

層状物質ドーピングによる高導電グラフェン透明薄膜作製

Fabrication of highly conductive graphene transparent films by doping layered materials

埼玉大院理工¹, 三菱ガス化学 (株)² °竹内 彩¹, 後藤拓也², 上野啓司¹

Saitama University¹, Mitsubishi Gas Chemical Company²

°Aya Takeuchi¹, Takuya Gotou², and Keiji Ueno¹

E-mail: s12mc118@mail.saitama-u.ac.jp

[序論]タッチパネルや薄膜太陽電池などで必要となる透明導電膜には、ITO (Indium tin oxide) 薄膜が専ら用いられている。しかし ITO の主材料であるインジウムは偏在や枯渇が懸念されるため、代替材料として非常に高いキャリア移動度を持つグラフェンが注目されている。しかし、グラフェンはキャリア密度が低いため、キャリア密度とキャリア移動度の積である電気伝導度が通常の金属元素よりも小さい。そこでキャリア密度を上昇させるために濃硝酸、塩化金、塩化鉄のような強力な酸化剤を用いたドーピング処理が行われている[1]。しかしこれらの処理を行った試料は大気中では不安定である。そこで本実験では、グラフェンと同じ層状構造を持ち、金属性を示す遷移金属ダイカルコゲナイド NbSe₂, NbS₂ をドーピング剤として使用することで、電気伝導度の向上とその安定化を試みた。

[実験] グラフェン膜の形成は、グラファイト粉末を modified Hummers 法[2]によって酸化、単層剥離した酸化グラフェン水溶液を用いて行った。洗浄した石英ガラス基板上に酸化グラフェン膜をスピンコートし、ヒドラジン還元、真空加熱還元 (500 °C, 8 h) を施すことでグラフェン膜を形成した。一部の試料には、ヒドラジン還元前にドーピング剤として単層 NbSe₂ 溶液をスプレーコートした。単層 NbSe₂ は、粉末 NbSe₂ を 1-シクロヘキシル-2-ピロリドンに溶かし、超音波を照射することで得た。さらに、作製した各試料を窒素/硫黄混合気流中で加熱 (500 °C, 1 h) した。これらの試料はまず可視光透過率を測定し、続いて金電極を蒸着し、四端子法でシート抵抗を測定した。

[結果・考察] Table 1 に、NbSe₂ ドーピング、および硫化の前後におけるシート抵抗の変化を示す。まずグラフェンと NbSe₂ を積層することで、同一の光透過率でのシート抵抗が大幅に低下し、ドーピング剤としての有効性が確認された。また各試料を硫黄雰囲気化で加熱すると、さらにシート抵抗が減少した。これは硫黄雰囲気下での加熱により還元がさらに進行し、加えて NbSe₂ 積層膜では試料作製中に生じた Nb 酸化物が硫化され、NbS₂ になったためと考えている。現在、グラフェン膜上に Nb 前駆体を用いた NbS₂ 膜の作製を行い、シート抵抗の改善を試みている。また X 線光電子分光による薄膜組成や化学状態の解析も進めており、詳細は当日報告する。

[参考文献] [1] S.Bae et al., Nature Nanotech. **5** (2010) 574. [2] M. Hirata et al., Carbon **42** (2004) 2929.

Table 1 Electric conductivity and optical transmittance of transparent conductive films prepared from graphene with/without NbSe₂ doping.

	Sheet resistance [kΩ/sq]	Optical transmittance (at 550 nm) [%]	Sheet resistance after sulfurization [kΩ/sq]	Optical transmittance after sulfurization (at 550 nm) [%]
With NbSe ₂	6.5	81	3.8	70
Without NbSe ₂	25	81	14	69