



埼玉大理<sup>1</sup>, 東大院新領域<sup>2</sup>, 埼玉大院理工<sup>3</sup>  
吉田雅史<sup>1</sup>, 斉木幸一郎<sup>2</sup>, 上野啓司<sup>3</sup>

E-mail: kei@chem.saitama-u.ac.jp

研究の背景

- 近年, グラファイトの単層シートであるグラフェンの物性が再び注目を集めている
- 単層グラフェン: 特異な電荷キャリア: 有効質量ゼロのキャリアが存在 (massless Dirac fermions)
- 高い電荷移動度 ( $\mu > 15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )
- 室温でも観測可能な弾道的電荷輸送 ( $\sim 0.3\mu\text{m}$ )
- 室温でも観測可能な“半整数”量子ホール効果
- 無キャリア状態での電気伝導

絶縁基板上への単層グラフェン試料形成の実現による

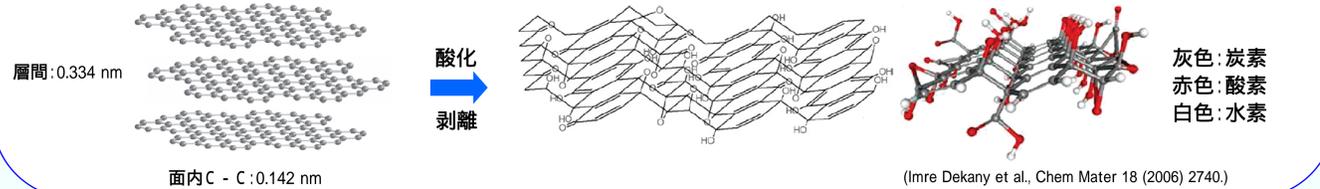
A.K. Geim and K.S. Novoselov, Nature Mat. 6 (2007) 183, 等

- グラフェン試料の絶縁性基板上への形成: グラファイトを粘着テープなどで機械的に剥がし, 熱酸化シリコン基板にこすりつけることで作製
- 確実性は低く, 大面積な試料を大量に得られない
- 酸化グラファイトに注目: 水中で単層に剥離可能
- 基板上に積層し, 酸化グラフェン薄膜形成
- 薄膜を還元し, グラフェン薄膜化<sup>[1-3]</sup>



粘着テープで劈開したグラファイト薄片  
http://www.princeton.edu/~pcem/outreach/REU2006/REU2006Presentations/moskowitz.pdf より

[1] H. C. Schniepp et al., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8535. [2] S. Watcharotone et al., Nano Lett. 7 (2007) 1888. [3] X. Wang et al., Nano Lett. 8 (2008) 323. ほかに多数



他のグラフェン作製手法

- 機械的単層剥離以外のグラフェン作製手法
  - 金属単結晶基板上での炭化水素熱分解
    - Pt, Ni, TaC等の基板上でエチレン, アセチレンなどの不飽和炭化水素ガスを熱分解し, グラフェン生成
    - 多層膜は形成が困難
    - 基板からの電荷移動あり
    - 「グラフェンだけ」の物性測定が困難
  - SiC単結晶基板の真空アニール
    - SiC表面からSiを昇華させ, グラフェンを形成
    - グラフェンの形状は基板表面形状に依存
    - 高温加熱(1400)が必要
    - グラフェン物性への基板からの影響を無視できない
- どちらにしても, 基板から分離することができない

本研究の目標

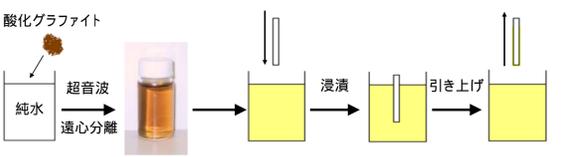
- 化学的手法によりほぼ単層な酸化グラフェンを生成し, この薄片から酸化グラフェン薄膜を形成
  - さらに薄膜を還元することで, 透明かつ高い電気伝導度をもつグラフェン薄膜を形成
  - 高い導電性と透明度を両立し, ITOに匹敵するような, 新しい透明電極材料としての応用可能性を追求
  - あるいは, 有機半導体素子の電極材料としての利用を追求... 「共役電子系」を持つ電極
- グラファイトの電気伝導度... 約20000 S/cm (面内), 数 S/cm (垂直方向)

本研究におけるグラフェン薄膜作製プロセス

- 酸化グラファイト合成と剥離
  - グラファイト粉末 (Aldrich, <20 μm) を濃硫酸中で過マンガン酸カリウムを用いて酸化
  - 反応物を濾過後, 5% HCl水溶液と純水で洗浄
  - 乾燥した酸化グラファイトを純水中に懸濁させ, 超音波洗浄機にかけて層間剥離



- 酸化グラフェン薄膜作製
  - 超音波洗浄機にかけた水溶液を遠心分離機にかけ, 上澄みだけ抽出
  - 上澄み液をホットプレートで約70に加熱
  - UVオゾン処理をしたガラス基板を浸漬・引き上げ



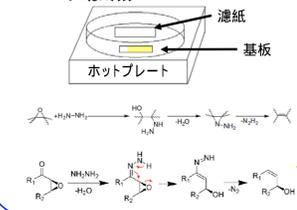
(本ポスターの実験結果は上記手法による薄膜のもの)

他の酸化グラフェン薄膜作製法

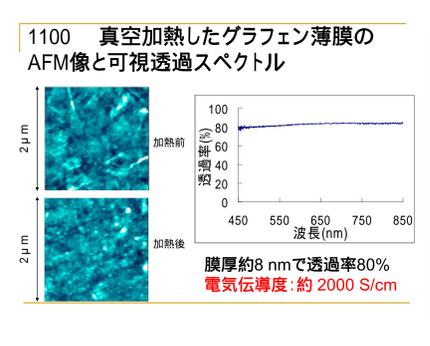
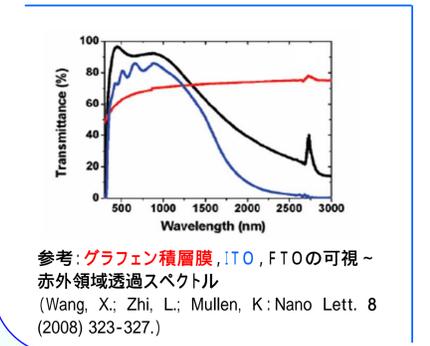
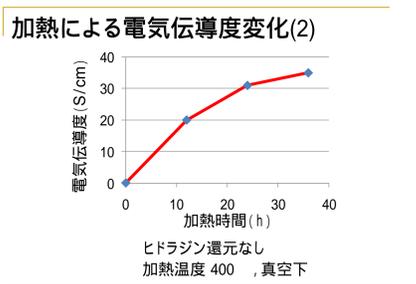
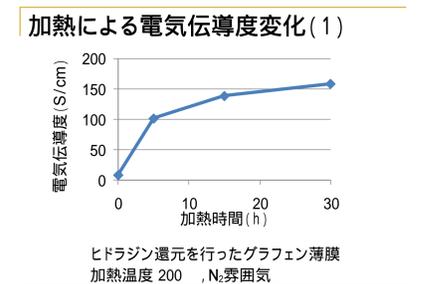
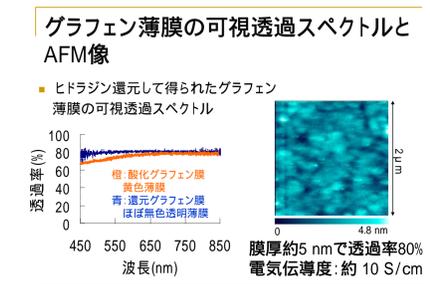
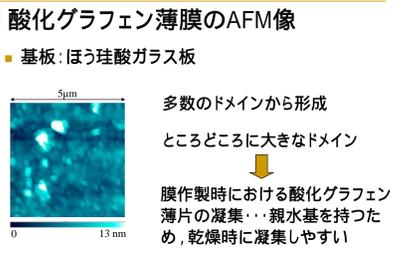
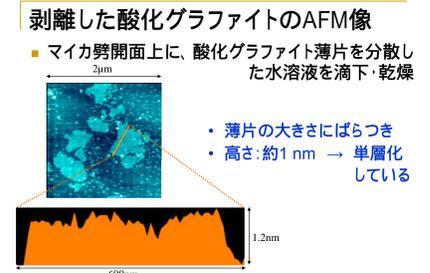
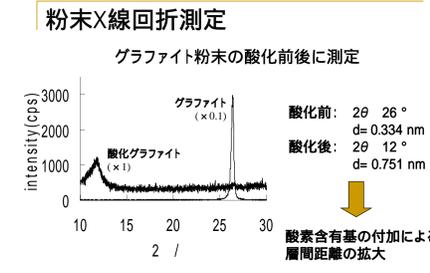
- 透明かつ電気伝導度の高い薄膜形成には, 酸化グラフェン薄片を, 基板と平行・平坦に, かつ密集して積層させることが重要
  - キャスト, スピンコートによる成膜... 溶媒の乾燥中に薄片が凝集する危険性有り. 溶媒の選択が重要.
  - 液-液界面の利用... 水と炭化水素系有機溶媒の界面に酸化グラフェン薄片を分散させ, 親水性表面を持つ基板の引き上げにより薄膜を転写. 単層膜が得られるが, 多層積層は面倒.
  - エアブラシによる吹きつけ... 150程度に加熱した基板表面に, 水に分散させた酸化グラファイト薄片を吹き付けて薄膜化. パターン描画が可能.
- (予稿集データは液-液界面膜の引き上げによるもの)

グラフェン薄膜還元手法

- 化学的還元
    - シャーレに基板とヒドラジン-水和物をしみこませた濾紙を置き, ふたをする
    - ホットプレートで約90に加熱
  - 電気炉加熱による還元
    - ヒドラジン還元を行った薄膜をN<sub>2</sub>雰囲気下, 200で加熱
    - 真空下, 400で加熱 (ヒドラジン還元無し)
    - 真空下, 1100で加熱 (ヒドラジン還元無し)
- 今回はこの3通りの手順  
昇温速度: 1 /min  
降温速度: 5 /min



実験結果



ヒドラジン還元をした後に加熱をする方が, 電気伝導度の値が大きい。ヒドラジン還元することで酸化グラファイトの官能基が変化し, 脱離しやすくなる。  
1100まで加熱すると, 可視光領域での透過率80%台で, 10<sup>3</sup> S/cm台まで電気伝導度が向上 (ITO (10<sup>4</sup> S/cm弱) 以上) することができるか?  
透過率を保ったままシート抵抗をITO並にできるか? (10 / 台: 現状500 / )

結果のまとめ・現状の問題点・今後の展望

- 薄膜の透過率... 膜厚10 nm以下であれば十分に高い(80%台)。可視光領域では特定の光吸収無し。
- 電気伝導度... 高い電気伝導度を得るには高温加熱が必要。逆に, 耐熱性が高いともいえる。
- 現状の問題点と解決への展望・実験予定
  - (1) 酸化しすぎ? 酸化グラファイトの酸化度の最適化
    - ... 不必要に酸化しない(酸化剤, 酸化反応プロセスの改善), 単層剥離に必要な最低限な酸化度の探求。
  - (2) 薄膜が平坦でない? 酸化グラフェン剥離・堆積法の改良
    - ... 完全な剥離, 酸化グラフェン薄片の凝集防止, 平坦かつ密集した薄膜形成手法の追求, 基板表面の処理法の改善(清浄化, 平坦化, 親水化)。
  - (3) 還元が不十分? 酸化グラフェン薄膜還元手法の改良
    - ... 他の還元剤の探索, 加熱するにしても百数十程度まで低温化, 還元/堆積の繰り返しによる薄膜形成。