表面上にグラフェンを、あるいは、グラフェン表面上に異なる物理的・化学的特性を持つ物質を、精緻にパターンニングする技術が重要である<sup>2)</sup>。吹留らは、グラフェンを用いた高速な集積回路（Integrated Circuit: IC）の開発を目的に、シリコン基板上でグラフェンを選択的に成長させる手法を提案している<sup>3)</sup>。しかしながら、吹留らの手法では、複雑な複数のプロセスを経る必要がある。そのため、グラフェンを用いた電子デバイスへの適応範囲の拡大には、グラフェン表面に、異なる物理的・化学的特性を局所的にかつ簡便にパターンニングする技術の開発が求められている。

摩擦界面では、真実接触部における局所的な高温・高圧により、通常の静的な場とは異なる特異な化学反応（トライボケミカル反応）が生じることが知られている。そこで筆者らは、局所場で化学反応を生じさせるトライボケミカル反応をパターンニングに応用することを考えた。

本研究では、ミクロ領域の摩擦が可能な原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy: AFM）を用い、トライボケミカル反応によりグラフェン表面を選択的に分子修飾する手法を提案する。本発表では、グラフェンに比べ導電率が小さい酸化グラフェンに着目し、グラフェン表面の局所的な酸化修飾を試みた結果について報告する。具体的には、AFM を用いてグラフェン表面を摩擦することで、トライボケミカル反応により酸化グラフェンを生成させ、X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS）により摩擦後のグラフェン表面の酸化割合を評価した結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1. グラフェンサンプル

サンプルには、銅箔上に化学気相成長法によって作製された 1 層あるいは 2 層のグラフェンを用いた。走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM, FE-SEM SUPRA40, Carl Zeiss, Germany)を用い、摩擦前のグラフェン表面の観察を行った。

#### 2.2. AFM 測定

トライボケミカル反応によるグラフェン表面の酸化修飾には、AFM（Nano Navi, Hitachi High-Technologies, Japan）を用いた。測定には、ばね定数は 1.5 N/m のシリコン製カンチレバー（SI-DF3, Hitachi High-Technologies, Japan）を用い、100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$ （画素数 256  $\times$  256）の範囲を走査周波数 1 Hz で、10 cycle しゅう動した。Figure 1 に実験の概略図を示す。なお、試験は室温、相対湿度 62 %で行った。グラフェンの酸化修飾に対する荷重依存性を評価するため、設定荷重を 5, 10, 20, 40, 80, 160 nN に設定した。また、グラフェンの剥離の有無の確認のため、しゅう動前後の表面形状を評価した。

#### 2.2. XPS 測定

グラフェン表面の酸化割合を調査するため、XPS（Axis NOVA, KRATOS Analytical Limited, United Kingdom）を用いて、炭素の結合状態を調査した。XPS 測定では、C 1s, O 1s ならびに Cu 2p のピークを取得した。XPS スペクトルは、C-C 結合ピーク 284.8 eV で校正した。本測定では、C 1s のピークに含まれる C-C 結合と C-O 結合のピーク強度比より、グラフェンの酸化割合を評価した。

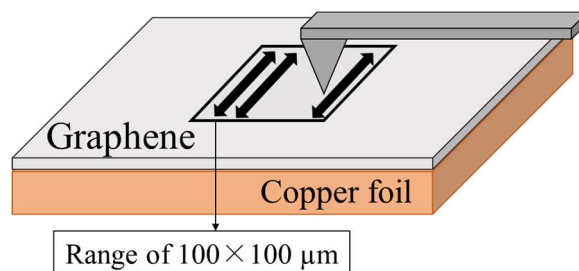


Fig. 1 Schematic of AFM measurement

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1. SEM 分析

Figure 2 にグラフェン表面の反射電子像を示す。加速電圧は 3.0 keV である。この結果より、グラフェン由来と考えられる複数のドメインを確認された。明るい箇所が 1 層、暗い箇所が 2 層のグラフェンに相当すると考えられる。

#### 3.2. AFM 測定

Figure 3 に 160 nN における摩擦前後のグラフェン表面の形状像を示す。摩擦前後の表面形状に顕著な変化は観測されず、摩擦によるグラフェンの剥離は生じていないと考えられる。

#### 3.3. XPS 測定

Figure 4 ならびに Fig. 5 に、5 nN ならびに 160 nN で摩擦したグラフェン表面の C 1s スペクトルを示す。Fig. 4, 5 より、荷重条件によらず C-O 結合のピークが確認された。これは、AFM 探針による摩擦により、トライボケミカル反応が起こり、酸化グラフェンが形成されたものと考えられる。今回の実験は、相対湿度 62 % の高湿度環境下で実施したため、大気中に含まれる酸素分子もしくはグラフェン表面上の吸着水が摩擦によって、グラフェン表面と反応したものと考えられる。また、160 nN で摩擦した場合の C-O 結合のピーク強度は、5 nN で摩擦した場合よりも大きかった。このことより、高荷重条件で摩擦することで、酸化グラフェンを形成するトライボケミカル反応が促進されたものと予想される Figure 6 に、C-O/C-C のピーク強度比の荷重依存性を示す。荷重増加に伴い、C-O/C-C のピーク強度比が大きくなっていることがわかる。このことから、AFM 探針の摩擦の荷重条件により酸化割合を制御できることが示唆された。

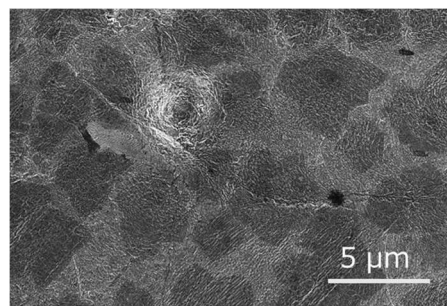


Fig. 2 SEM image of graphene surface

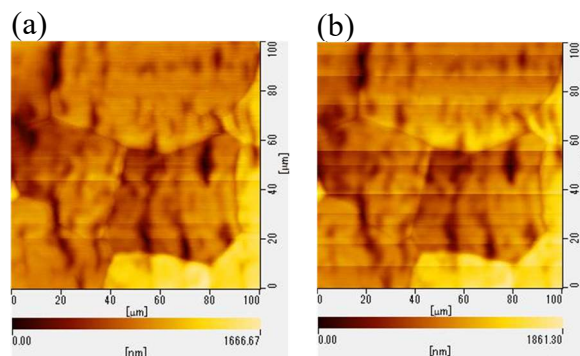


Fig. 3 AFM images of graphene surface at 160 nN ((a) 0 cycle, (b) 10 cycle)

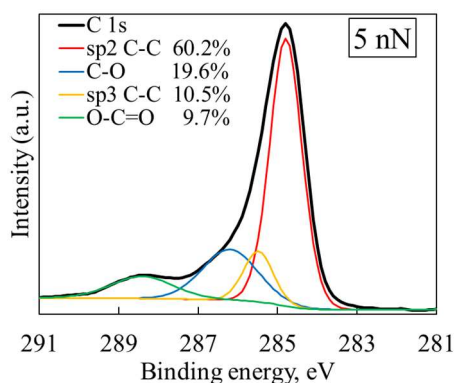


Fig. 4 XPS spectrum of C 1s after the friction test with 5 nN

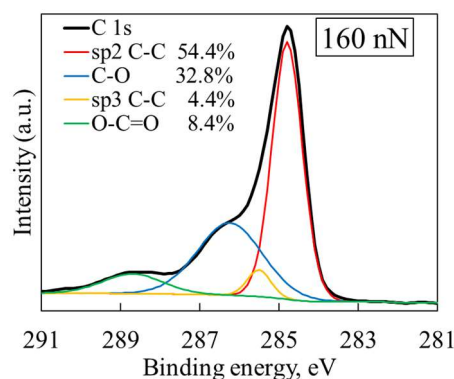


Fig. 5 XPS spectrum C 1s after the friction test with 160 nN

### 4. 結言

AFM の真実接触部における摩擦現象を利用して、グラフェン表面の酸化修飾を試みた結果、以下の知見を得た。

- (1) AFM 探針でグラフェン表面を摩擦することで、グラフェン表面がトライボケミカル反応により酸化することが確認された。
- (2) 荷重増加に伴いグラフェン表面の酸化割合が増加することが確認された。これは、荷重条件によりグラフェンの酸化割合を制御できることが示唆するものである。
- (3) 本手法は、真実接触部でグラフェン表面の酸化割合を制御できることから、グラフェン表面上のパターニング技術として応用が期待される。

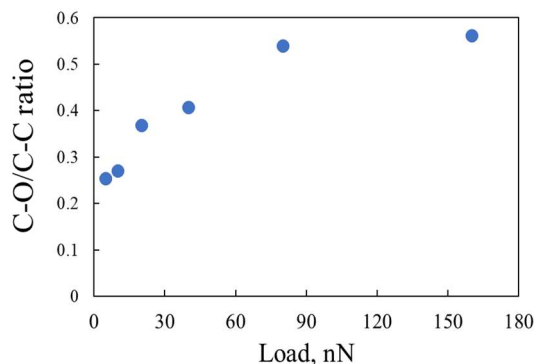


Fig. 6 Normal load dependence of C-O/C-C ratio

### 文献

- 1) Geim, A.K. “Graphene: Status and Prospects”, Science 324, 1530-1534 (2009).
- 2) T. Wei, et al., “Recent Advances in Graphene Patterning”, Chem Plus Chem 85, 1655-1668 (2020).
- 3) H. Fukidome, et al., “Site-Selective Epitaxy of Graphene on Si Wafers,” IEEE 101, 1557-1566 (2013).