

論文の内容の要旨

論文題目 Study on Plasma Induced Surface Modification of Graphene Lattice
(プラズマによるグラフェン格子表面修飾の研究)

氏 名 赤田 圭史

研究背景

1層のグラファイトシートであるグラフェンは sp^2 結合からなるハニカム構造を持ち(Fig. 1), 優れた物性を有している。特に高い透明性, 柔軟性, 機械的強度, 電気伝導性などから有機半導体デバイスの電極材料への応用が検討されている。グラフェンへの表面修飾は電子状態を変調させ, 仕事関数の変化を生じる。有機半導体デバイスにおいて, 半導体の電子準位に合わせて電極の仕事関数が調整できれば(Fig. 2), 電荷注入障壁の低減が可能となりデバイスの効率化に繋がる[1]。

本研究ではグラフェンと同等な構造を持つ高配向熱分解黒鉛(HOPG)への窒素原子ドーピングと水素化処理により, グラフェンの仕事関数制御を行った。表面修飾の手法にプラズマを用いたことで, 有毒性の低いガスを使い, 室温での処理を可能にした。この知見を生かし, 実際にフラーレン C_{60} を用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)を作製し, 電極の仕事関数と電気伝導特性の関係性を調べた。電極にはより応用に適したグラフェン材料である酸化グラフェン(GO)を使用し, 塗布成膜で電極を作製した。

本論文では第1章にて研究背景を, 第2章にて実験概要を説明した。第3章, 第4章で

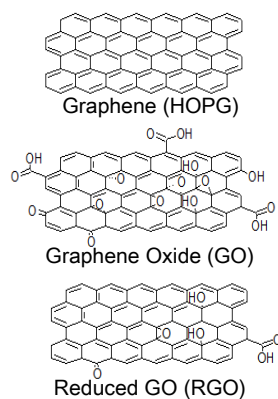


Fig. 1 Graphene, GO, RGO の構造。

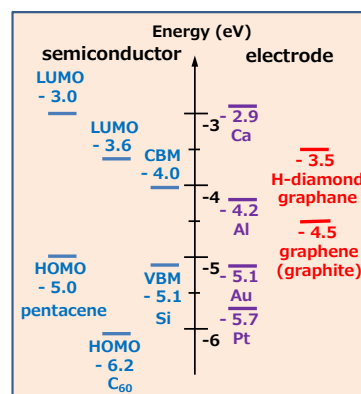


Fig. 2 主な半導体と電極材料の仕事関数

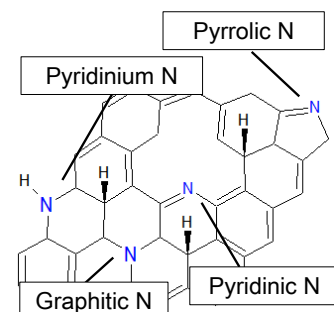


Fig. 3 プラズマ処理されたグラフェンの模式図

は HOPG への窒素ドーピングと水素化処理をそれぞれ行い、仕事関数との関係を調べた。第 5 章では GO に対してプラズマを照射し、還元とドーピングの効果を調べた。第 6 章において HOPG で確立した表面修飾手法を GO に応用することで GO 電極の仕事関数を変化させた。そして実際に OFET デバイスを作製し伝導特性の変化を調べた。

本実験は次の条件で行った。実験に使用した HOPG は高真空中、600℃でアニールした後、各種のガス中で RF プラズマに曝露し、表面処理をおこなった。GO は Hummers 法で作製し、Si または SiO₂ 基板上に塗布製膜して実験を行った。元素分析には X 線光電子分光法(XPS)を、仕事関数の評価には紫外線光電子分光法(UPS)を利用し、*in situ*測定を行った。

グラフェンへの窒素ドーピング

グラフェンへのヘテロ原子導入は物性の変化を引き起こし、仕事関数の変調のみでなく、酸化還元触媒活性の発現なども期待できる。これらの用途において、ドーピングサイトによって物性への効果が異なると考えられており、ドーピング位置制御手法の確立が求められている。本研究では窒素ガスを用いたプラズマ処理で HOPG への窒素ドーピングを行った。グラフェンの欠陥によるドーピングへの影響を評価するため、清浄な HOPG (p-HOPG)と Ar プラズマで欠陥を導入した HOPG (d-HOPG)の初期状態の異なる 2 種類の基板を用意した。N ドーピングされた HOPG における窒素ドーピング位置の成分比は欠陥の量によって変化し、欠陥量が少ないときは格子内部のドーピング位置である Graphitic N が、多いときは格子の端のドーピング位置である Pyridinic, Pyrrolic N が優勢となった(Fig. 3)。優勢なドーピング位置に対する仕事関数の変化の対応関係から、Graphitic N 優勢の時仕事関数が減少し、Pyridinic, Pyrrolic N 優勢の時仕事関数が増加することが明らかになった(Fig. 4)[2]。グラフェンの仕事関数は窒素ドーピングの位置と量を調整することで、4.3 eV から 5.4 eV の範囲で制御できた。

グラフェンへの水素付加

表面を水素化した水素終端ダイヤモンド(H-diamond)は 3.5 eV の低い仕事関数を持つことが知られ、電界放出素子としての研究が盛んに行われている。グラフェンの場合も表面を水素化したグラフェンが報告されており[3]、H-diamond と同様に仕事関数の低減が予想さ

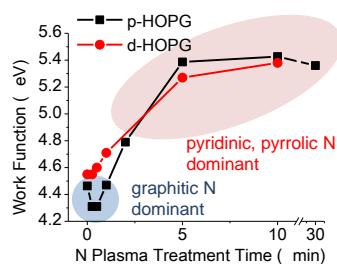


Fig. 4 窒素プラズマ処理時間に対する仕事関数の変化。

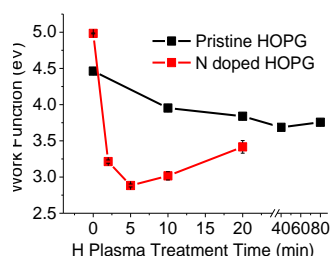


Fig. 5 水素プラズマ処理時間に対する仕事関数の変化。

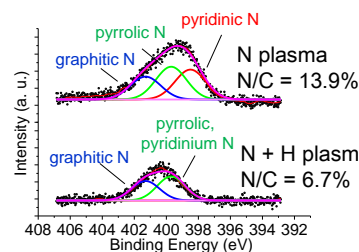


Fig. 6 水素プラズマ処理前後の N 1s スペクトル。

れる。本研究において HOPG への水素プラズマ照射により、Fig. 5 の黒線に示すように仕事関数を 3.7 eV まで低下できた。さらに窒素ドーピングした HOPG に対して同様に水素化処理を行うことで、Fig. 5 の赤線に示すように仕事関数が 2.9 eV まで低減できた。これは Ca に匹敵する仕事関数の値である (Fig. 2)。この減少の原因を探るため水素プラズマ処理前後の XPS N 1s のスペクトルを比較すると、プラズマ処理後に Pyridinic N の成分が消失することがわかった (Fig. 6)。Pyridinic N に水素原子が結合した Pyridinium N (Fig. 3) は Pyrrolic N と近い位置に XPS ピークを持つと予想されている。従ってこの N 1s の変化は Pyridinic N から Pyridinium N への窒素成分の変化に起因すると考えられる。Pyridinic N はグラフェンの仕事関数を増加させるが、Pyridinium N は減少させると予想されており [2], この窒素原子の結合状態の変化が仕事関数の大幅な低減に結びついたと考えられる。

GO の表面修飾と還元

機械的剥離法や化学気相成長法 (CVD) では高品質なグラフェンが得られるが、生産性の低さが問題である。それに対してグラファイトを溶液中で酸化させることによって剥離、分散させて得られる GO では、官能基や欠陥の導入により (Fig. 1) グラフェン特有の物性は損なわれるが、可溶性であり大量生産に適しているという利点がある。GO は絶縁体であるが、加熱処理等により還元 GO (RGO) にすることで導電性が回復するので、塗布製膜可能な透明電極材料として応用上重要な物質である。

Fig. 7 に Ar (黒線)・N (赤線) プラズマ処理時間に対する酸素量の変化を示す。GO に対してプラズマ照射を行うことで室温での還元が可能であり (Fig. 7 黒線・赤線), 60 分間のプラズマ照射によりおよそ 40% あった酸素量が 20% 以下にまで減少した。一方 600°C での過熱により還元した RGO の酸素量はおよそ 10% 程度であった。プラズマによる還元手法は加熱還元ほど強力ではないが、安全なガス種を使い、室温で還元可能という利点がある。また RGO に対してプラズマ処理を行うことで、酸素量がおおよそ 10% から 7% に減少した。これはプラズマによる還元によって、加熱では除去できない種類の官能基が取り除けることを示している。GO への N プラズマ照射では還元と同時に窒素原子がドーピングされ、最大で 19% もの窒素原子がドーピングされた。GO・RGO への N ドーピングでは HOPG の場合よりもドーピング量が多くなる傾向があり、より顕著な物性変調をもたらすと期待される。

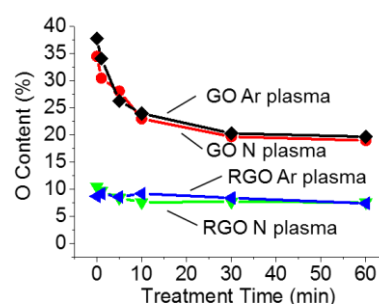


Fig. 7 Ar・N プラズマ処理時間に対する GO (黒・赤) と RGO (青・緑) の酸素含有量変化。

FET デバイスの作製

表面修飾によるグラフェンの仕事関数低減手法の有用性を実証するため、塗布製膜後に還元した RGO を電極として使用し、OFET デバイスの作製を目指した。Fig. 8 に Si 基板上

に成膜後、600℃で加熱還元した RGO に対して様々な条件でプラズマ処理を行った結果の UPS スペクトルを示す。RGO 上に残る官能基が仕事関数に影響を与える可能性もあったが、窒素と水素プラズマ処理により 3.0 eV まで仕事関数を減少できた。この値は C₆₀ の LUMO 順位よりも低い値であり、良好なキャリア注入が期待できる。また GO に対して酸素プラズマを照射することで 5.7 eV まで仕事関数が増加し、GO 上へのプラズマ処理により 3.0 eV から 5.7 eV の広範囲で仕事関数の制御に成功した。この値は金属における Ca から Pt の仕事関数に相当し(Fig. 2), 様々な半導体材料への応用が期待できる。この RGO の仕事関数減少を利用して、実際に C₆₀ の OFET デバイスを作製した。Fig. 9 に加熱還元のみの (a) と N+H プラズマ処理(b)を行った RGO 電極用いて作製した C₆₀OFET デバイスの伝導特性を示す。N+H プラズマ処理を行った電極を用いた方が、加熱処理のみの場合よりも良好な伝導特性が得られた。これは電極の仕事関数低下の効果による注入障壁低減の結果と考えられる。各デバイスにおける電子移動度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (a) と $2.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (b)であり、大幅な向上が見られた。この移動度は Au 電極を使用したデバイスの値よりも高く、塗布製膜した GO を用いて高品質なデバイスの作製に成功した。

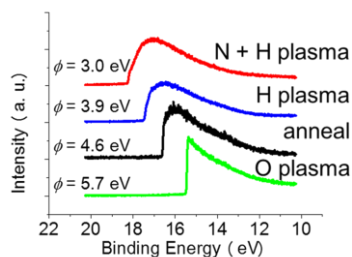


Fig. 8 様々なプラズマ処理条件での RGO の UPS スペクトル。

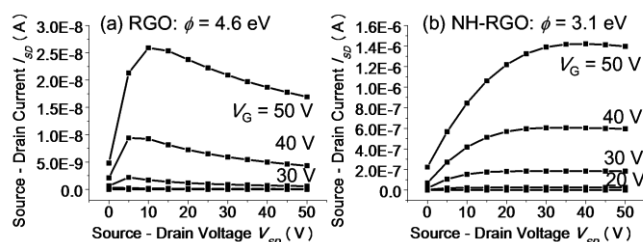


Fig. 9 加熱のみ(a)と N+H プラズマ(b)処理した RGO 電極用いた C₆₀OFET デバイスの伝導特性。

まとめ

本研究ではプラズマを用いてグラフェンの表面修飾を行った。詳細な元素分析の解析から、グラフェンへの窒素ドーピング、水素付加と仕事関数の関係を明らかにし、大幅な仕事関数の低減に成功した。GO に対するプラズマ処理においては、表面修飾と還元が同時に行われることが明らかになった。これらの作用により、仕事関数を低減した RGO 電極を用いて作製した OFET デバイスは良好な伝導特性を示し、プラズマによる仕事関数制御の有用性を実証できた。

1. Sung, C.-F. *et al.* Flexible fullerene field-effect transistors fabricated through solution processing. *Adv. Mater.* **21**, 4845–9 (2009).
2. Schiros, T. *et al.* Connecting dopant bond type with electronic structure in N-doped graphene. *Nano Lett.* **12**, 4025–31 (2012)
3. Elias, D. C. *et al.* Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*. **323**, 610–3 (2009).