

グラフェンの光学デバイス用透明電極としての特性評価

吉木 啓介*

【要 旨】

グラフェンの光学デバイス応用の可能性を探索するため、可視光のみならず、紫外線、赤外線
の波長に対する諸特性を調査するほか、パターニング性能や、電気特性をはじめとした各種物理分析
などを行い、デバイス応用の可否を判断する基礎物性に関するデータを収集した。

1 はじめに

グラフェン薄膜は巨大な2次元分子であり、電子デバイス、電気化学デバイス、機能性界面などへの利用が期待されている^{1, 2)}。本材料は、およそ0.33 nmと極めて薄いにもかかわらず、良好な電気伝導率(7.5×10^7 S/m)、熱伝導率(5,000 W/mK)を持ち、吸収率は2.3%と透明度も高い。これらの特性より、光電気デバイス用の透明導電性電極(TCE: transparent conductive electrode)としての活用が最も実用に近い段階にあるといえる²⁾。我々は光の位相と偏光の分布を自由に変換するデバイスである透過型液晶デバイス、偏光モード変換器(polarization mode converter: PMC)を開発しており、本製品にグラフェンTCEの適用可能性を模索している。本デバイスを構成する液晶素子は、液晶層が透明基板に挟まれた構造をしており、さらに、各基板には透明電極、配向膜が成膜され、透明電極に電圧を印加することで液晶を駆動する。光は基板、透明電極、配向膜、液晶の各層を通過するが、透明電極における減衰が問題となる。最も代表的な透明電極であるITO(Indium Tin Oxide)は、可視光の透過特性は良好であるものの、赤外、紫外領域において強い吸収を持ち、これらの波長の利用頻度も高い、PMCのような汎用の光学液晶においては

ITOに代わる広帯域にわたり高透明な透明電極が必要である。

本研究では、広い波長に対応しうる光学液晶デバイスに適用可能な透明電極として、いくつかの市販のグラフェン薄膜を入手し、その特性を計測し、ITOと比較したときの有効性を検証した。

2 実験方法

計測試料として、CVD単相グラフェンをc面カットのサファイア基板(35 mm \square 、t0.5 mm、平坦度 $\lambda/4$)にグラフェンを転写した試料を用いた。転写方式は銅上に成膜したグラフェンを転写する方式のサンプルRG(Graphene Platform, Japan)、サンプルRA(Air Membrane, Japan)を使用した。また、サファイア上に直接単相グラフェンを成膜する技術も存在し、同方式により成膜したサンプルをDA(Aixtron SE, Germany)とした³⁾。一方、これを一旦フィルムに転写したグラフェンをユーザーが手作業で転写する製品もあり、これをサンプルDG(Graphenea, Spain)とした。

また、比較対象として、我々が従来液晶使用してきた低ドーピングITO薄膜も使用した。本薄膜は、Sn 2%の低ドーピングで、膜厚は10 nm、常温成膜後、550 $^{\circ}$ C、6時間のアニールを行ったものである。酸素空孔を減少させることで導電率が犠牲になるが、高い光透過率が実現できる。

* 兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構
特任准教授

2. 1 4端子電気抵抗計測

電気抵抗を計測するために4端子法による抵抗計測を行った。抵抗率測定器(K-705RS, 共和理研)を用いた。端子間間隔は1 mmで、サンプル内を20点計測し、その平均とばらつきを計測した。

2. 2 透過率、反射率測定

透過率測定は、積分球が搭載された分光光度計 Lambda750(PerkinElmer 社)を用いた。計測波長は200~3000 nmとし、5 nm毎に計測した。計測は透過、反射双方で計測を行い、反射計測は白板を基準として反射率を算出した。なお、検出器側に分光機能はついていないため、反射光のみならず、蛍光なども検出される。

2. 3 熱伝導実験

単層グラフェン薄膜が、基板の伝熱性能に与える影響を調査した。図1に示すとおり、ステンレス製サンプルホルダに基板を設置し、出力の異なる2種類のハロゲンヒーターを用いた。具体的には、大出力タイプ HYS-30W-B (Hybec Corp., Japan)、および小出力タイプ HSH-9 (Inflidge Industrial Ltd., Japan)をスポット照射することによって、基板に対して局部的に加熱を行い、基板上に生じる温度分布をサーマルカメラ(FLIR ONE PRO, FLIR)によって計測した。

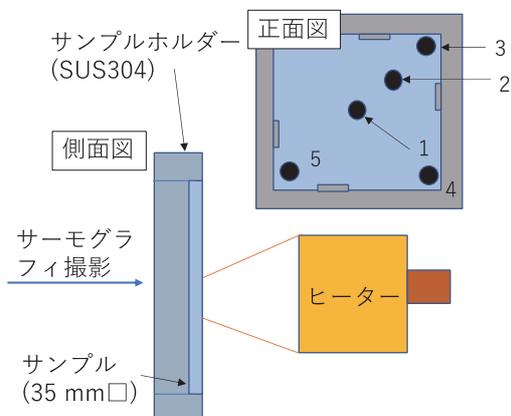


図1 ハロゲンヒーターによる熱伝導率評価実験

それぞれのヒーターにおける、ヒーター-基板間距離、スポット径、および基板上の照射位置は、前者はそれぞれ 30mm, 5mm, ポイント3。後者はそれぞれ9 mm, 2.5 mm、およびポイント1である。本試験においては、熱伝導率の高いサファイア基板に対しては高出力タイプ、無アルカリガラス (0A-10G, 日本電気硝子) に対しては低出力タイプを照射した。

3 結果及び考察

3. 1 抵抗計測

4端子法で測定したシート抵抗の計測結果を図2に示す。エラーバーは標準偏差を表す。

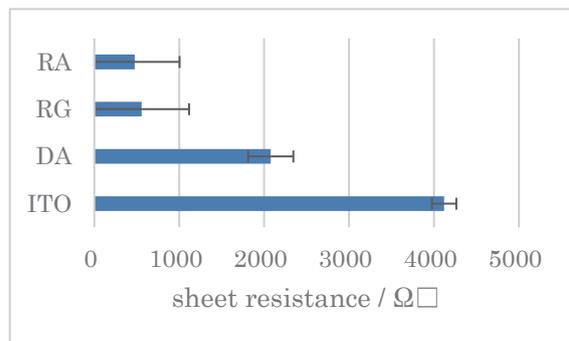


図2 4端子法による抵抗値測定結果

本実験により、我々の液晶製品で実績のある低ドープITO薄膜に比べて、すべてのグラフェン薄膜は半分以下の低い抵抗率を示すデータが得られた。この結果から今回使用したいずれのグラフェン電極も、本製品に採用できる十分な電気導電性をもつといえる。ただし、計測値のばらつきが極めて高い。これは、グラフェンが極めて薄く、基板への密着性が低いため、剥離・摺動などの機械的な負荷に弱く、プロービングの時点でダメージが入るためであると考えられる。本実験の精度の範囲内で明らかになったこととして、まず転写方式であるサンプルRA、およびRGは、製造メーカーが違うにも関わらず、電気伝導率に殆ど違いが見られなかった。一方で成膜手法が異なるサン

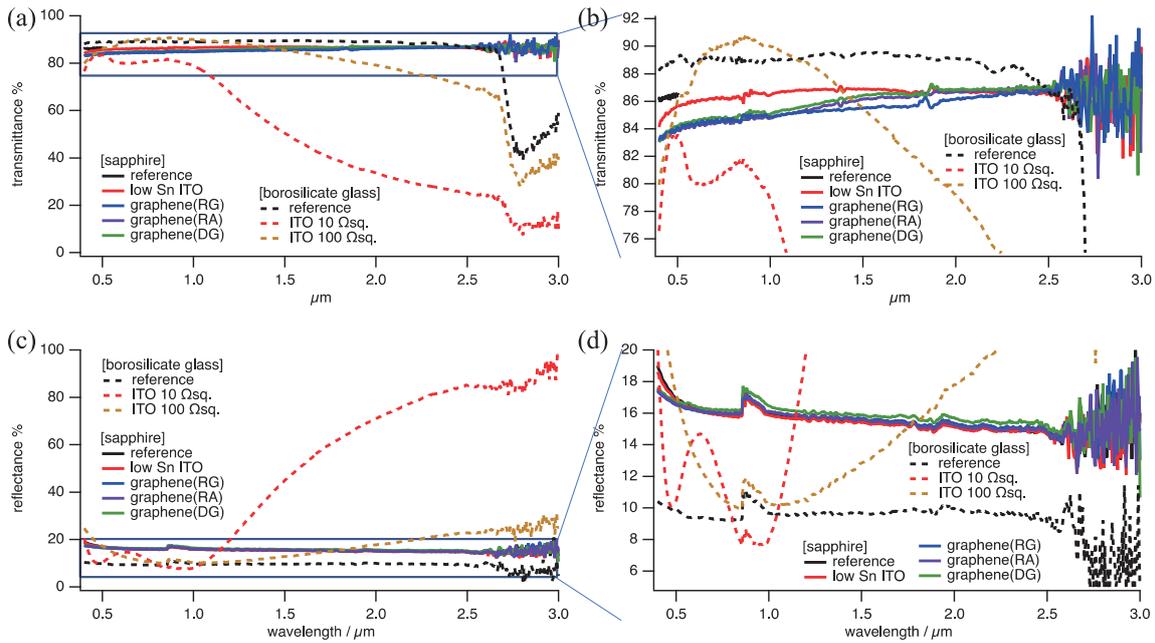


図3 TCE 薄膜基板の可視光-近赤外光領域における透過・反射スペクトル

プル DA とは明らかな違いが観測された。具体的には、サンプル DA の抵抗が他の2つのグラフェンサンプルより高くなると同時に、実験値のばらつきも抑えられている。これは、転写方式であれば、基板の表面の粗さ・うねりの影響で密着性が悪くなるため、機械的接触に弱くなった結果、抵抗値がばらつく一方で、基板との相互作用が減少し、抵抗率の低下が抑えられたためであると考えられる。また、電気抵抗値は単相グラフェンの抵抗値としては妥当な値であった⁵⁾。一方、直接成膜方式で作製されたサンプル DA ではサファイアのテラス構造を形成してからサファイア上に直接グラフェンを成長させているため、基板との相互作用が大きくなっている。その結果、端子の機械的な接触によるダメージが軽減される一方、基板とグラフェンの相互作用が増し、抵抗値の上昇が生じたと思われる。

本実験の問題点として、グラフェンのような機械的接触の影響を受けやすい材料の場合、端子の押付ける速さ、荷重によって実験結果が変化する可能性もあり、再現性に課題があるといえる。

よって、接触ダメージを抑えるため、接触点に金属電極薄膜を備えた抵抗測定法を採用するか、非接触な計測手法として、渦電流方式のシート抵抗計測装置や、テラヘルツによるパルス反射計測を THz 時間領域分光 (THz-TDS) によって行う方法⁴⁾ などが必要である。

なお、今回用いた単層グラフェンの汎用 TCE としての可能性を考えると、電気伝導度の点で不足がある。市販の ITO は 10~100 Ω□ となっており、一般に ITO 代替の TCE は少なくとも 100 Ω□ を下回ることが要求される。よって、汎用 TCE として使用するならば、グラフェンは本質的にドーブ等の追加処理が必要な材料と言える。ただ、ディスプレイが求める低電圧や効率、小型の液晶光学素子には求められないため、低ドーブ ITO の抵抗値であっても使用可能である。むしろ、透過率の低下は望ましくないためむしろ電気抵抗を下げる目的のドーブは避けたほうが良い。よって、本実験に用いた試料は、電我々の使用目的に対して十分な電気特性を有している。

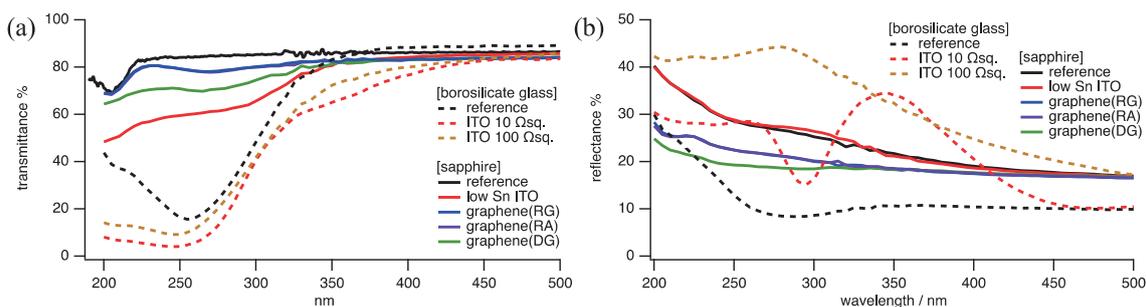


図4 TCE 薄膜基板の紫外線領域における透過・反射スペクトル

3. 2 透過率・反射率測定

図3に可視光から近赤外光の波長領域における透明電極の透過・反射スペクトルを示す。図3(a)および図3(b)は透過スペクトル、図3(c)および図3(d)は反射スペクトルを示す。なお、参考として、市販のITO付きガラス基板(10Ω□および100Ω□、硼珪酸ガラス、t0.5)のスペクトルも併せて示す。なお、基板の特性として、硼珪酸ガラスは波長2.7μmより長波長では吸収が増大するが、それ以外の波長領域ではおよそ89%の透過率を有する。一方、サファイア基板は計測範囲全域にわたり、およそ86%の透過率を示す。各TCEについては、図3(a)および図3(c)に示すとおり、市販のITOでは、1000nm以上の長波長になると、透過率が減衰し、反射率が増加するため、透明度が減少する。これはITOのキャリア振動によるものでキャリア密度が高い(低抵抗な)薄膜ほど顕著である。一方、我々が液晶に採用している低ドーピングITOは、低Snドーピング、高温アニールによりキャリア密度を下げているため、抵抗率は犠牲になるものの、計測領域全域で高い透過率を示し、反射率はサファイア基板と同じである。ただし、図3(b)に示すとおり、1.5μm以上の波長では透過率が僅かに低下傾向を示し、最終的に数%のオーダーではあるが、光が吸収される可能性がある。一方、グラフェンはキャリア密度が更に小さいため、近赤外領域でも透過率が減少し

ないため、低ドーピングITOにおいて吸収が増加する1.5μm以上の波長において、吸収が少ないことが期待される。この違いは数%という僅かな量ではあるが、高強度レーザーのように、僅かな吸収でも大きな発熱を伴う用途に対しては熱設計上無視できない発熱となる。以上のことから、可視光から1500nm以下の近赤外光の領域においては、光吸収による発熱の抑制を優先するならば低ドーピングITOを採用するのが良い。また、1500nm以上の近赤外領域を使用する場合、もしくは液晶を高速駆動したい場合は、長波長の近赤外光に対しても吸収が少なく、高導電率のグラフェンを用いると良い。また、用途を可視光に限定するならば、従来のITOの使用も選択肢として有効である。

次に、図4に紫外線-可視領域のスペクトルを示す。図4(a)は透過スペクトル、図4(b)は反射スペクトルである。いずれの材料も、短波長において透過率は減少する。市販ITOが成膜されている硼珪酸ガラス基板は400nm以下の波長で吸収を示す。なお、データ上は250nm以下の波長では透過率は見かけ上増大しているが、これは紫外線励起の蛍光が増大したためであり、透過率の増大を意味しない。また、サファイア基板は200nm付近にわずかに吸収が有るものの、これはコンタミのためであると考えられ、本来この波長域の透過率はほぼ一定である。薄膜の特性については、市販ITO薄膜は450nm以下の波長で透過率の低下

が現れ始める。また、反射スペクトルも増大した。吸収率は反射によって一方、低ドーピング ITO は 400 nm 以下の波長で透過率の減少が現れ始める。また、反射スペクトルは基板と殆ど変わらないため、透過率の減少は吸収率の増大を意味している。よって、最大20%(@200 nm)の吸収が生じている。グラフェンは、320 nm 以下で透過率が減少し、270 nm 付近で極小値を示した。また、本実験で使用したいずれのグラフェン試料についても、350 nm 以下の短波長においては、すべての ITO 薄膜に比べて透過率がよく、基板と比べたときの減衰率の上昇は 10～20%程度に抑えられており、ITO の半分である。反射率も、ITO と比較して低かった。吸収率も低ドーピング ITO よりも同等かそれ以下である。よって、紫外領域においては、グラフェンの光学特性は ITO より良好である、また、グラフェン同士を比較すると、同じ製法である RG と RA は全く同じ透過スペクトルを示した。DG については、スペクトルの形状は似ているが、透過率、反射率ともに低下し、吸収率は大きくなっている。これは製法の違いの他に、貼り付け工程中に生じた汚染や欠陥によるものと考えられる。

3. 3 熱伝導実験

高出力タイプのヒーターを 280W、20 分間照射した際のサファイア基板上的温度分布を図 5 に示す。図 5 (a)は基板のみ、図 5 (b)はグラフェン(RA)を成膜したサファイア基板上的温度分布である。図 5 (b)においては、グラフェン薄膜の光吸収により全体的に温度が高くなっているが、温度分布は両図ともほぼ同じである。また、面内の温度均一性が高く、これはサファイアの熱伝導率 ($42 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) がガラス ($1.09 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) に比べて大きいため、基板によって熱が速やかに拡散するためである。



図5 単層グラフェン薄膜による熱伝導促進効果の有無(サファイア基板)

次に、ガラス基板上的温度分布を図 6 に示す。サファイアに比べて熱がこもりやすい基板であるため、低出力タイプのヒーターを用いておよそ 20W、20 分間照射したときのサーモグラフを示す。図 6(a)は基板のみ、図 6(b)はグラフェン(RA)を成膜した基板上的温度分布である。サファイア基板に比べて温度の均一性は低く、光照射部位に熱がこもっている様子がわかる。グラフェン薄膜が成膜されることによって、光吸収の増加により全体的に温度が高くなる点および温度分布の形状はほとんど同じ点は、サファイア基板の場合と同様となった。

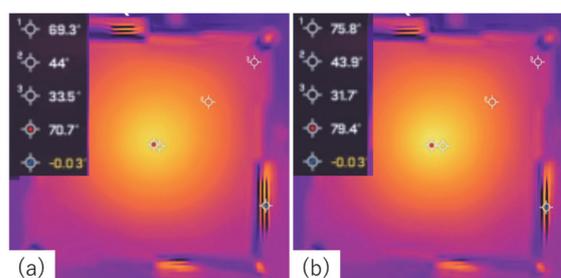


図6 単層グラフェン薄膜による熱伝導促進効果の有無(ガラス基板)

図 7 に、ガラス基板加熱時の測定点 1, 2, 3 の温度のプロットを示す。プロットの最大、最小値が同じ位置になるようにプロットすると、温度分布はほぼ同じであることがわかる。入熱量が増減しても、材料の熱伝導率が変わらなければ温度分布形状は相似を保つことは伝熱学上明らかであ

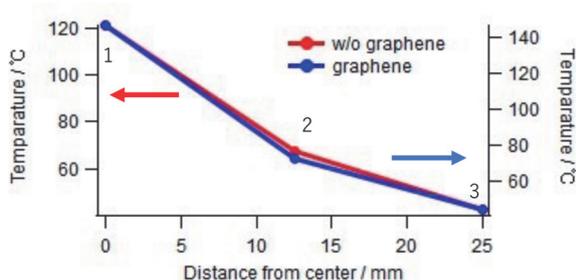


図7 ガラス基板上に生じた温度分布
(ガラス基板)

ることから、サファイア基板はもちろん、熱伝導率が低いガラス基板の使用によって相対的にグラフェンによる熱伝導が顕在化しやすい状況下でも、グラフェンによる寄与は認められなかった。その理由は、グラフェンの厚みが 0.3 nm しかなく、伝熱方向に対する断面積が極めて小さいことによると考えられる。そのため、グラフェンを通過する熱量を試算した。まず、FEM 解析で基板内に実験と同じ温度差を生む加熱パワーを試算することで、ガラス基板への入熱量を計算した結果、0.023 W となった。この結果と、高温部と低温部の温度差、および、熱伝導率 5,000 W/mK を用いると⁶⁾、フーリエの法則からグラフェンを介して拡散する熱量が概算できる。その結果、グラフェンの寄与は 1%程度となり、一連の実験結果は理論的にも妥当なものであったと結論された。なお、本事例では基板厚みが厚すぎたために効果が確認できなかったが、グラフェンを積層する下地基板が薄い場合はすなわち、ミクロン、サブミクロンオーダーより薄い材料であれば高い冷却効果を発揮すると考えられる。具体的には、MEMS、NEMS などの微小機械の冷却には有効である可能性は高い。

4 まとめ

グラフェンは低ドーピング ITO 薄膜に比べて、シート抵抗が低く、紫外線領域においても高い透明度を維持することができる。本電極を液晶デバイスに応用すれば、液晶ディスプレイでは用いられない波長領域においても高い性能を発揮することが期待される。一方、熱伝導に与える影響は、膜厚が薄すぎるためにほとんど効果はなく、高出力レーザーを使用する液晶デバイスに関しては、デバイス内で発生した熱は基板を通して放熱する必要があることがわかった。

(参考文献)

- 1) J. Chen et al., “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂.”, *Nature Nanotech.*, **3** (2008), 206-209.
- 2) A. A. Balandin et al., “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene.” *Nano Lett.*, **8** (2008), 902-907.
- 3) N. Mishra, et al., “Wafer-Scale Synthesis of Graphene on Sapphire: Toward Fab-Compatible Graphene”, *Small*, **15** (2019) 1904906.
- 4) J. D. Buron et al., “Graphene Conductance Uniformity Mapping”, *Nano Lett.*, **12** (2012), 5074-5081.
- 5) P.J. King et al., “Improvement of Transparent Conducting Nanotube Films by Addition of Small Quantities of Graphene.” *ACS Nano.*, **4** (2010), 4238-4246.
- 6) T. Yamamoto and S. Konabe, “Thermal Transport and Thermoelectric Properties of Graphene and Related Materials”, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **57** (2014), 457.