

## 高移動度グラフェン薄膜の形成手法に関する研究

上野 啓司 (大学院理工学研究科・准教授)

### 1 研究の目的と研究内容

本研究では、非常に高い電荷移動度と特異な物性（有効質量ゼロの電荷による室温量子ホール効果や弾道的電荷移動など）をもつ単層グラフェン試料を、「化学的に、簡易に、安価に」形成する手法を確立し、さらにそれを用いてグラフェン薄膜を形成し、物性を探索するとともに新奇な素子を作製することを目標とした。本研究における具体的な課題は、

- ①グラファイト単結晶粉末からの単層酸化グラフェン薄膜形成（酸化，単層剥離，溶液塗布）手法の開発と最適化。
- ②化学的還元と加熱還元・脱水反応の組み合わせによる酸化グラフェンの低温還元手法の開発。
- ③酸化過程を要しない直接剥離による単層グラフェン溶液作製および薄膜塗布手法の開発。
- ④グラフェン導電膜を透明電極として用いた有機薄膜太陽電池の開発。
- ⑤グラフェン導電膜をソース／ドレイン電極として用いた有機電界効果トランジスタ（OFET）の形成と評価。

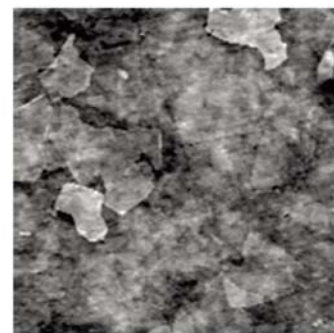
である。これらの課題の遂行により、グラフェン導電膜の実用性を実証し、外部資金の獲得につなげることを目指している。

### 2 研究成果の概要

上記のそれぞれの課題について得られた研究成果について概要を以下に記す。

① 単結晶グラファイト粉末を酸化し、水中で剥離することにより酸化グラフェンが得られ、その水溶液を塗布することで酸化グラフェン薄膜が得られる。この剥離／積層プロセスを改善することにより、数 $\mu\text{m}$ 大の酸化グラフェン薄膜が平坦に密集して積層した薄膜を得ることに成功した。具体的には、酸化グラファイトを水中で単層剥離する際に、超音波を印加せず、酸化グラファイト分散溶液の遠心分離・沈殿分取・沈殿再分散という手順を多数回繰り返して層間剥離を徐々に進行させることにより、より大きな単層剥離グラフェンが得られることを見いだしている。また薄膜積層の際に、濃厚な酸化グラフェン水溶液をスピコート法により塗布することで、酸化グラフェン薄片が基板に対して平行に、かつ密集して配向した薄膜が得られることが分かった。図1に、このような手法で得られた酸化グラフェン薄膜の原子間力顕微鏡像を示す。

② 課題①で作製した酸化グラフェン薄膜をまずヒドラジンで化学還元し、続いて真空加熱還元する、という2段階での還元を行うことで、より低い温度で還元が進行し、薄膜の導電性が向上することを見いだした。図2に酸化グラ



← 10  $\mu\text{m}$  →

図1 スピコートした酸化グラフェン薄膜のAFM像

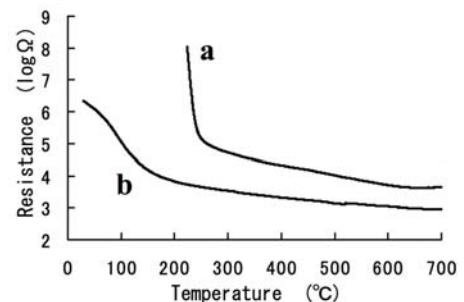


図2 (a)酸化グラフェン薄膜、および(b)ヒドラジン還元したグラフェン薄膜を真空中加熱した際の抵抗値変化

フェン薄膜, 及びヒドラジン還元したグラフェン薄膜を真空中で加熱した際の電気抵抗値の変化を測定した結果を示す。(a)の酸化グラフェンは200°C以上に加熱しないと抵抗値が減少しないが, (b)のヒドラジン還元した薄膜は室温でも導電性を持ち, より低い加熱温度で抵抗値が減少することが判明した。

③ クロロホルムやDMF, NMPといった極性溶媒中にグラファイト粉末を分散させ超音波を印加することによっても, グラファイトの単層剥離が進みグラフェンが得られた。しかしこの手法で作製したグラフェンは粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満と小さく, また配向した薄膜を形成することが困難で, 高い導電性をもつ薄膜を形成することが難しい, ということが判明した。現在, 剥離/薄膜形成手法の改良を行っている。

④ 酸化グラフェンをガラス基板に塗布し, その後②の手法で還元することにより, 可視光透過率約65%で1k  $\Omega/\text{sq}$ のシート抵抗を持つ透明電極基板を形成した。この上にポリチオフェン(P3HT)/フルーレン誘導体(PCBM)系のバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を塗布法により作製したところ, これまでに最高で1.0%の光電変換効率が得られた(図3)。グラフェン透明電極のシート抵抗の低減により, さらに高い光電変換効率が達成できると考えている。

⑤ 酸化グラフェン水溶液を, 光リソグラフィ法を用いてゲート誘電体上へ電極形状に塗布し, さらに②で示した手法で還元することにより, ボトムコンタクト用のソース/ドレイン電極を形成した。この上にP3HTチャンネル層を塗布形成してp型OFETを形成し, その動作特性を測定したところ, これまでに最高で $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度が得られた(図4)。また, チャンネル層にペンタセンやC<sub>60</sub>の蒸着膜を用いたOFETでも, それぞれ良好なp型およびn型の動作特性が得られている。

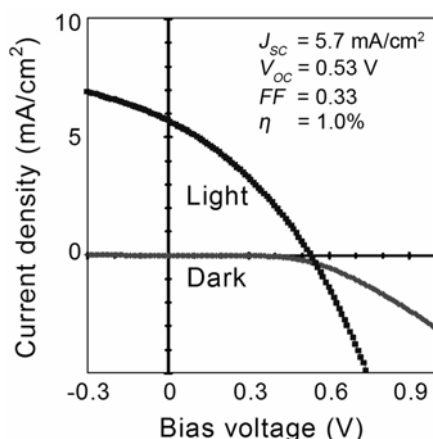


図3 グラフェン透明電極を用いたP3HT/PCBM系有機薄膜太陽電池の電流密度-電圧特性

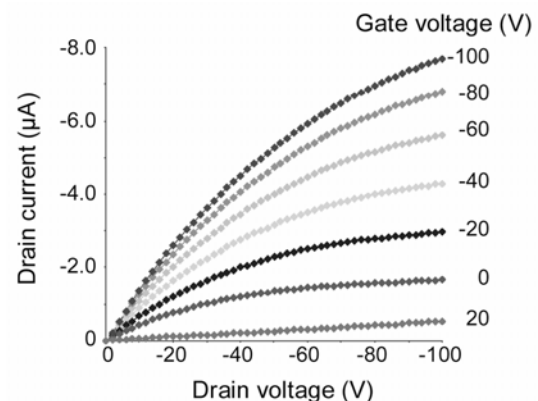


図4 グラフェン薄膜をソース/ドレイン電極に用いたボトムコンタクト型P3HT塗布薄膜FETの出力特性

### 3 今後の展望

課題④ではグラフェン透明電極を用いて光電変換効率1%をもつ有機薄膜太陽電池の開発に成功したが, 実用化を目指す上ではさらなる効率向上が必須である。グラフェン薄膜へのドーピングによるキャリア濃度の向上が鍵であり, 現在その手法の開発を進めている。また波長利用効率を向上するにはタンデム型の太陽電池形成が必要であり, その中間電極としてグラフェンを用いる手法についても研究を進めている(平成21年度プロジェクト研究課題)。課題⑤のOFET形成については, 塗布形成したグラフェン薄膜電極が金電極よりも優れた特性を示すことを裏付ける実験結果が最近得られている。OFETの全塗布形成手法の開発や, グラフェン電極/有機半導体界面の接合状態の解析についても, 現在研究を進めている。これらの研究成果をもって, 大型の外部資金獲得に向けた活動を今後行っていきたい。