

氏名	菅沼 洗一
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記号番号	博理工甲第 898 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 22 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	可溶化グラフェンを用いた新奇高機能電界効果トランジスタの開発
論文審査委員	委員長 准教授 上野 啓司 委員 教授 白井 肇 委員 教授 矢口 裕之 委員 准教授 坂本 章

## 論文の内容の要旨

電界効果トランジスタ (FET) はゲート、ソース、ドレインの三つの電極と誘電体層、半導体層から成る素子であり、ゲート電圧によってソース-ドレイン電極間の電流を制御することで論理回路、増幅回路を形成する素子として広く用いられている。中でも半導体層に溶液塗布形成が可能な有機/無機材料を用いた素子は、インクジェット印刷やスクリーン印刷等の技術を利用した塗布形成による素子の軽量化、フレキシブル化、大面積化、低コスト化によって、電子ペーパーやフレキシブルディスプレイの駆動素子、RFID (Radio Frequency Identification) 素子等、軽量性、フレキシブル性が求められる電子素子への応用が期待されている。FET 素子は真空プロセスを必要としない一貫した溶液塗布プロセスにより形成する事が望ましいが、溶液塗布形成が可能な電極材料については報告が少ない。そこで本研究では溶液塗布形成が可能な新奇電極材料としてグラフェンに着目し、FET の電極としての応用を試みた。

グラフェンは層状物質であるグラファイトの単位層であり、炭素原子が蜂の巣状に結合した二次元シート状の物質で高い電荷移動度、室温での半整数量子ホール効果、弾道的キャリア輸送等、特異な物性を持つことから次世代電子材料として高い関心を持たれている。グラフェンを得る方法として、主に単結晶グラファイトの機械的剥離、化学気相成長法 (CVD) による成膜、グラファイト粉末の酸化による化学的剥離がある。中でも酸化剥離法により合成される酸化グラフェンはグラフェンに種々の親水性官能基が結合した構造を取っており、均一分散した溶液を得ることが可能なため、溶液プロセスの適用による均一で大面積な成膜が可能である。酸化グラフェンは酸化により  $\pi$  共役系が破壊されるため絶縁体となるが、還元処理を行うことで  $\pi$  共役系を回復し、グラフェン化することで溶液プロセスにより導電性薄膜を成膜することが可能である。またグラフェンは  $\pi$  共役系を持つと共に、可視光を透過する性質を持つため、電極として用いることで有機半導体との接触抵抗低減による素子の高性能化や、透明な素子の作製が可能になると考えられる。

本研究では酸化グラフェン溶液を用いて塗布形成を行ったグラフェン電極を用い、ボトムコンタクト型 FET、トップコンタクト型 FET、CMOS インバータ回路を作製、素子性能の評価を行った。

ボトムコンタクト型 FET は  $\text{SiO}_2/p^+\text{Si}$  基板上にグラフェン電極をパターンニングし、 $p$  型素子として P3HT、ペンタセン、 $n$  型素子として  $\text{C}_{60}$  を用いた素子形成を行った。作製したグラフェン電極素子は  $p$  型、 $n$  型共に Au を電極とした素子よりも優れた素子性能を示し、酸化グラフェン溶液を用いて形成したグラフェ

ンが FET の塗布電極材料として有用であることが証明された。

トップコンタクト型 FET はガラス基板上にパターンニングしたグラフェン電極を転写することで素子形成を行った。グラフェン電極を熱剥離転写法、ラミネート転写法の 2 通りの手法により転写形成し、P3HT を活性層とした素子を作製したところ、ラミネート転写を行った素子でより優れた素子性能が得られたことに加え、高い大気安定性を示すことが確認された。また、透明なポリイミドを基板として用いることで、半透明な P3HT-FET 素子の塗布形成を行った。

CMOS インバータ回路は  $p$  型に有機半導体である P3HT または TIPS ペンタセン、 $n$  型に Li をドーブした ZnO 薄膜を用いて、同一基板上に  $p$ 、 $n$  チャネルを作り分けることで作製した。作製した素子は明確なインバータ特性を示し、TIPS ペンタセン-Li(1%)ZnO 素子において、約 10 の電圧ゲインが得られた。

これらの結果より、酸化剥離法により合成した酸化グラフェン溶液は様々な構造の素子に適用することが可能な塗布電極材料として非常に有用であり、グラフェンは今後のフレキシブルエレクトロニクスデバイスの発展に無くてはならない材料になると考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成 25 年 1 月 29 日（火）に公開で開催した。発表会においては、研究成果の発表、および学位論文の内容についての質疑応答が行われた。その結果、研究成果が国際的水準に達していること、および申請者の本学問分野における理解度が十分であることが確認された。よって審査委員会は、本学位論文の申請者が博士（理学）の学位授与にふさわしいと判断し、全会一致で「合格」と判定した。以下に、本学位論文の要旨を示す。

電界効果トランジスタ（FET）はゲート、ソース、ドレインの三つの電極と誘電体層、半導体層から成る素子であり、ゲート電圧によってソース-ドレイン電極間の電流を制御することで論理回路、増幅回路を形成する素子として近年広く用いられている。中でも半導体層に溶液塗布形成が可能な有機/無機材料を用いた素子は、インクジェット印刷やスクリーン印刷等の技術を利用した塗布形成による素子の軽量化、フレキシブル化、大面積化、低コスト化によって、電子ペーパーやフレキシブルディスプレイの駆動素子、RFID（Radio Frequency Identification）素子等、軽量性、フレキシブル性が求められる電子素子への応用が期待されている。FET 素子は真空プロセスを必要としない一貫した溶液塗布プロセスにより形成する事が望ましいが、溶液塗布形成が可能な電極材料については報告が少ない。そこで本研究では溶液塗布形成が可能な新奇電極材料としてグラフェンに着目し、FET の電極としての応用を試みた。

グラフェンは層状物質であるグラファイトの単位層であり、炭素原子が蜂の巣状に結合した二次元シート状の物質で高い電荷移動度、室温での半整数量子ホール効果、弾道的キャリア輸送等、特異な物性を持つことから次世代電子材料として高い関心を持たれている。グラフェンを得る方法として、主に単結晶グラファイトの機械的剥離、化学気相成長法（CVD）による成膜、グラファイト粉末の酸化による化学的剥離がある。中でも酸化剥離法により合成される酸化グラフェンはグラフェンに種々の親水性官能基が結合した構造を取っており、均一分散した溶液を得ることが可能なため、溶液プロセスの適用による均一で大面積な成膜が可能である。酸化グラフェンは酸化により $\pi$ 共役系が破壊されるため絶縁体となるが、還元処理を行うことで $\pi$ 共役系を回復し、グラフェン化することで溶液プロセスにより導電性薄膜を成膜することが可能である。またグラフェンは $\pi$ 共役系を持つと共に、可視光を透過する性質を持つため、電極として用いることで有機半導体との接触抵抗低減による素子の高性能化や、透明な素子の作製が可能になると考えられる。

本研究では酸化グラフェン溶液を用いて塗布形成を行ったグラフェン電極を用い、ボトムコンタクト型 FET、トップコンタクト型 FET、CMOS インバータ回路を作製、素子性能の評価を行った。

ボトムコンタクト型 FET は  $\text{SiO}_2/p^+\text{Si}$  基板上にグラフェン電極をパターンニングし、 $p$  型素子として P3HT、ペンタセン、 $n$  型素子として  $\text{C}_{60}$  を用いた素子形成を行った。作製したグラフェン電極素子は  $p$  型、 $n$  型共に Au を電極とした素子よりも優れた素子性能を示し、酸化グラフェン溶液を用いて形成したグラフェンが FET の塗布電極材料として有用であることが証明された。

トップコンタクト型 FET はガラス基板上にパターンニングしたグラフェン電極を転写することで素子形成を行った。グラフェン電極を熱剥離転写法、ラミネート転写法の 2 通りの手法により転写形成し、P3HT を活性層とした素子を作製したところ、ラミネート転写を行った素子でより優れた素子性能が得られたことに

加え、高い大気安定性を示すことが確認された。また、透明なポリイミドを基板として用いることで、半透明な P3HT-FET 素子の塗布形成を行った。

CMOS インバータ回路は  $p$  型に有機半導体である P3HT または TIPS ペンタセン、 $n$  型に Li をドーブした ZnO 薄膜を用いて、同一基板上に  $p$ ,  $n$  チャネルを作り分けることで作製した。作製した素子は明確なインバータ特性を示し、TIPS ペンタセン-Li(1%)ZnO 素子において、約 10 の電圧ゲインが得られた。

これらの結果より、酸化剥離法により合成した酸化グラフェン溶液は様々な構造の素子に適用することが可能な塗布電極材料として非常に有用であり、グラフェンは今後のフレキシブルエレクトロニクスデバイスの発展に無くてはならない材料になると考えられる。

以上の研究成果は原著論文として、2 報が *Applied Physics Express* 誌に掲載され、他 1 報が作成中である。いずれも菅沼氏が筆頭著者である。また国際学会における英語での口頭・ポスター講演も複数回行っている。本研究で得られた成果は、可溶化グラフェンの応用、特に薄膜 FET の電極塗布形成に向けた重要な知見であり、本分野の発展に貢献しているといえる。以上を総合し、審査委員会は本論文が博士論文として十分な価値があるものと判断し、「合格」と判定した。