

グラフェン／酸化グラフェンの応用研究

上野 啓司

埼玉大学 大学院理工学研究科 物質科学部門

1. はじめに

グラファイトはFig. 1に示すような層状の結晶構造を持ち、炭素原子がハニカム格子状に sp^2 結合した構成単位層1枚が「グラフェン」と呼ばれる。グラフェンについては、その2次元ハニカム格子構造に由来する特異な物性の発現が、古くから理論的には期待されていた[1-3]。しかし、結晶性が良く平坦で、しかも電極を接合して電気伝導特性を測定できるような大きさを持つグラフェンの単結晶膜を絶縁性基板上に形成するという事は、つい最近まで不可能と考えられていた。ところが2004年、Univ. ManchesterのK. S. Novoselov, A. K. Geimらが、粘着テープを用いて天然グラファイト単結晶を繰り返し劈開し、最後に熱酸化シリコン基板上に薄片を擦りつける、という「機械的剥離手法」を用いることで、単層で数 μm 以上の幅を持つグラフェン薄膜を、絶縁性基板上に形成することに成功した[4]。こうして形成された単層グラフェンに電極を接合し、さまざまな輸送特性の測定を行った結果、例えば室温での量子ホール効果や弾道的キャリア輸送、 $200,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えるキャリア移動度といった、数々の特異な物性が発見された[5]。これらの性質は、ブリュリア

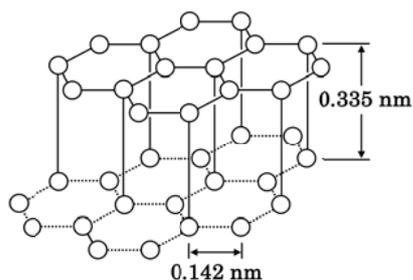


Fig. 1 Crystal structure of graphite.

ン端のK点近傍でバンド曲率がゼロとなるグラフェンの2次元電子系に特有な「有効質量ゼロのキャリア (massless Dirac fermion)」の存在に主に起因している。グラフェンの特異な性質の実証は世界中の基礎物性研究者の注目を集め、以降理論／実験の両分野で膨大な基礎研究が行われてきている。

その一方で、グラフェンのキャリア移動度や導電性の高さを利用した素子材料としての応用についても、非常に活発な研究が行われている。例えば、各種薄型表示装置や太陽電池、タッチパッド用の透明電極、超高移動度トランジスタ、帯電防止膜、様々な基質材料との混合による導電性複合材料、などへの応用が期待されている。しかしこれらの応用を具体的に進めるためには、機械的剥離手法に代わり、大面積な単層グラフェンを簡便かつ再現性よく大量に形成する手法や、様々な種類の基板上にグラフェンを積層し、導電性の高いグラフェン薄膜を形成する手法の開発が必要不可欠である。本稿では、筆者らが共同研究を進めているグラフェンの「化学的手法」による作製や、グラフェンを用いた導電膜の形成手法について解説し、さらにグラフェンを有機半導体薄膜素子の電極に応用した研究に関する成果[6]を報告する。

2. 化学的手法を用いたグラファイト単結晶の単層剥離とグラフェン薄膜作製

化学的手法によるグラフェン形成では、最初に市販のグラファイト単結晶粉末を化学的に酸化することで、酸化グラファイトを得る。酸化グラファイトは酸素含有基の付加により層

間が拡大するとともに親水性を持つため、水中で超音波を照射したり、あるいは遠心分離と再分散を多数回繰り返したりすると水分子が層間に浸透し、層構造がバラバラになり、酸化グラフェンとなる (Fig. 2)。このようにして得られた酸化グラフェン水溶液を塗布して酸化グラフェン薄膜を形成し、最後に還元することで、グラフェン薄膜が得られる。これらの段階の詳細を次に述べる。

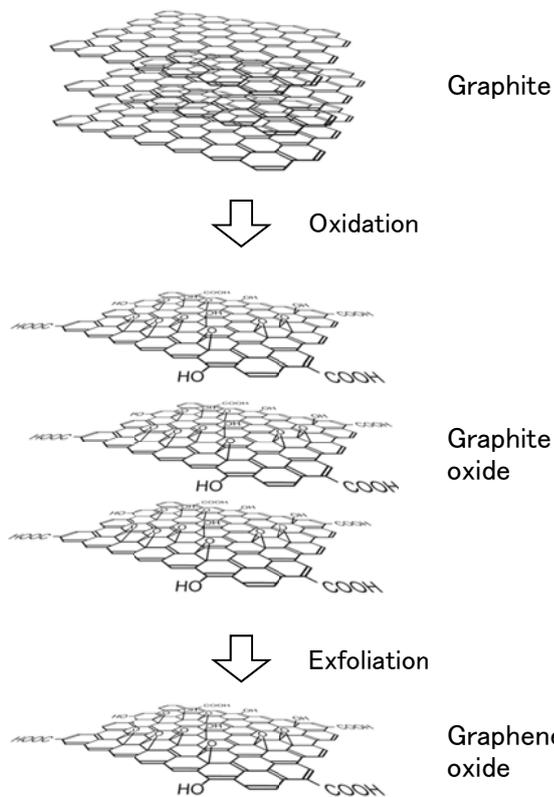


Fig. 2 Schematic view of the fabrication process of graphene oxide.

2. 1 グラファイトの酸化と溶液中単層剥離

グラファイト単結晶粉末の酸化は、modified Hummers法と呼ばれている手法[7-9]を用いた。単層剥離の際には超音波を印加せず、遠心分離と水中への再分散を繰り返してゆっくりと剥離させる手法[8]を用いた。その手順は以下の通りである。

- グラファイト単結晶粉末 (1 g), 硝酸ナトリウム (0.75 g) を濃硫酸 (34.5 mL) に加える。
- 氷浴, 攪拌しながら過マンガン酸カリウム (4.5 g) を加え, 2時間攪拌。
- 緩やかに攪拌しながら5日間放置。
- 溶液を5%硫酸 (100 mL) に加え2時間攪拌。
- 過酸化水素水 (30%, 3 mL) を加え2時間攪拌。
- 溶液を遠心分離 (1000 rpm, 10分) し, 上澄みを廃棄。
- 遠心管に3%硫酸と0.5%過酸化水素水の混合溶液を加え, 沈殿を再分散させてから遠心分離 (7000 rpm, 60分) し, 上澄みを廃棄。この再分散/遠心分離操作を15回繰り返す。
- 遠心管に純水を加え, 再分散・遠心分離 (7000 rpm, 30分)・上澄み廃棄の操作を2回繰り返す。
- 遠心管に純水を加えて再分散させ, 溶液を1日放置した後, 沈殿を除去。
- 沈殿を除いた溶液を遠心分離 (7000 rpm, 60分) し, 上澄みを廃棄。
- 純水を加えて沈殿を再分散させてから遠心分離 (7000 rpm, 60分) し, 上澄みを廃棄。この再分散/遠心分離操作を20回繰り返す。
- 純水を加えて攪拌し, 酸化グラフェン分散水溶液を得る。

これまでの実験では、超音波を印加する方が速やかに単層剥離が進行するが、層内の結合が破壊され、サイズの小さな薄片が多く混入することが判明している。一方、超音波を印加せずに遠心分離洗浄の繰り返しだけで剥離する上記の手法は、十分な単層剥離を進めるには時間がかかるものの、よりサイズの大きな薄片が得られる。粒径の大きなグラファイト粉末を用いた場合には、最大幅が50 μm を超えるような酸化グラフェン薄片が得られている。

2. 2 酸化グラフェン薄膜の塗布形成

酸化グラフェン薄膜は、酸化グラフェン分散溶液を、キャスト法/ディップコート法/スピ

ンコート法／エアブラシを用いたスプレー塗布法、といった様々な薄膜塗布手法を用いて基板上に塗布することで形成している。酸化グラフェンの表面は酸素含有基の付加により親水性が高い。基板にガラスや熱酸化SiO₂被覆Siウエハーを用いる場合には、その表面をUVオゾン処理などで清浄化・親水化すると、親水性酸化グラフェン薄片が親水性基板表面に対して平坦に付着し、配向性の高い緻密な薄膜が得られやすくなる。

2. 3 酸化グラフェン薄膜の還元

グラファイトの酸化の際には、ハニカム格子の二重結合が切断され、エポキシ基、水酸基あるいはカルボキシル基などの酸素含有基が導入されるため、 π 電子共役系が広範囲に破壊されてしまう。そのため分散溶液の塗布で得られる酸化グラフェン薄膜は、ほとんど電気を流さない。これを導電性薄膜とするためには、**Fig. 3**に示すように、付加された酸素含有基を取り除いて、元の π 電子共役系を復活させなければならない。還元手法としては、真空中、あるいは不活性ガスや水素ガス雰囲気中での加熱による酸素含有基の脱離還元、および還元試薬を用いた化学的還元、が試みられている[10]。還元が不十分だったり、ハニカム格子に多量の欠陥が残ったりしてしまうと、単結晶グラフェンの

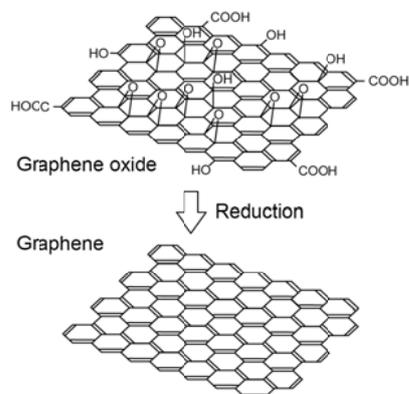


Fig. 3 Schematic view of the production of graphene by the reduction of graphene oxide.

ような高いキャリア移動度や導電性は得られない。いかにして還元を進行させ、欠陥を修復し、 π 電子共役系を十分に復活させるかが、酸化グラフェンを導電性薄膜に応用する上での鍵となる。

加熱還元手法では、酸化グラフェンを高温に加熱すればするほど酸素含有基の脱離が進み、導電性が高くなる。基板として表面が平坦な石英ガラスを用いる場合は、真空度が良ければ1000°C程度まで加熱できる。一方、化学的還元手法では、多くの研究ではヒドラジンによる還元が試みられており、主にその一水和物が用いられている。例えば酸化グラフェンを塗布した基板と、ヒドラジン一水和物を染み込ませた濾紙をシャーレに入れて蓋をし、90°C程度に加熱しながら試料をヒドラジン蒸気に曝すと還元反応が進行し、酸化グラフェンを還元することができる[11]。ただ、このような化学的還元は試料表面付近で起きるため、酸化グラフェンを多層積層した薄膜では内部まで還元が及びにくい。

3. 塗布形成したグラフェン薄膜の有機薄膜素子電極応用

有機発光素子や有機薄膜太陽電池などで必要となる透明電極には、スパッタ成膜したITO薄膜を用いることが多い。しかしよく言われるように、インジウムには限られた埋蔵量・産出地域といった問題があり、将来の原料調達は不透明、である。またフレキシブルなフィルム上に十分な強度を持つITO透明電極を形成することも難しい。そのためさまざまなITO代替材料が提案されており、200,000 cm²/Vsを超えるといわれる非常に高い電荷移動度を持つグラフェンも、その候補の一つである。ただし、グラフェンは半金属であり、キャリア密度は単体金属やITOより小さい。グラフェンが積層したグラファイト単結晶の場合には、層間相互作用によ

り価電子帯と伝導帯がわずかに重なり、室温で $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の同数の自由電子／正孔が存在する。電気伝導度は電荷密度・電荷移動度・電荷素量の積で表されるので、理想的なグラフェン単結晶薄膜の電気伝導度は、ITOよりは大きいものの、通常の金属元素よりは小さい。一方でグラフェンは、キャリア密度が低いのでプラズマ周波数が小さい。プラズマ振動の観点では、グラフェンは可視光だけでなく、ITOが反射するような赤外光も透過することができる。しかしバンドギャップのない半金属であるため、電子遷移による可視光の吸光度はITOより大きい。グラフェンをITOに代わる透明電極として利用するためには、これらの性質を踏まえた上で、薄くて光透過率が高く、その一方で電気伝導度が高く、実用上十分に低いシート抵抗を持つグラフェン薄膜を形成しなければならない。もし透明性を必要としない応用、例えばグラフェンを有機電界効果トランジスタ (FET) のソース／ドレイン電極として利用する場合には、厚く塗布することで十分に抵抗値を下げる事ができる。

グラフェンを有機半導体に接する電極として用いる場合には、通常の金属元素やITOなどの導電性酸化物とは異なり、 π 電子共役系が電気伝導を担っている、ということが利点となる可能性がある。一般に半導体素子では、電極と半導体層との接合界面に余計な障壁がなく、電荷移動が妨げられないような接合が実現できることが望ましい。多くの有機半導体は π 電子軌道が電荷移動を担っているので、 π 電子共役系を持つグラフェン電極との間で、良好な接合界面の形成が期待できる。またグラフェンの表面は、化学的に安定で不純物による劣化を受けにくい。そのため、塗布成膜したグラフェン電極と有機半導体の接合界面では、電極表面の酸化や不純物汚染に起因する電荷移動への悪影響が抑制された清浄な界面が得られる。有機半

導体素子を塗布法により低コストで作製することは、実用化を目指す上で達成すべき重要な課題であり、グラフェン塗布電極のもつ可能性は非常に大きい。

4. グラフェン薄膜透明電極を用いた有機薄膜太陽電池

グラフェン塗布膜を透明電極として用いた塗布型の有機薄膜太陽電池を作製し、ITO代替、さらに塗布可能な透明電極としての可能性を検証した。作製した太陽電池の全体構造をFig. 4に示す。

まず表面をUVオゾン洗浄して親水化した石英ガラス基板の上に酸化グラフェン水溶液 (0.5 wt%) をスピコートし、酸化グラフェン薄膜を形成した。Fig. 5に、この酸化グラフェン薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。数 μm 大の酸化グラフェン薄片が緻密に積層していることが分かる。次にこの薄膜を、密閉容器中で90°Cに加熱しながらヒドラジン-水和物の蒸気に15分間曝し、化学的還元処理を施した。さらに、600°C、6時間の真空加熱還元処理を施し、グラフェン透明電極を得た。Fig. 6は、このグラフェン透明電極の可視～近赤外領域での光透過スペクトルである。この透明電極で用いたグラフェン薄膜の厚さは約10 nm、電気伝導度は約1000 S/cm、シート抵抗は約1 k Ω /sqであった。

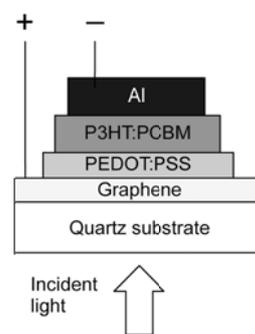


Fig. 4 Schematic view of an organic thin film solar cell fabricated on a graphene transparent electrode.

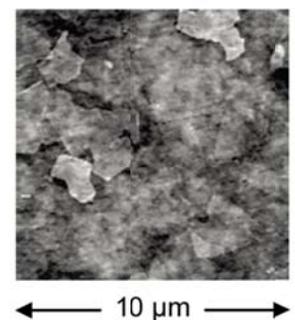


Fig. 5 AFM image of a spin-coated graphene oxide thin film on a quartz glass substrate.

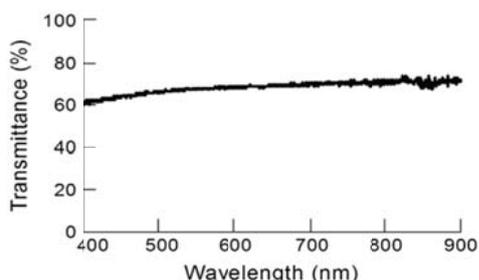


Fig. 6 Optical transmittance spectrum of a graphene transparent electrode for the organic thin film solar cell.

このように形成したグラフェン透明電極上に、正孔輸送層として機能する導電性ポリマー poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)層をスピコートした (膜厚約 25 nm)。続いて, poly(3-hexyl thiophene-2,5-diyl) (P3HT) と [6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM)の混合クロロベンゼン溶液 (P3HT: 20 mg/mL, PCBM: 16 mg/mL) をスピコートして光電変換層を形成した (膜厚約350 nm)。さらにこの層の上にアルミニウムを真空蒸着し, 上部対向電極とした。最後に, 試料を150°Cの真空乾燥炉中で25分間アニールした。

以上の手順でグラフェン透明電極上に作製した有機薄膜太陽電池の, 暗所及び疑似太陽光 (AM 1.5G, 100 mW/cm²) 照射下での*J-V*特性を Fig. 7に示す。この試料では, 光電変換効率 (η) 1.0%, 曲線因子 (*FF*) 0.33が得られている。これまでの実験では, グラフェン透明電極の膜厚を薄くして光透過率を上げて, 電極のシート抵抗が高くなってしまったために短絡電流密度 (*J_{sc}*) が低下し, その結果 η と *FF* も低下することが判明している。また, シート抵抗が約15 Ω /sqの ITO透明電極上に同じ試薬・手順で作製した素子では, 曲線因子0.60と光電変換効率3.5%が得られていることから, グラフェン透明電極の高い直列抵抗が電流を抑制し, 光電変換効率を低下させていると考えられる。

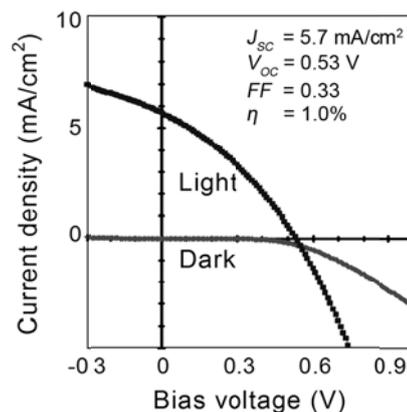


Fig. 7 *J-V* curves of a P3HT/PCBM thin film solar cell fabricated on a graphene transparent electrode. Light: under the illumination of simulated solar light (AM 1.5G, 100 mW/cm²), Dark: no illumination.

以上の結果から, グラフェン透明電極を用いた有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させるためには, 電極のシート抵抗値をより低くしなければならないことが分かる。そのためにはグラファイトの酸化, 還元および薄膜形成のすべての過程を見直し, 大面積で十分に還元されたグラフェン薄片を, 基板上に隙間無く, 平坦に積層できる手法の開発が必須である。また不純物添加によるキャリアドーピングも, 導電性の向上には有効である。現時点ではグラフェン薄膜に対して効果的にキャリアドーピングが可能で, しかも大気中でも安定な不純物添加手法は開発途上であり, 今後さらなる研究が必要である。

5. グラフェン電極を用いた有機FET

有機FET素子の電極としてのグラフェンの応用可能性を探るため, 熱酸化SiO₂皮膜を形成した導電性p⁺ Siウエハーをゲート基板とし, グラフェン塗布膜をソース/ドレイン電極とするボトムコンタクト型の有機FETを作製した。その構造を Fig. 8に示す。まず熱酸化Si表面に hexamethyldisilazane (HMDS)の単分子膜を形成し, その上にpoly(methyl methacrylate) (PMMA)を塗布した。続いて光リソグラフィによりPMMAを電極形状に除去し, そこに酸化グラフ

エンを選択的に塗布した。電極周囲のPMMAを除去した後、酸化グラフェンをヒドラジン曝露と真空加熱により還元してグラフェン電極を形成した。最後にP3HTのクロロベンゼン溶液をグラフェン電極上に滴下して有機チャンネル層とし、ボトムコンタクト型のFETを形成した(チャンネル長100 μm , チャンネル幅1 mm)。

このようにして作製したFETの出力特性の測定結果をFig. 9に示す。FETはp型の動作特性を示し、ドレイン電圧に対してドレイン電流が直線的に立ち上がっていることから、グラフェン電極とP3HTの接合が良好であることがわかる。このFETの移動度は $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (飽和領域)であり、塗布電極および塗布P3HT薄膜を用いたボトムコンタクト型FETとしては良い性能が得られている。この他に、グラフェン電極上にペンタセン薄膜を真空蒸着して形成したFETでもp型動作を確認している。また、 C_{60} の真空蒸着

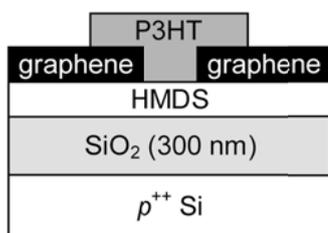


Fig. 8 Schematic view of an organic FET with graphene source/drain electrodes.

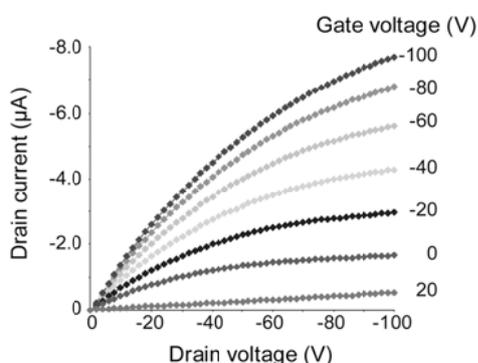


Fig. 9 Output characteristics of the P3HT thin film FET with graphene source/drain electrodes.

膜やPCBMの塗布膜を用いたFETがn型動作することも確認している。

6. 謝辞

本稿で紹介した実験結果は、研究室所属の石川良君、菅沼洸一君、吉田雅史君、中山真一君らによって行われたものです。また研究成果の一部は、東京大学大学院新領域創成化学研究科・斉木幸一朗教授、埼玉大学大学院理工学研究科・白井肇教授との共同研究によるものです。ここに感謝致します。

7. 参考文献

- [1] P. R. Wallace: Phys. Rev., **71** (1947) 622.
- [2] M. Tsukada and T. Uda: Kotai Butsuri, **7** (1972) 601.
- [3] T. Ando and T. Nakanishi: J. Phys. Soc. Jpn., **67** (1998) 1704.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: Science **306** (2004) 666.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov: Nature Mater. **6** (2007) 183.
- [6] K. Ueno: J. Vac. Soc. Jpn. **53** (2010) 73.
- [7] W. S. Hummers, Jr. and R.E. Offeman: J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 1339.
- [8] M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara and M. Ohba: Carbon **42** (2004) 2929.
- [9] P. Liu, K. Gong, P. Xiao and M. Xiao: J. Mater. Chem. **10** (2000) 933. [10] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff: J. Mater. Chem. **16** (2005) 155.
- [10] S. Park and R. Ruoff: Nature Nanotech. **4** (2009) 217.
- [11] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff: Carbon **45** (2007) 1558.