



グラフェンへのN型キャリアドーピング 制御技術と透明熱電対への応用

産業技術総合研究所 材料・化学領域

ナノ材料研究部門

CNT機能制御グループ

主任研究員 桐原 和大

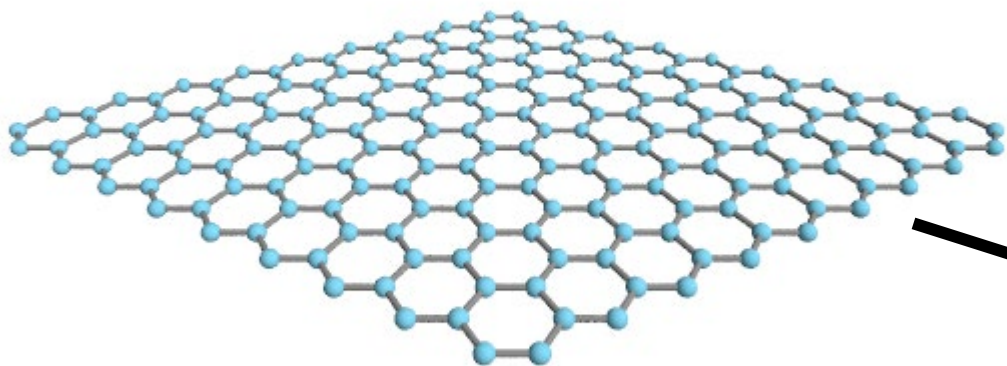
接着界面グループ

主任研究員 衛 慶碩

2022年9月8日

グラフェンの特長

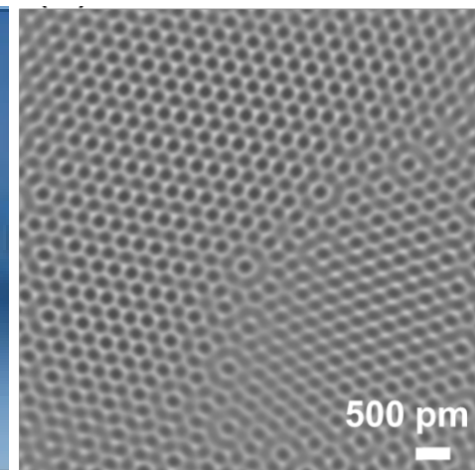
近年、弊所をはじめ、高結晶性・
大面積のグラフェン成膜技術が確立



- 特長**
- ・高い面内導電率($\sim 10^4$ S/cm)
及びキャリア移動度
 - ・高い可視光透過率
 - ・フレキシブル
 - ・軽量



産総研のプラズマCVDで
成膜したグラフェン透明
ヒータ(ガラス基材)



成膜したグラフェン
のTEM観察像

※産総研ナノ材料研究部門ホームページより

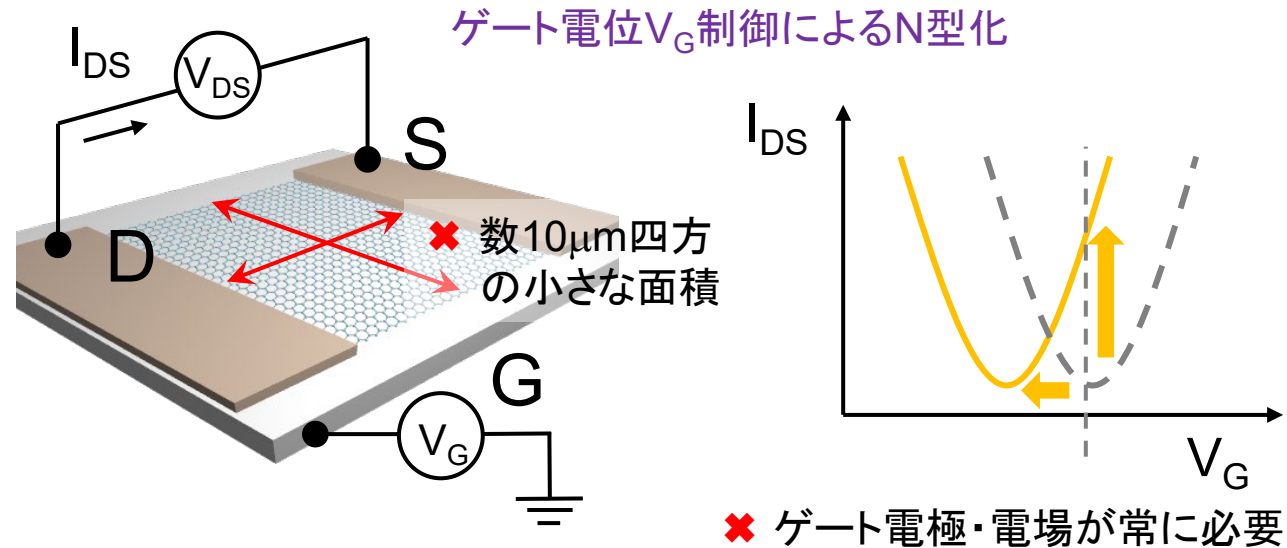
期待される用途 透明導電膜、有機EL向け電極、センサ、キャパシタ等

従来技術とその問題点

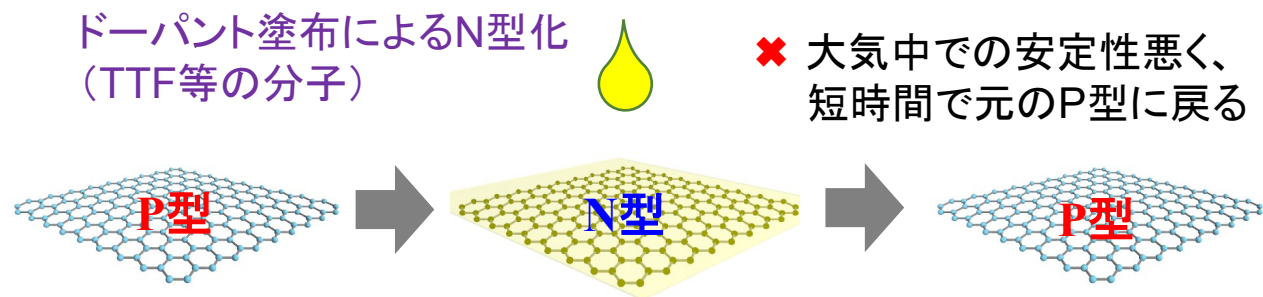
グラフェンは、大気中・未処理では酸素等の影響でP型導電体

高いキャリア移動度を活かしたセンサー応用には、安定なキャリア濃度制御技術、特にN型化、電子濃度制御が不可欠

★ゲート電極を用いたFET構造で、数10 μm 四方の小さな領域のグラフェンの化学ポテンシャルを変えて、電子注入(N型化)自在なパターンやキャリア濃度でcmスケールの大面積でのN型化はできなかった。

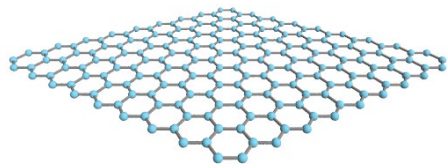


★塩基性のドーパント分子塗布によるN型化も行われてきたが、大気安定性が低かった。また、キャリア濃度の制御性が悪かった。

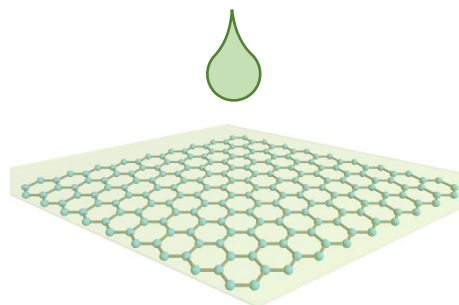


新技術の特徴

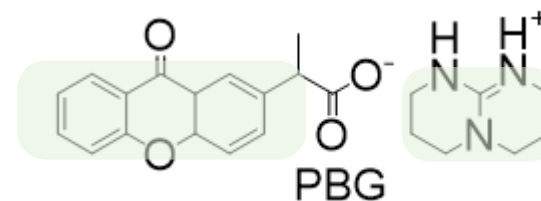
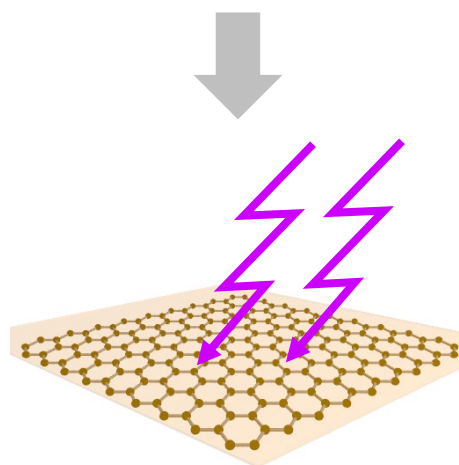
グラフェン
(透明基材などに転写後)



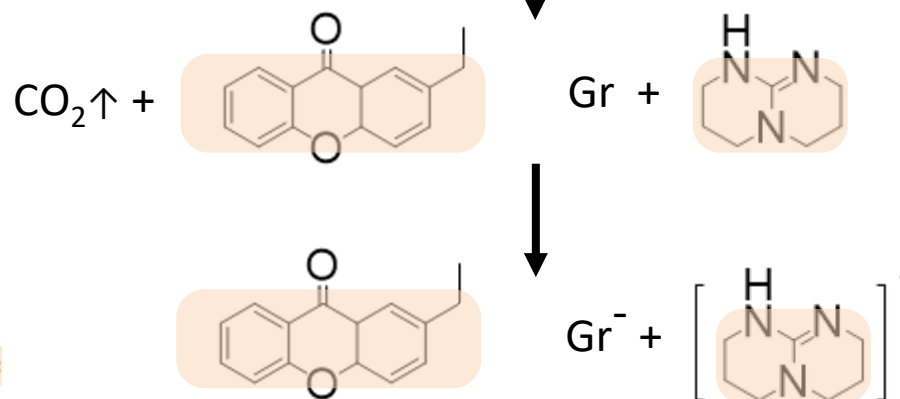
光塩基発生剤(PBG)
コーティング



UV照射



UV照射

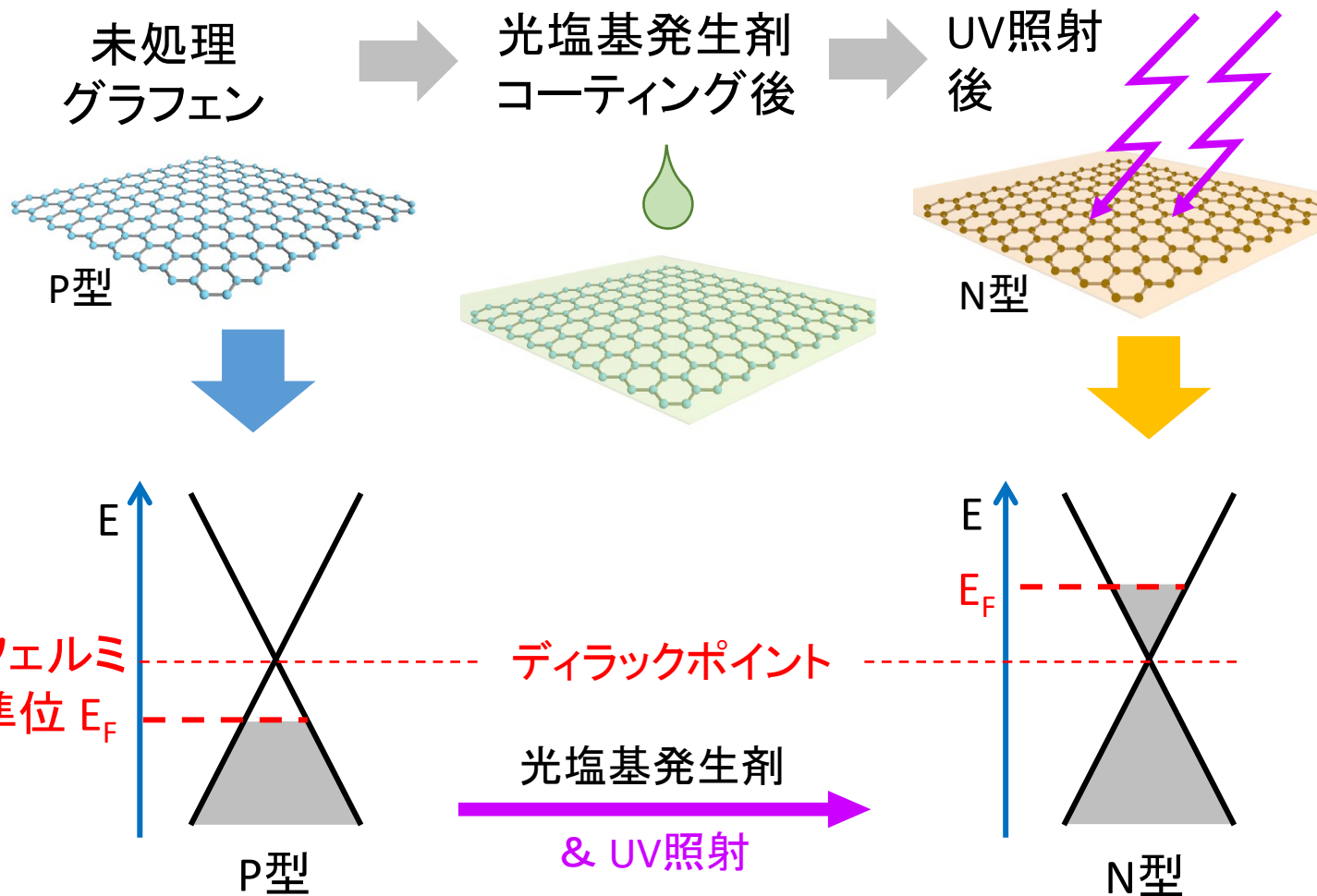


ドーパント: グラフェンに
電子を供与して安定化

PBGの例: 市販薬品として例えば右のような、

2-(9-oxoxanthen-2-yl)propionic acid 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0] dec-5-ene saltが利用できる

新技術の特徴



【ポイント】 UV照射量でフェルミ準位(電子濃度)を制御可能

新技術によるグラフェンN型化

※2層グラフェンの例（単層も同様の結果）

実験方法

グラフェン

- ・プラズマCVD法にて、銅箔上に成膜
- ・PET基材上にグラフェンを転写



PBG塗布

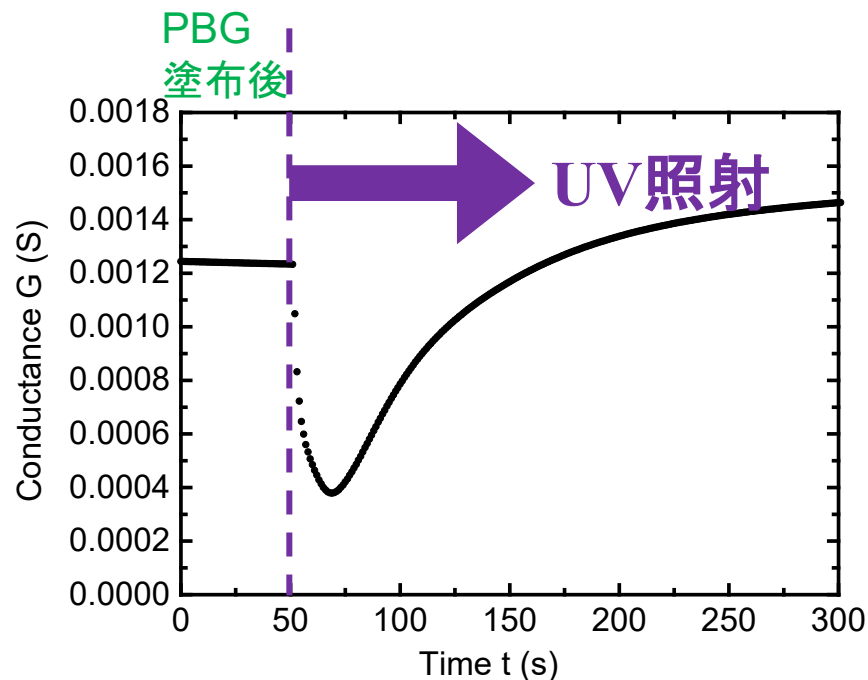
- ・PBG (2-(9-oxoxanthen-2-yl)propionic acid 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0] dec-5-ene)
10~20mg/mLメタノール溶液を作製
- ・PBG溶液を塗布したPDMSシートを
グラフェン表面にスタンプ
- ・80°C 20分乾燥



UV照射

- UV波長: 340 nm
- UV照射密度: 1.3mW cm⁻²
- UV照射時間: 300 s

コンダクタンス

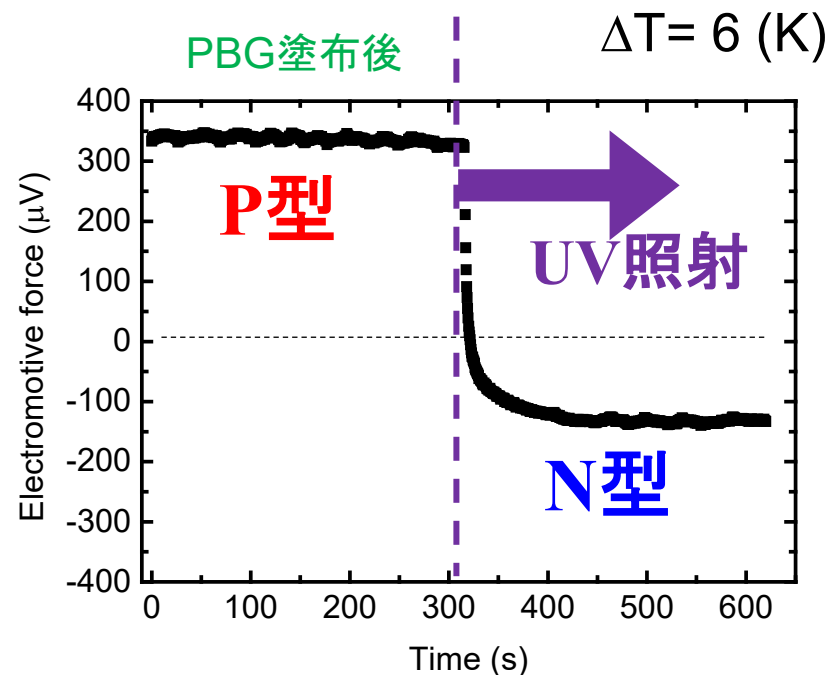
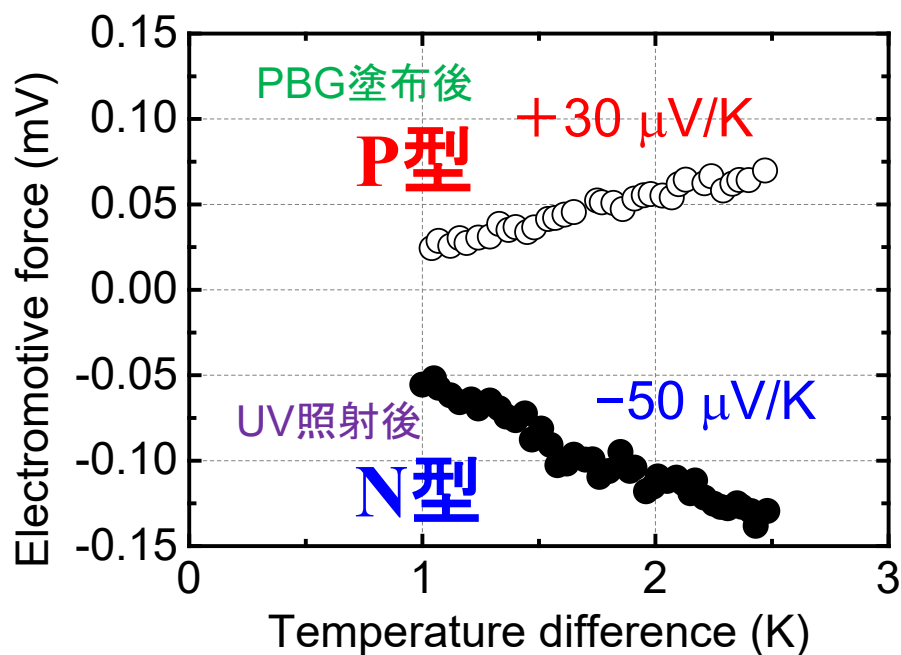


ディラックポイント通過を確認！

新技術によるグラフェンN型化

※2層グラフェンの例（単層も同様の結果）

熱起電力

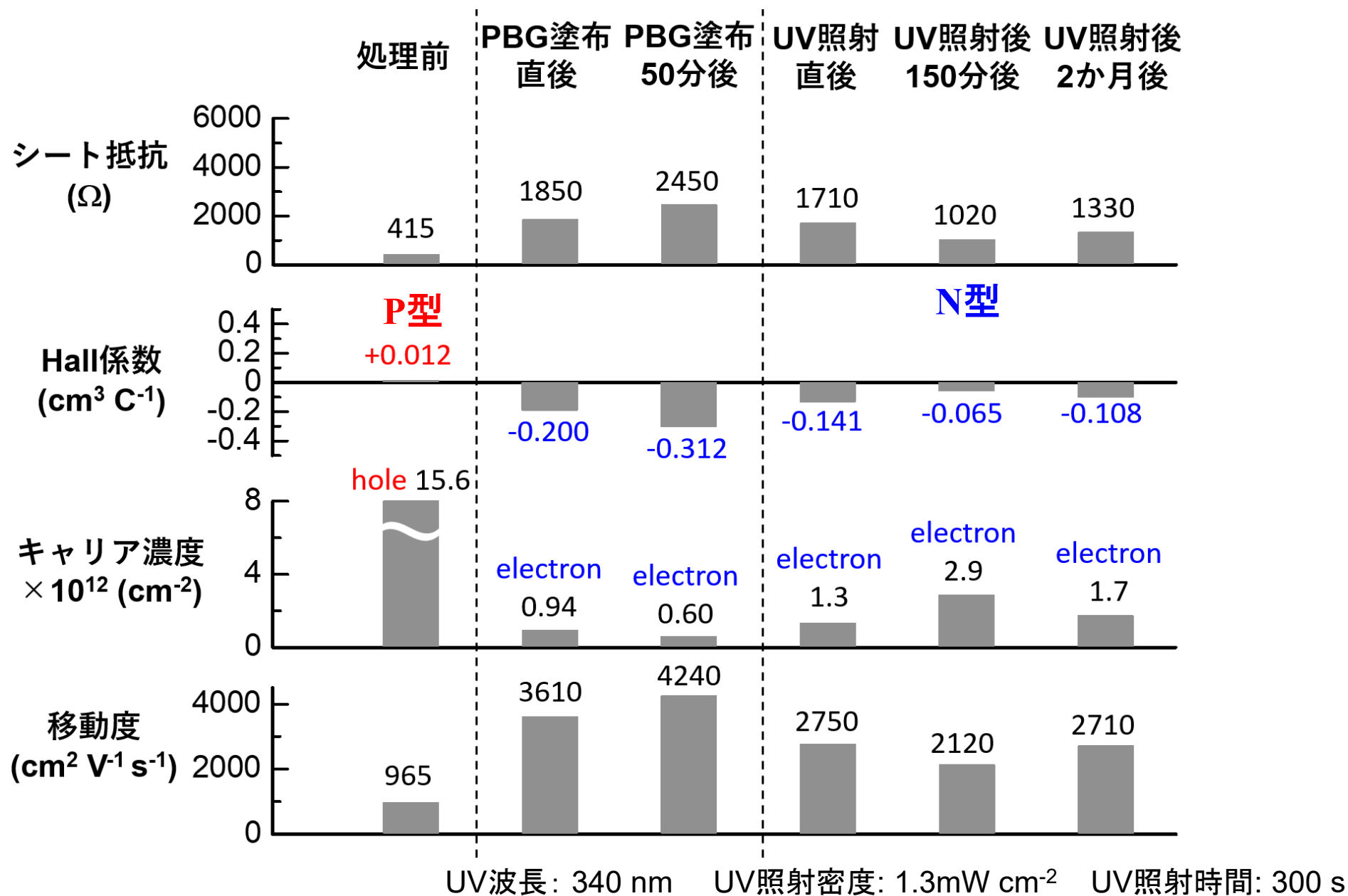


UV波長: 340 nm
UV照射密度: 1.3mW cm^{-2}
UV照射時間: 300 s

符号反転(N型化)を確認!

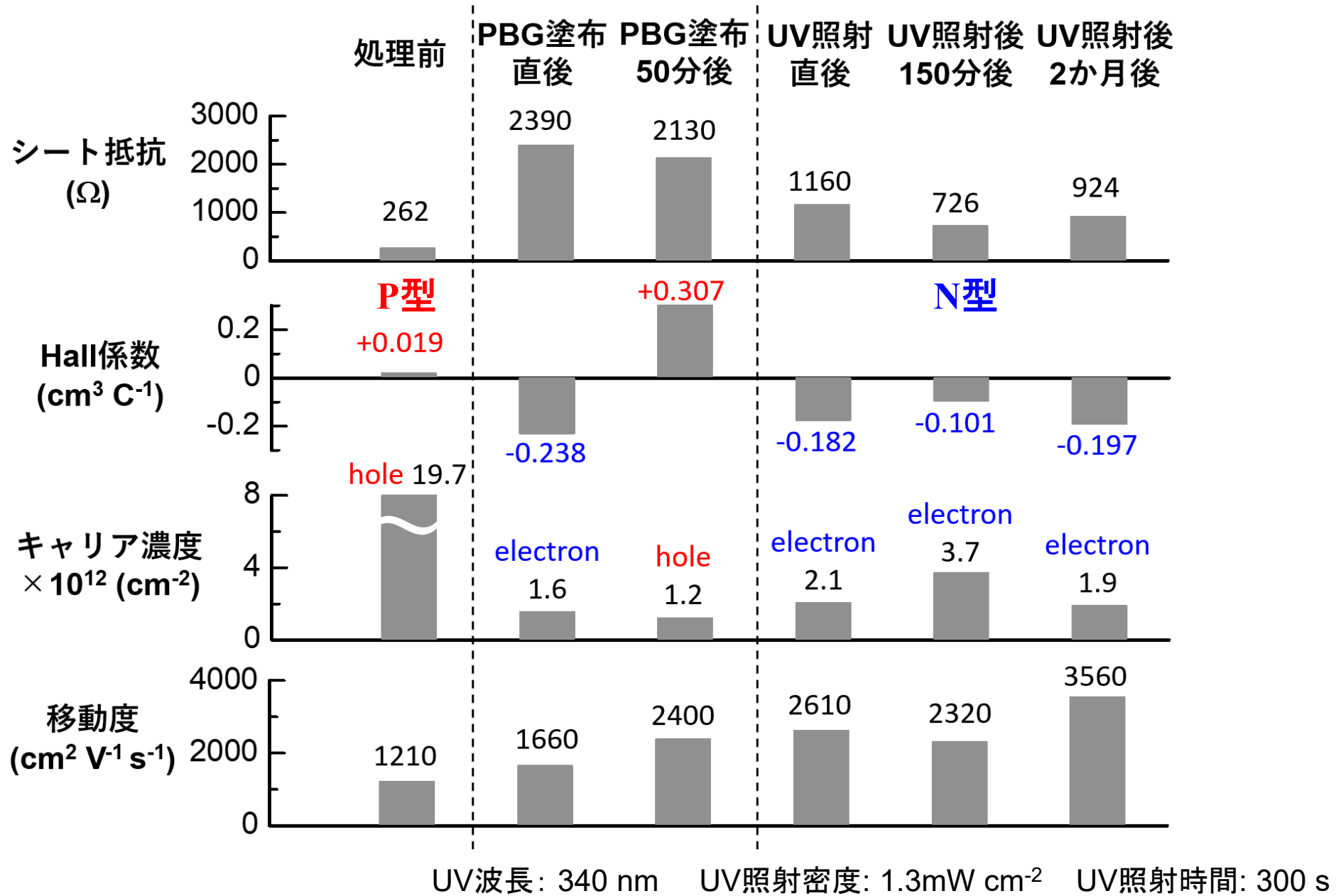
新技術によるグラフェンN型化

単層グラフェンの場合

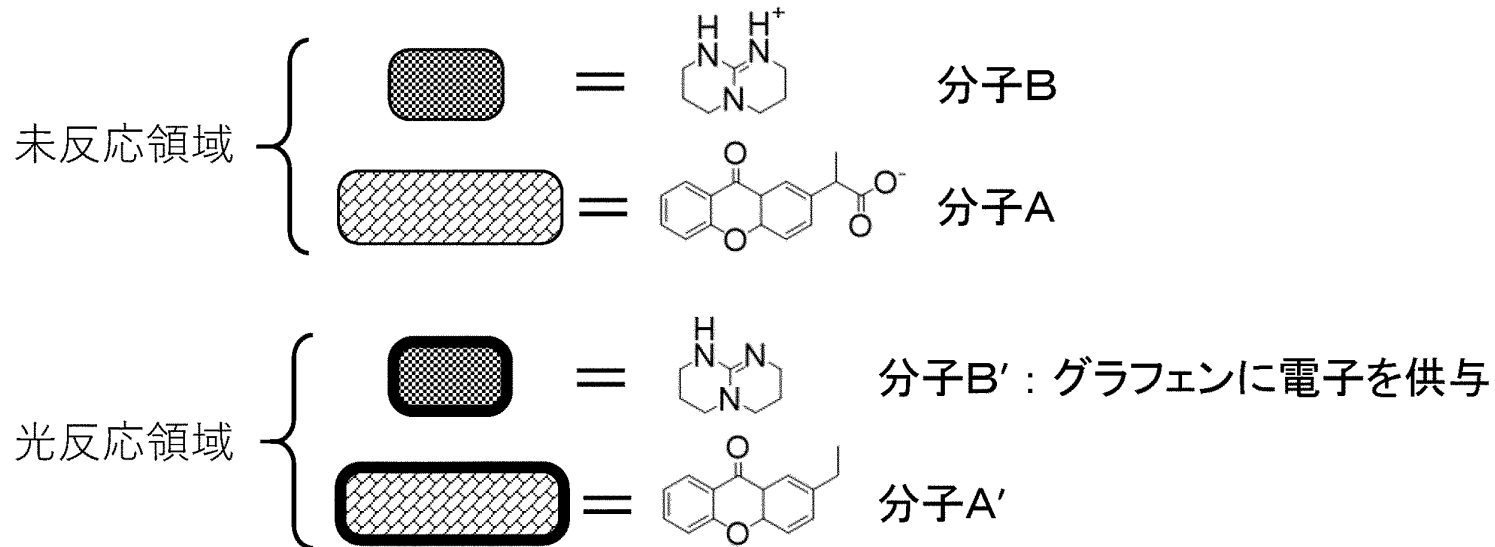
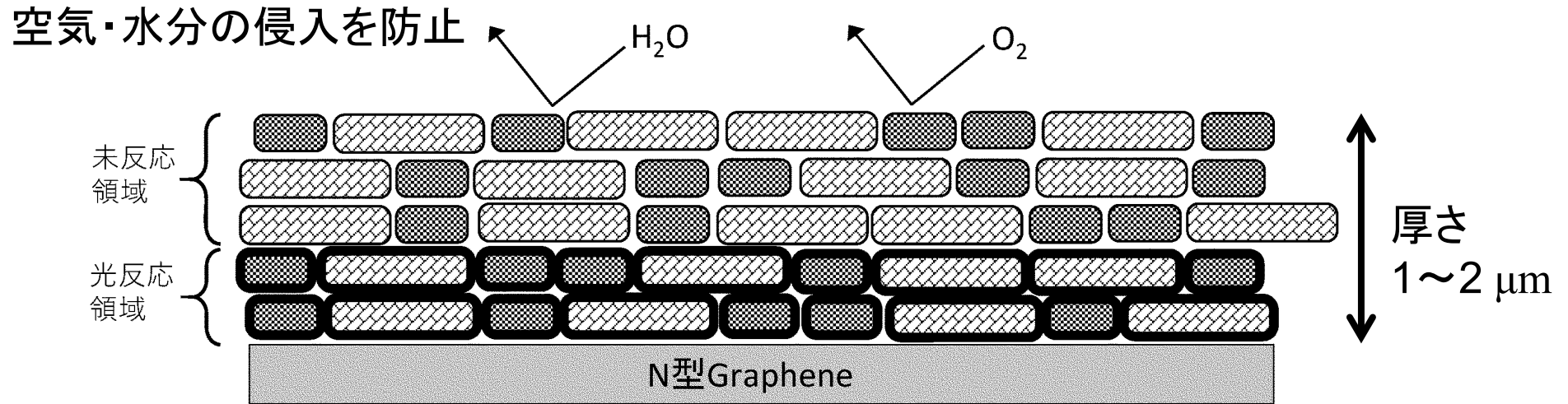


新技術によるグラフェンN型化

2層グラフェンの場合



新技術によるグラフェンN型化 大気中安定性の起源

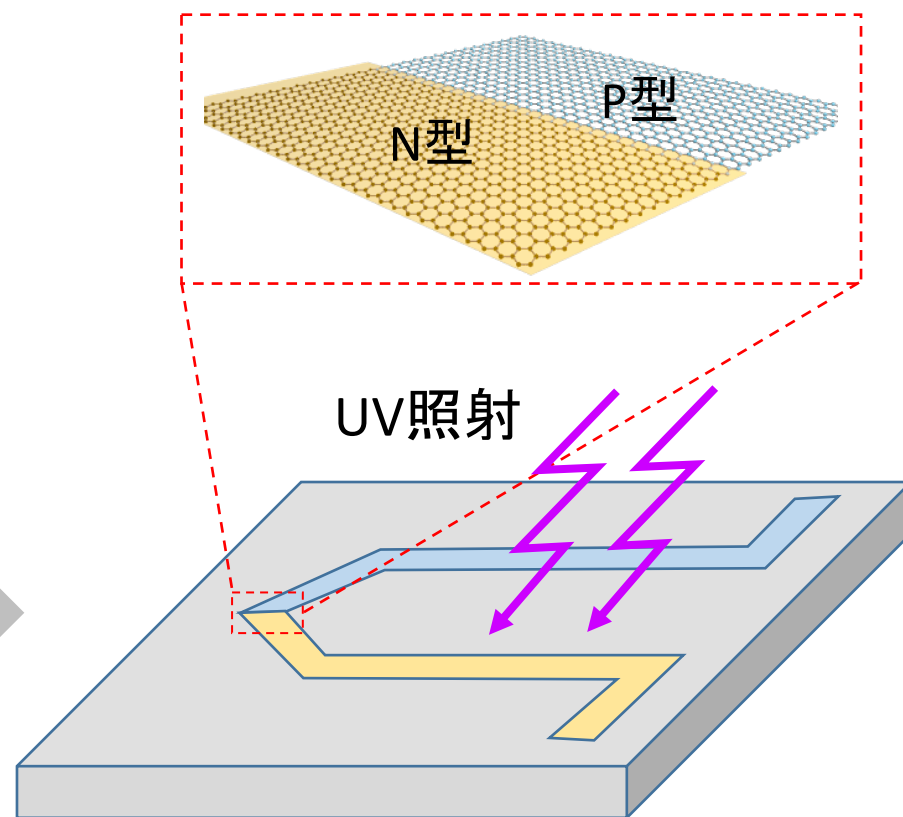
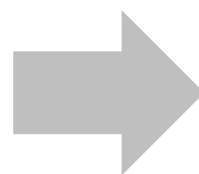
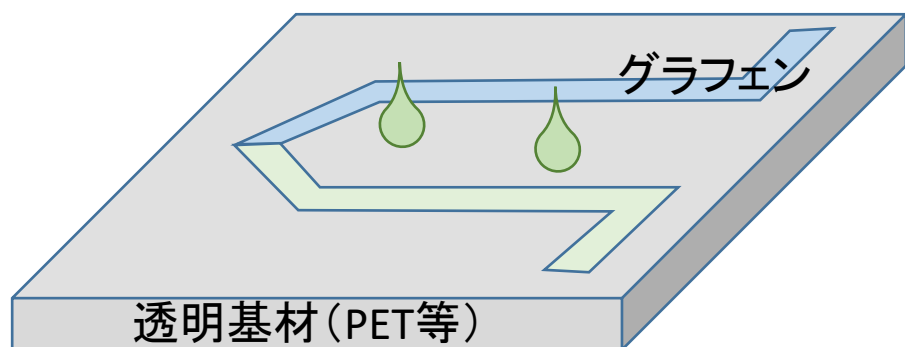


新ドーピング技術の特徴

- 透明基材上の単層～2層グラフェンに、自在に半年以上大気安定な電子ドーピング可能
- PET基材上グラフェンに対し、 $2000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い電子移動度を実現。
- Bi-Te熱電素子に迫る $1\text{ mW}/\text{mK}^2$ 以上の熱電パワーファクターを持つPN接合を形成。原子1～2層としての発電量は極微小だが、熱電対として高感度化・低電気抵抗化が期待できる。

新ドーピング技術を活かした応用 (実施例) 透明熱電対

オンデマンド
N型ドーパントコーティング

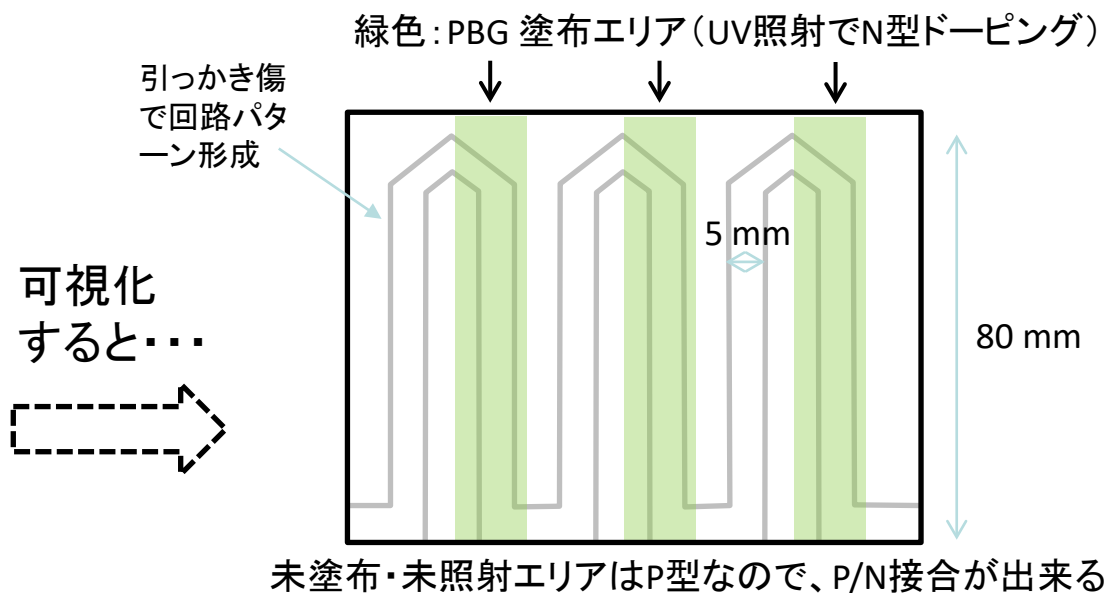
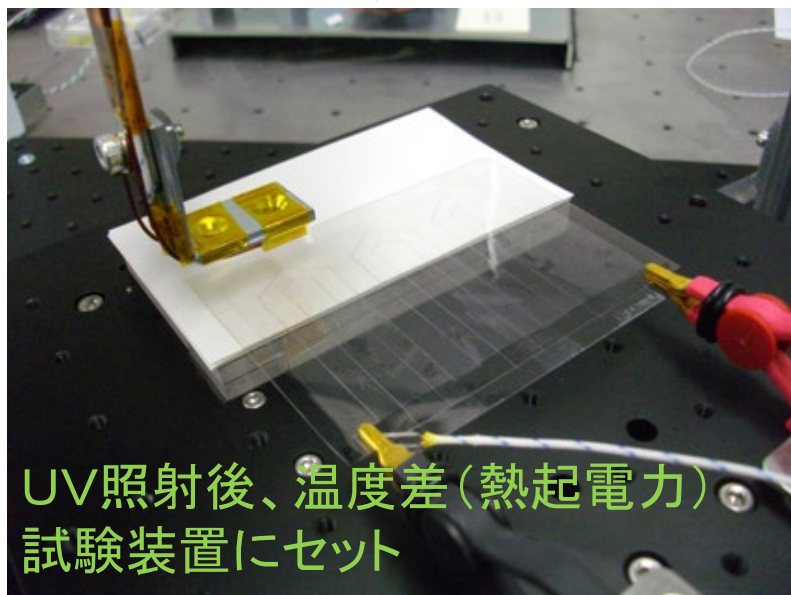


透明熱電対を作ることができる

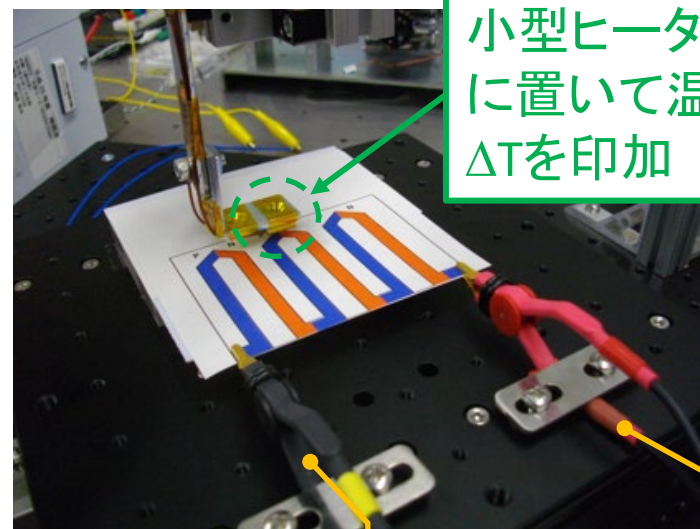
透明熱電対の試作・計測実験



透明度維持（可視光透過率85%以上）



可視化すると...

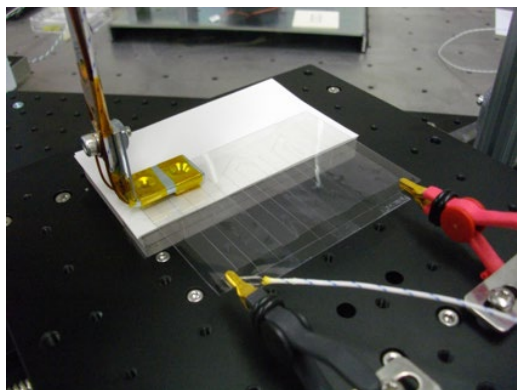


ΔT 印加時の透明熱電対の熱起電力測定

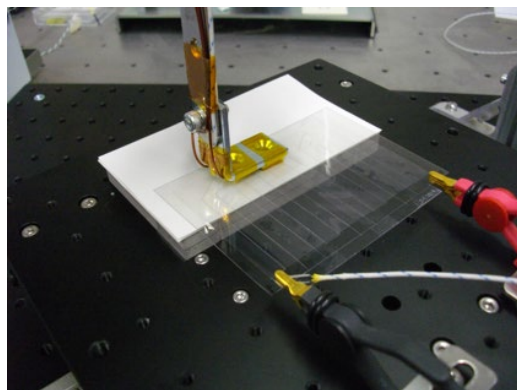


透明熱電対の温度計測結果

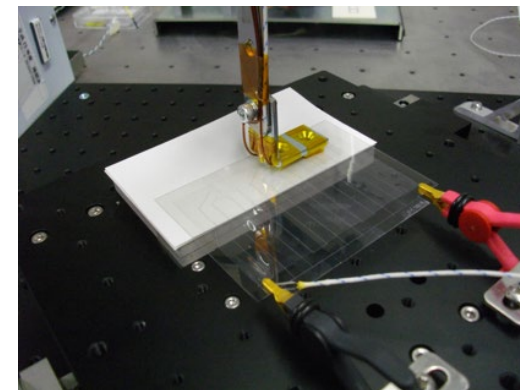
P/N接合 (No.1)



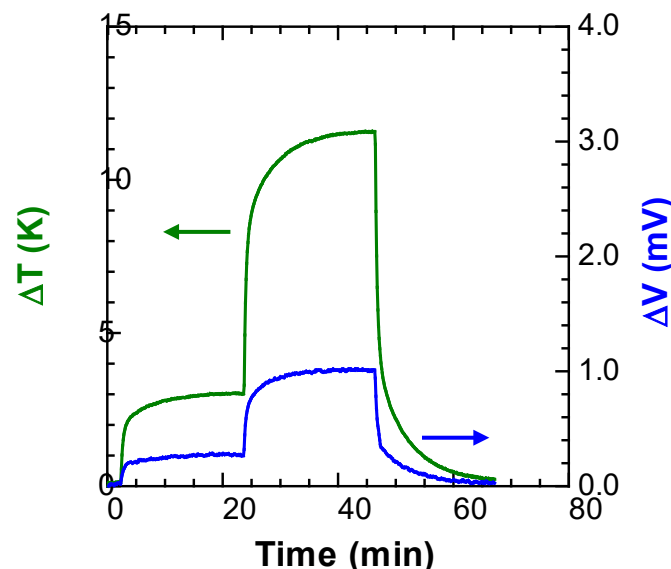
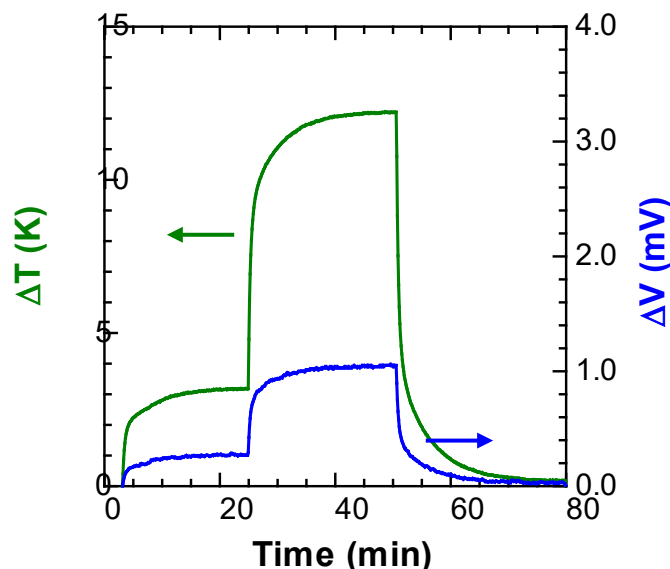
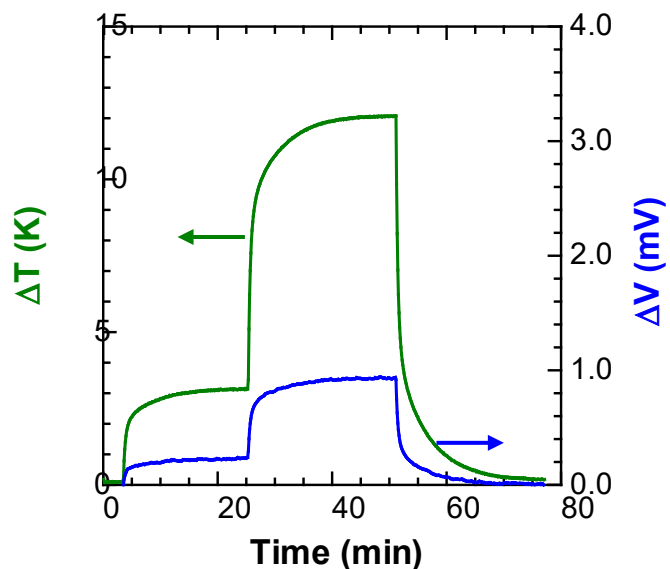
P/N接合 (No.2)



P/N接合 (No.3)

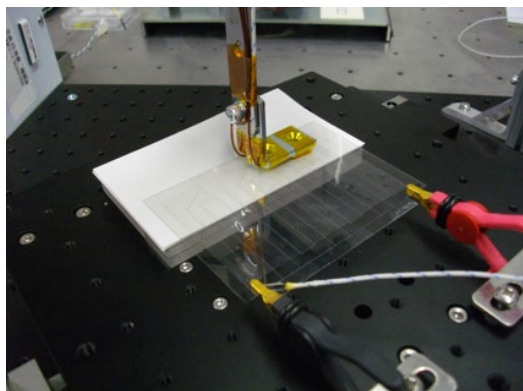


ΔT : 印加した温度差
 ΔV : 熱起電力



いずれのP/N接合からも、ほぼ同じ大きさの熱起電力の応答が得られた
P/N接合1対の電気抵抗: $\sim 18 \text{ k}\Omega$

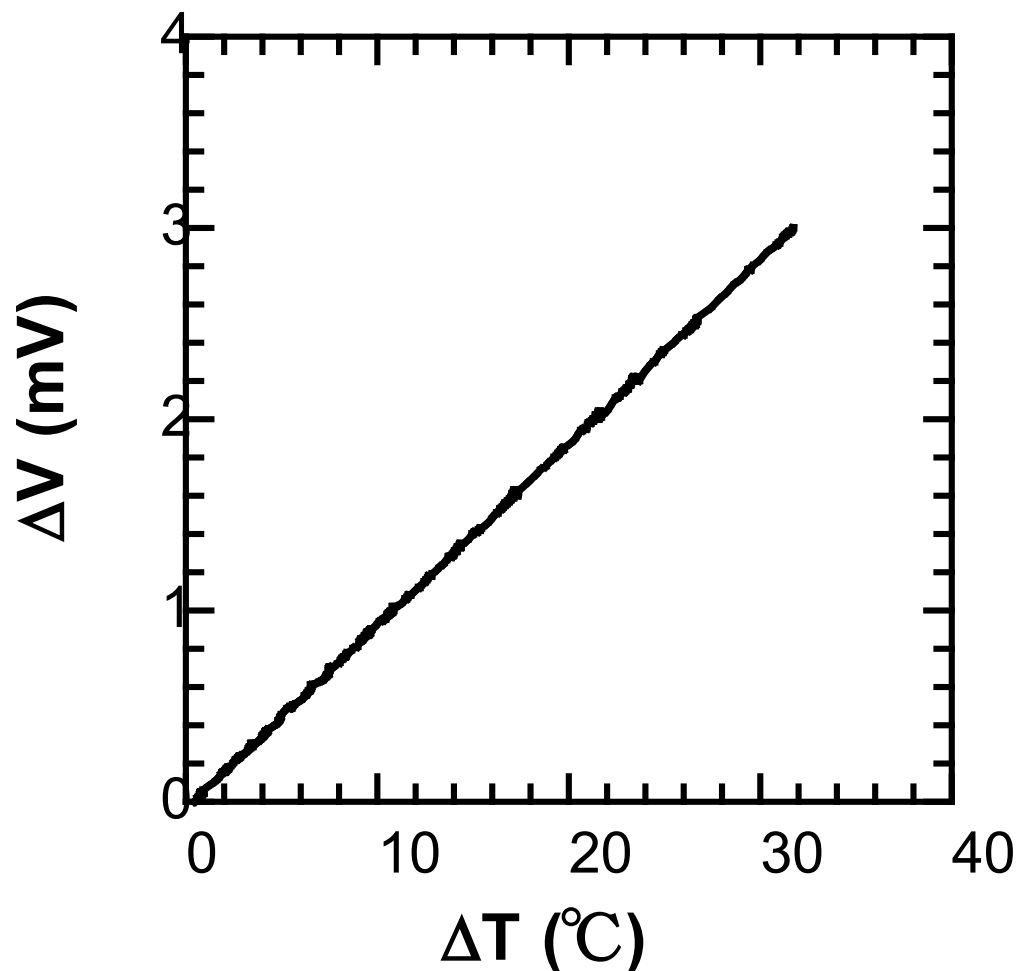
透明熱電対の温度計測結果



加熱部(P/N接合部1対)温度と熱電対他端(室温 20°C)との温度差に対する熱起電力の応答

$20\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲では、 ΔV は ΔT に対して非常に良好な線形性を示す

直線の傾き(感度)は、約 $90\mu\text{V}/\text{K}$
市販の卑金属熱電対(Kタイプ、Eタイプ、Jタイプ、Tタイプ)よりも高感度



透明熱電対の特徴

- PETや石英等の透明基材上の単層～2層グラフェンに、自在な形状で熱電対が形成可能。
- 既存の卑金属熱電対よりも高感度。
- 先行特許技術（透明導電膜の抵抗温度変化利用タイプ）のような真空（蒸着）成膜不要。
製造コスト低減が期待できる。

想定される用途

- 自動車・工場・ビル・住宅のガラス・壁面・ボディ上への、視認性を損なわない温度センサーや赤外線センサー
- プラスチック基材上での高い電子移動度を活かしたバイオセンサー、ガスセンサー等

実用化に向けた課題

- グラフェン上に塗布したドーパント分子の濃度の均一性に課題。塗布プロセスの改善に取り組み中。この解決により、キャリア濃度制御がより高精度化し、温度センサーのさらなる高感度化が期待できる。
- 耐湿性の改善が必要。
- グラフェンの基材は現在、PETと石英ガラスのみ。今後は用途に応じて様々な基材への適用が必要。

企業への期待

- 自動車・工場・ビル・住宅の温度管理として、透明な温度センサー（熱電対）の応用展開についての企業との共同研究。
- 基材へのドーパント均一塗布技術・貼り合わせ技術を持つ企業とセンサー製造技術の共同研究。
- バイオセンサー・ガスセンサー向けには、原理実証段階のため、公的資金での基礎研究推進を検討。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 複合体および複合体の製造方法
- 出願番号 : 特願2019-167387
- 出願人 : 産業技術総合研究所
- 発明者 : 桐原和大、衛慶碩、沖川侑揮、向田雅一、長谷川雅孝

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 熱電変換素子および熱電変換素子の製造方法
- 出願番号 : 特願2020-94441
- 出願人 : 産業技術総合研究所
- 発明者 : 桐原和大、衛慶碩、沖川侑揮、石原正統、向田雅一、長谷川雅孝

お問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
スタートアップ推進・技術移転部
技術移転室

TEL : 029-862-6158

e-mail : aist-tlo-ml@aist.go.jp