

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01911

研究課題名（和文）透明センサーへの応用を目指したグラフェンへの安定なN型ドーピング技術の開発

研究課題名（英文）Development of stable N-type doping process for graphene aiming at application to transparent sensors

研究代表者

衛 慶碩（Wei, Qingshuo）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：30709564

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,560,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、グラフェンに安定したn型ドーピングを行うための革新的な方法に焦点を当てている。前半では、光塩基発生剤（PBG）と紫外線の照射を組み合わせた光誘起電子ドーピング技術を確立した。後半では、このアプローチをさらに発展させ、紫外線照射下でポリエチレングリコール（PEO）とポリベンゾイミダゾール（PBG）を混合して使用することで、グラフェンにおけるn型ドーピングの均一性と長期安定性を向上させた。このハイブリッド手法は、コスト効率に優れ、拡張性があり、160日以上にわたって安定性を維持することが実証された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンにおける制御された安定な n 型ドーピングは、関係する学術分野において長年の課題であった。紫外線照射下における光塩基発生剤（PBG）とポリエチレンオキシド（PEO）ハイブリッドを利用しこの課題を解決した我々の斬新なアプローチは、化学的にも社会的にも非常に意義深い。n型ドーピングの安定性と均一性を確保することで、高性能な電子、熱電アプリケーションの開発が促進される。社会的には、ドーピング技術の費用対効果、長期安定性に特徴を有するこの手法が確立されることで、さまざまな分野の製品製造プロセスに広く採用されることが期待され、革新的なアプリケーションの誕生が見込まれ、生活の質の向上につながる。

研究成果の概要（英文）：This research focuses on innovative methods to achieve stable n-type doping in graphene, which is critical for several advanced applications. In the early stage, we present a photoinduced electron doping technique using photobase generators (PBG) combined with UV irradiation, which allows precise control of doping and patterning in graphene to create high performance pn junctions. This method demonstrated high electron mobility and stable doping, paving the way for applications in transparent electronics and temperature sensing. In the later part, we further extend this approach by using a blend of PBG and polyethylene oxide (PEO) under UV light to improve the uniformity and long-term stability of n-type doping in graphene. This hybrid method proved to be cost-effective, scalable, and stable for over 160 days, overcoming previous limitations and demonstrating the potential for practical applications in thermoelectric devices.

研究分野：応用物理

キーワード：Graphene Doping n-type stability

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、高い電荷キャリア移動度や優れた熱伝導率といった優れた特性により、フレキシブル透明電極、センサー、熱電素子、また、光電子デバイスにも応用できる材料として研究者の関心を集めていた。しかし、グラフェンでは、**p** 型 (正電荷キャリアまたは「ホール」) と **n** 型 (負電荷キャリアまたは電子) が混在し、ドーピングを制御して差別化することが困難であるため、グラフェンベースのデバイスにおける実用的なアプリケーションの開発がなされてこなかった。その後、グラフェンへの **p** 型ドーピングは実現可能となったが、安定かつ高効率で **n** 型にドーピングすることはできないままであった。これらのことから、グラフェンへの **n** 型ドーピング手法を開発することは、グラフェンという同一部材において、**p** 型と **n** 型を制御して使用できることとなり、その潜在能力を最大限に引き出し様々な用途に利用するための重要なステップと考えた。

パターン形成技術は、グラフェンデバイスの製造に有効な手段であり、ドーパントの配置を正確に制御し、異なるドーピングタイプの領域を定義することを可能にする。この目的のために、フォトリソグラフィや化学気相成長法 (CVD) などのさまざまなパターン形成技術が文献で紹介されている。CVD 技術では、成長前に基板のドーピングを制御することで、パターン化された基板上的の特定の領域にグラフェンを成長させる。パターン化技術の選択は、解像度要件、スケーラビリティ、および希望するドーピング方法との互換性によって決まる。グラフェン中の正孔/電子濃度を微調整するために光照射を用いることは、先駆的な研究で実証されており、パターン化とドーピング制御を同時に行うことができる可能性を示しており、グラフェンにおける正確かつ可逆的なドーピング変調に光照射が有効であることを示している。しかし、これらの先駆的な研究にもかかわらず、グラフェンに適合する PBG がなかったため、光照射によって安定的にドーピング制御する手法は確立できていなかった。

2. 研究の目的

この研究の目的は、グラフェンに安定かつ制御可能な **n** 型ドーピングを行うための手法を開発し、最適化することである。従来のドーピング技術には、不安定さ、均一性の欠如、ドーピング濃度の制御の難しさといった限界がある。光塩基発生剤 (PBG) を用いた光誘起電子ドーピングや、紫外線照射下での PBG とポリエチレンオキシド (PEO) の混合といった革新的なアプローチを導入することで、ドーピングの安定性と均一性を高め、ドーピングプロセスを正確に制御し、拡張性とコスト効率

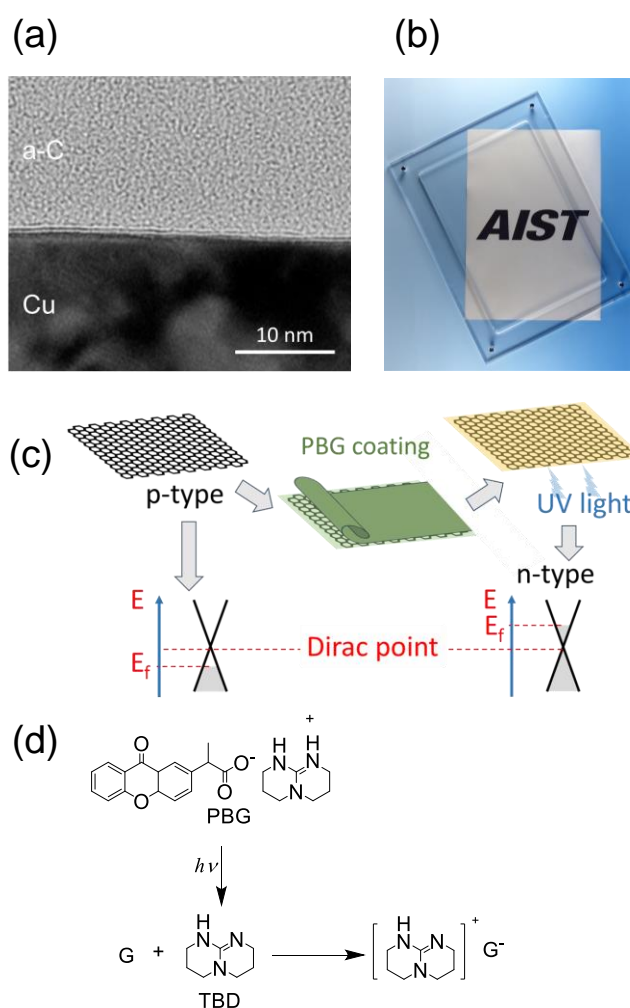


図 1. (a) 銅基板上的のグラフェンの断面 TEM 像。 (b) A4 サイズの PET 基板上的のグラフェンの写真。 (c) PBG と紫外線照射を用いてグラフェンを **p** 型から **n** 型にドーピングする実験プロセスの模式図。グラフェン基板の上に PBG をラミネートし、基板側から紫外線を照射する。 (d) グラフェン (G で表す) の光誘起電子ドーピングの模式図。UV 照射により、PBG は脱炭酸反応を起こし、塩基 TBD を放出する。さらに、TBD はグラフェンに電子を移す。

を改善することを目指している。これらの進歩は、フレキシブルエレクトロニクス、透明電極、センサー、熱電デバイスなど、グラフェンをベースにした高性能技術の開発を促進し、グラフェンの実用化を推進し、科学技術革新に貢献することを目的としている。

3. 研究の方法

銅 (Cu) 箔上に化学気相成長法 (CVD) で合成したグラフェンを使用した。ヘーズメーターで測定した結果、合成されたグラフェンは2層構造であることが示唆された。この測定は、単層グラフェンフィルムの550nmにおける透過損失2.3%に基づいて行われた。2層グラフェン構造は、図1aに示すような断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定により確認できた。得られた2層グラフェンは、表面被覆率と曲げ強度が良好であることも確かめた。我々は、結晶性に優れた大面積グラフェンフィルムの大量生産を可能にする高スループット合成が可能なプラズマCVD法とするため、Cu箔のエッチング後、グラフェンシートをポリエチレンテレフタレート (PET) などの透明で柔軟性のある基板上に転写するプロセスを採用した。様々な用途で便利に使用できるように、グラフェンシートは通常、図1bに示すようにA4サイズにカットした。

ポリアミド (PI) とポリジメチルシロキサン (PDMS) のポリマーフィルムを実験に必要な大きさにカットし、200 μ l のPBGのメタノール溶液 (20mg/mL) をポリマーフィルム上に滴下した。その後、フィルムをホットプレート上で353Kで5~120分間乾燥させ、メタノールを蒸発させてPBG層を形成した。次に、PBGでコーティングしたフィルムをグラフェン表面に慎重にスタンプした (図1c)。PBGは光吸収係数が大きいので、紫外線照射にはPET基板側からサンプルに光を当てる方法を採用した。PBG側からサンプルに光を照射すると、界面まで紫外線が届かず、目的とするドーピング効果が得られにくくなる。なお、メタノールは、表面張力が低く、PBG溶液を表面に広げやすいという理由から、選択した。さらに、PBGはメタノールと強い水素結合を形成し、PBG膜の結晶化を妨げる。

UV照射により、光脱炭酸反応を介してPBGとグラフェンの界面で1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカン-5-エン (TBD) と呼ばれる強力な塩基が生成される (図1d)。光塩基発生剤の光脱炭酸反応は、分子が紫外線を浴びた際にカルボキシル基 (-COOH) が分子から取り除かれることを伴う。このプロセスは通常、カルボン酸アニオンの生成と塩基の放出という生成物を生む。この反応で放出された塩基は、脱プロトン化反応や求核置換反応など、さまざまな化学反応に関与することができる。生成されたTBD分子は、グラフェンへの電子移動を促進し、フェルミエネルギーが初期の状態のp型からn型へと変化し、ディラック点を横切るような輸送挙動を引き起こすものと期待されている。

4. 研究成果

図2aは、光塩基発生剤 (PBG) でコーティングした後のグラフェンの伝導率の時間応答を示している。グラフェンの伝導率は、紫外線照射がない状態では比較的一定に保たれる。しかし、紫外線照射強度が1.3 mW cm^{-2} に達すると、伝導率は最小値に向かって減少を始める。さらに、伝導率は再び増加し始め、照射開始から約200秒で飽和に達する。グラフェンの伝導率にこのような傾向が見られたことは、グラフ

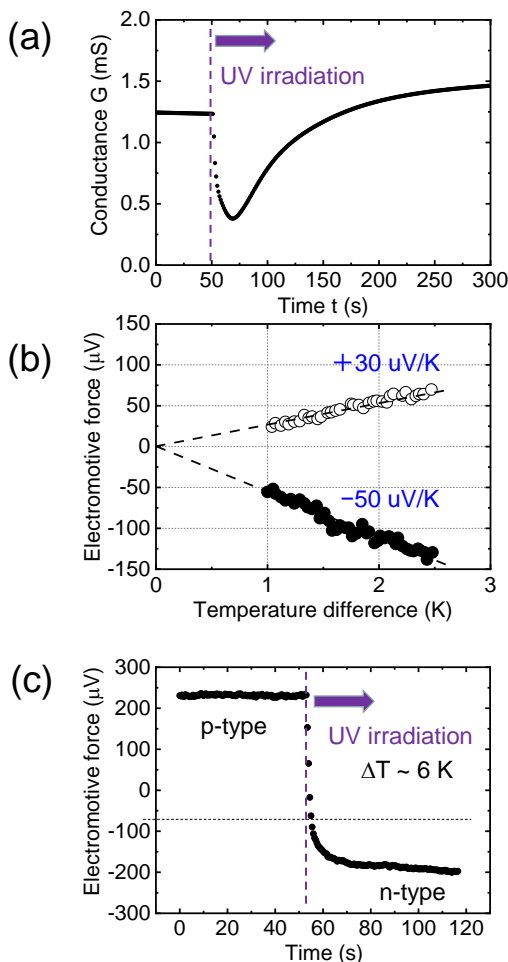


図2. (a) グラフェン-PBG フィルムの紫外線照射時間とコンダクタンスの変化。図は紫外線照射の開始時点を示している。(b) 初期状態のグラフェンフィルム (○) とPBG-UV処理後 (●) のゼーベック係数の測定値の比較。(c) 温度差6Kにおけるグラフェン-PBGフィルムの起電力のin situ測定。図はUV光照射の開始時点を示している。

エンのキャリア密度の変化を示唆している。
 紫外線照射の影響をさらに調べるため、照射前と照射後のグラフェン膜のゼーベック係数 (S) を比較した。ゼーベック係数は、温度勾配に応じて電圧を発生させる材料の能力を測定する。これは材料に含まれるドーピングの種類と密接に関連しており、p 型ドーピング (正孔電荷キャリア

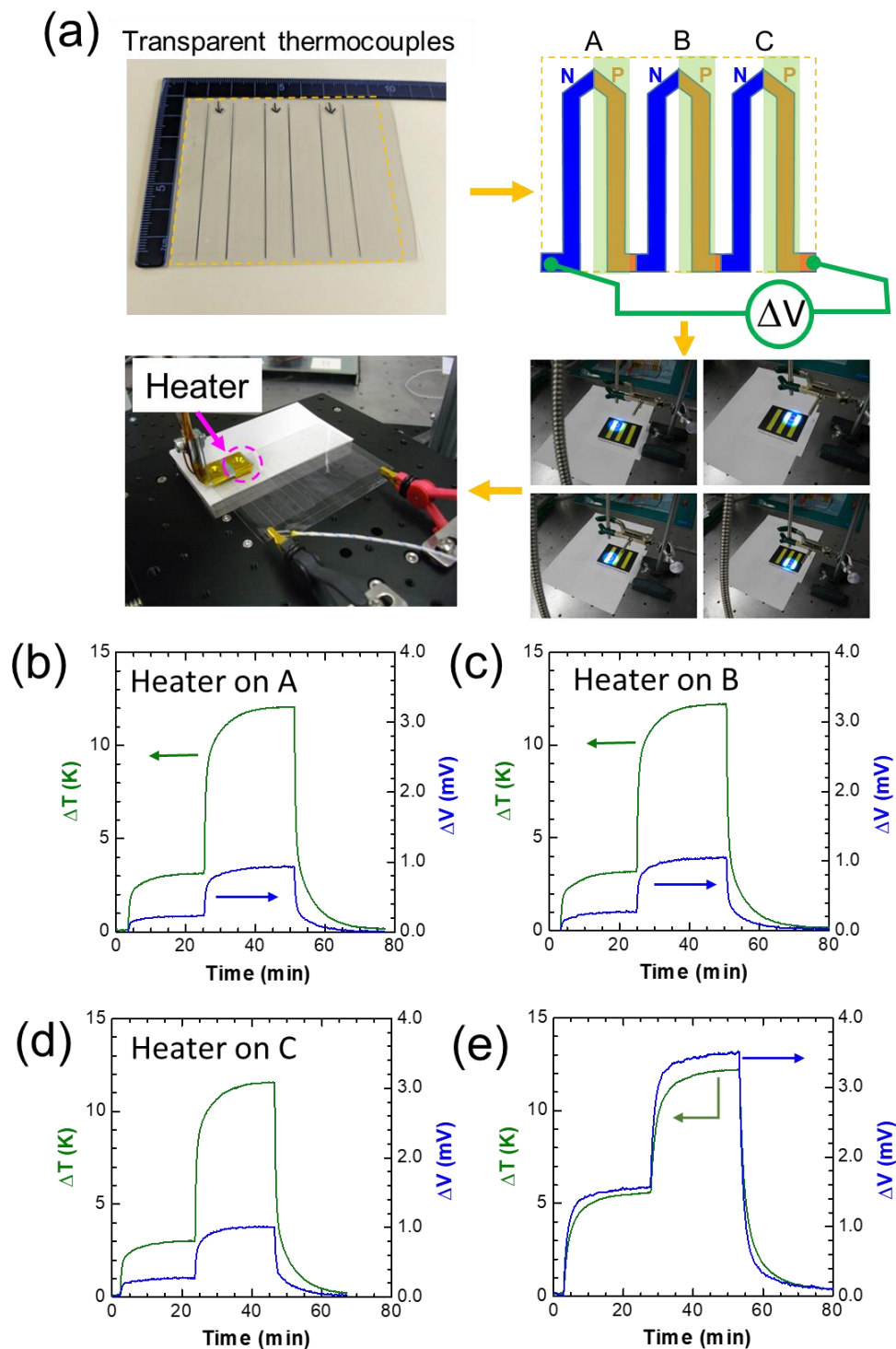


図 3. (a) 熱電対アレイの製造実験プロセスの模式図。PET 上のグラフェンを□字型に成形し、上部に接合部を形成する。グラフェンの□字構造体の半分に PBG を塗布し、マスクを使用して PET 側から UV 照射を行う。小型ヒーターを使用して、接合部 (A、B、C のいずれか) またはすべての接合部を選択的に加熱する。(b)、(c)、(d)、(e) はそれぞれ、A、B、C、すべての接合部におけるヒーターのホット側とコールド側の温度差と、それに対応する測定電圧を示している。

ア) の場合は正の値、n 型ドーピング（電子電荷キャリアが豊富）の場合は負の値を示す。図 2b に示すように、紫外線照射前の PBG コーティンググラフェンフィルムのゼーベック係数は $+30 \mu\text{V K}^{-1}$ の正の値を示す。紫外線照射後にはゼーベック係数が $-50 \mu\text{V K}^{-1}$ の負の値にシフトし、グラフェンフィルム内のキャリアタイプが明確に変化したことがわかる。さらに、一定の温度差 ($\Delta T = 6 \text{ K}$) における起電力変化のその場モニタリングを行った。図 2c は、紫外線照射前と照射後の起電力の時間応答を示している。当初、起電力は正の値 ($+220 \mu\text{V}$) で一定を示し、未処理のグラフェンの p 型ドーピングを示していた。紫外線照射を開始すると起電力は減少し始め、やがて符号が反転し、照射中は一定の符号 ($-200 \mu\text{V}$) で飽和に達した。この符号の反転は、PBG コーティングと紫外線照射によるグラフェンの n 型ドーピングを明確に示している。これらの測定結果は、紫外線照射によりグラフェンが p 型から n 型へと変化するという明白な証拠となっている。注目すべきは、起電力の絶対値が図 2b のゼーベック係数の測定結果と若干異なることである。これにはいくつかの要因が考えられる。まず、in situ 測定中の接触安定性を確保するために、電極/グラフェンの界面を PBG 被覆なしで維持する必要があった。これは起電力に影響を与える可能性がある。次に、グラフェンサンプルの異なるロット間でばらつきがある可能性がある。

以上のように、光誘起電子ドーピングによる n 型グラフェンの作製技術を開発し、安定した n 型グラフェンの得るといふ課題がクリアできた。グラフェンを正確にパターンニングし、照射領域を選択的に選択することで、異なるドーピングタイプの明確な領域を作成することもできるため、グラフェン部材の中に pn 接合を簡単に作製できる。pn 接合のひとつの応用例として、グラフェン熱電対を作製した。まず、PET 基板上のグラフェンを Λ 字型に切り取り、上部に接合部を形成した (図 3a)。グラフェン Λ 字構造のうち半分は PBG をコーティングし、選択的ドーピングパターンを作成した。その後、フォトリソを用いて UV 照射を行い、コーティングしたグラフェンの特定の領域を部分的に露光した。この方法により、熱電対のそれぞれの領域におけるドーピングの種類と濃度を制御することが可能となった。一方の接合部またはすべての接合部を選択的に加熱し電圧を測定し、得られたグラフェンが熱電対として機能していることを確認した。実験中、ホットジャンクションの温度を約 37°C に保ち、室温 (コールドジャンクションの温度に相当) を約 25°C に保った。これらの温度を正確にモニターするために、標準的な K 型熱電対を使用した。図 3b、3c、3d に示すように、各接合部を加熱すると、約 1mV の安定した電圧が常に観測され、我々が作製した pn 接合グラフェンが優れた再現性を有する熱電対であることも明らかになった。電圧応答は、加熱点が pn 接合から離れるにつれて減少する。さらに、3 つの接合部を同時に加熱すると、測定された電圧は約 3 倍高くなり、約 3mV に達した (図 3e)。さらに、1 対の起電力はおよそ $80 \mu\text{V/K}$ と測定され、これは図 2b に示された結果とよく一致している。これらの発見は、温度感知用途におけるグラフェンベースの熱電対の信頼性と有効性を裏付けるものである。グラフェンの熱伝導率の高さは、この熱電対が高周波応答の可能性を有することを示しており、温度波法を用いた熱拡散率測定にも利用できる可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yin Chenzhu, Zhang Zhenya, Wei Qingshuo	4. 巻 755
2. 論文標題 Reversible protonic doping of poly(2,5-bis(5-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-3-dodecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 41 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2022.2101255	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chenzhu Yin, Masakazu Mukaida, Shohei Horike, Kazuhiro Kirihara, Shogo Yamane, Zhenya Zhang and Qingshuo Wei	4. 巻 12
2. 論文標題 Design and synthesis of proton-dopable organic semiconductors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 6748-6754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA00216G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kirihara Kazuhiro, Okigawa Yuki, Ishihara Masatou, Hasegawa Masataka, Mukaida Masakazu, Horike Shohei, Wang Yuqing, Wei Qingshuo	4. 巻 16
2. 論文標題 Transparent Patternable Large-Area Graphene p/n Junctions by Photoinduced Electron Doping	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 1198 ~ 1205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaami.3c12419	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 尹宸柱, 向田雅一, 堀家匠平, 桐原和夫, 張振亞, 衛慶碩
2. 発表標題 Design and Synthesis of Proton-Dopable Organic Semiconductor
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Qingshuo Wei, Kazuhiro Kirihara, Yuki Okigawa, Masatou Ishihara
2. 発表標題 Development of stable n-type graphene doping technology using photobase generators
3. 学会等名 33rd international conference on diamond and carbon materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	沖川 侑揮 (Okigawa Yuki) (50635315)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	石原 正統 (Ishihara Masatou) (70356450)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長 (82626)	
研究分担者	桐原 和大 (Kirihara Kazuhiro) (70392610)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------