

# 高品質・大面積の グラフェン薄膜の製造方法

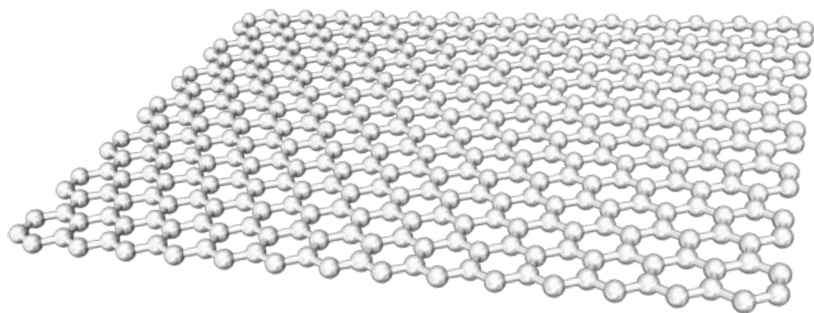
九州大学 先導物質化学研究所  
准教授 吾郷 浩樹



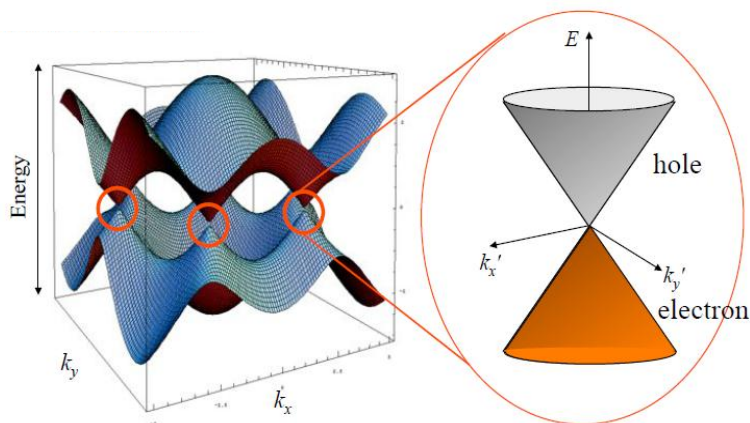
九州大学

# 研究背景

## グラフェンの可能性



- 高移動度 (1万-20万 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
- 機械的フレキシビリティ
- 光透過性 (光吸収2.3% @ 550 nm)
- 炭素のみからなる
- トップダウンで加工が可能  
(半導体プロセスに適す)
- 天然グラファイトは非常に安価



# 応用分野

## 半導体応用

薄膜トランジスタ  
高周波トランジスタ  
化学/バイオセンサー  
スピン輸送

## エネルギー応用

リチウムイオン電池  
キャパシター  
太陽電池

## 金属応用

透明電極  
タッチパネル  
配線材料

## 二次元材料

## グラフェンの応用分野


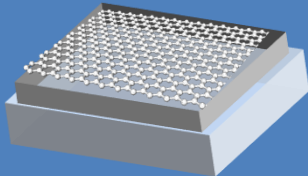
## 機械的応用

複合材料  
MEMS

## その他

熱伝導材料  
導電性ペースト

# グラフェンの製造法

	機械的剥離	SiC の熱分解	酸化グラフェン	化学蒸着法 (CVD)
				
膜の結晶性	◎	○-◎	×	○
膜の均一性	×	○	△	○
膜のサイズ	×	△	◎	◎
コスト	○	×	◎	○
利点	簡便なのに高結晶性	SiCの上にデバイスを作れる	安く大面積に作製可能	低コスト 大面積 今後のポテンシャル
問題点	制御できない	高価 均一性は不明	欠陥が多く、理想的なグラフェンからは遠い	金属触媒と転写が必要

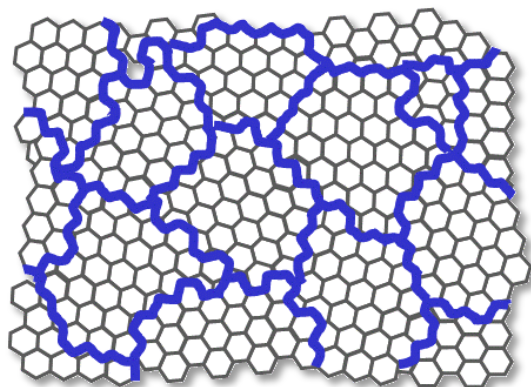
## 従来技術とその問題点

最近、金属膜を触媒として、メタンを1000 °C程度に加熱して反応させる化学蒸着法（CVD法）が、大面積・低コストに合成する方法として注目を集めている。

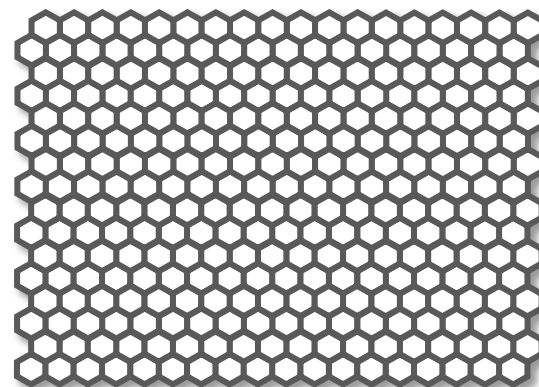
CVD法では銅ホイルが単層グラフェンを成長させやすいことから広く検討されるようになってきた。

しかし、銅ホイルなどは多結晶であるため、グラフェンも多結晶になってしまい、物性の低下につながっていた。

多結晶グラフェン（現在）



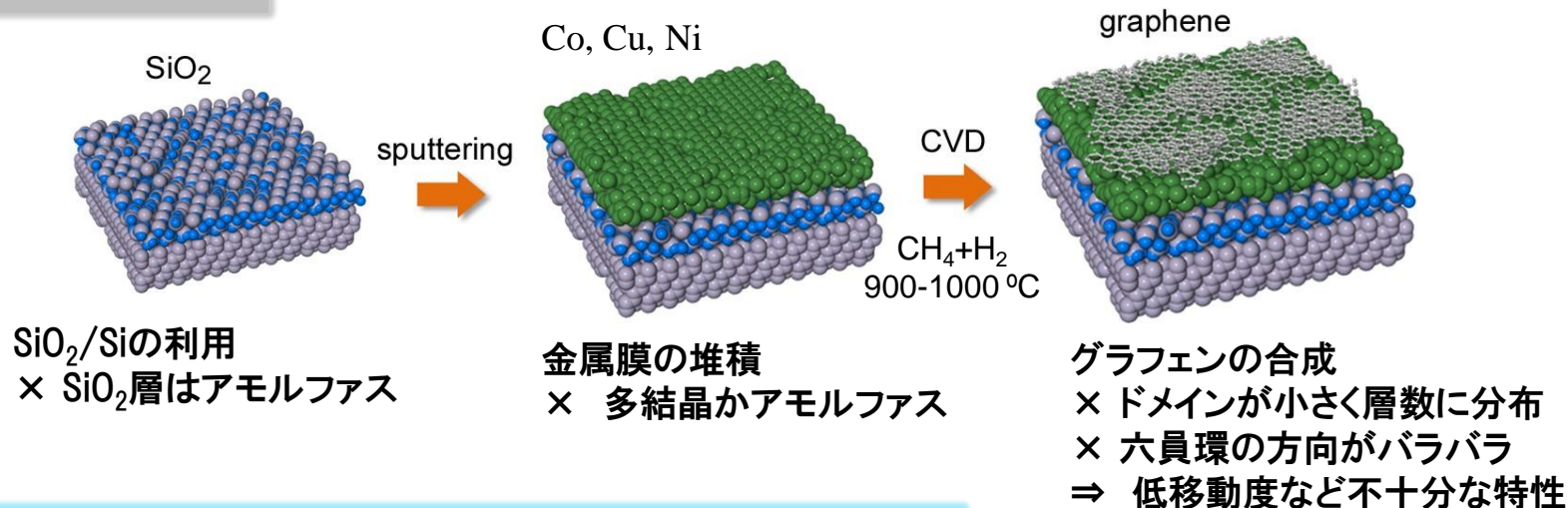
単結晶グラフェン（理想）



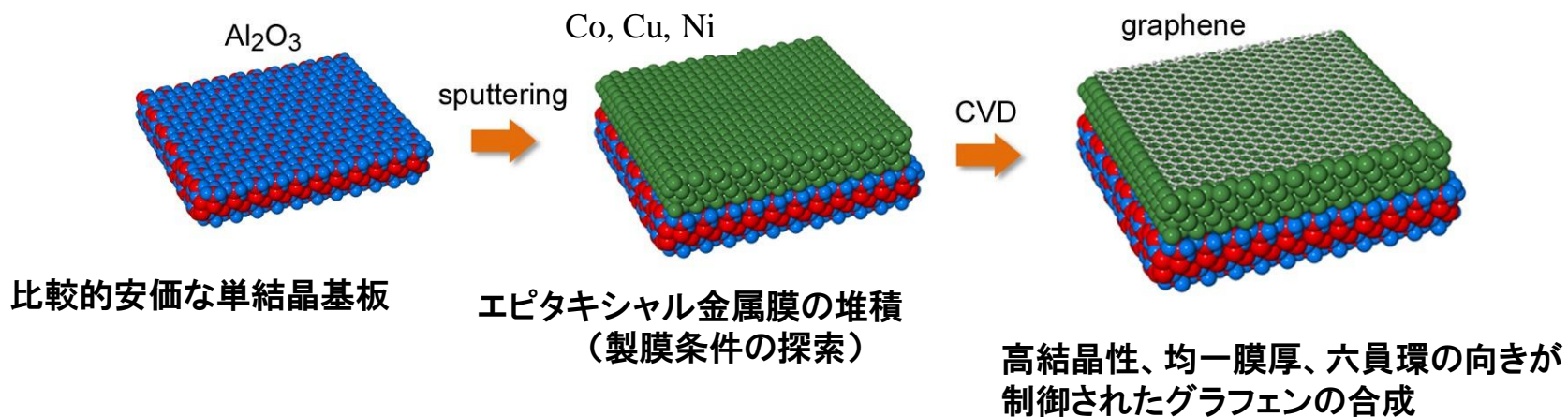
# 本技術の特徴

## 従来のCVD合成法

H. Ago, Y. Ito *et al.*, *ACS Nano.*, **4**, 7407 (2010).



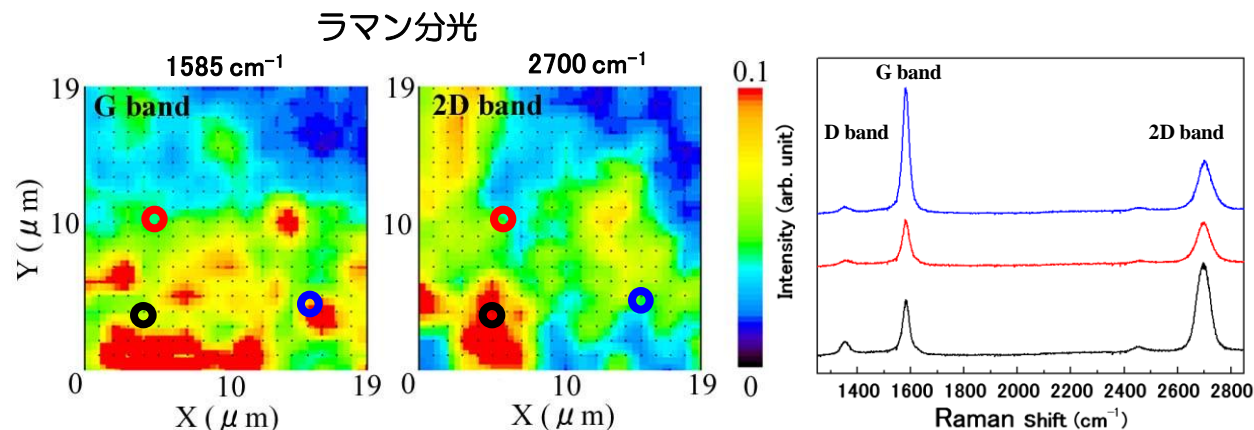
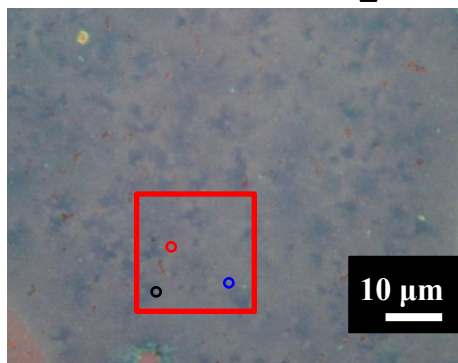
## 本研究で行ったグラフェンのエピタキシャルCVD成長



# 新技術の基となる研究成果

## 従来のCVD合成膜

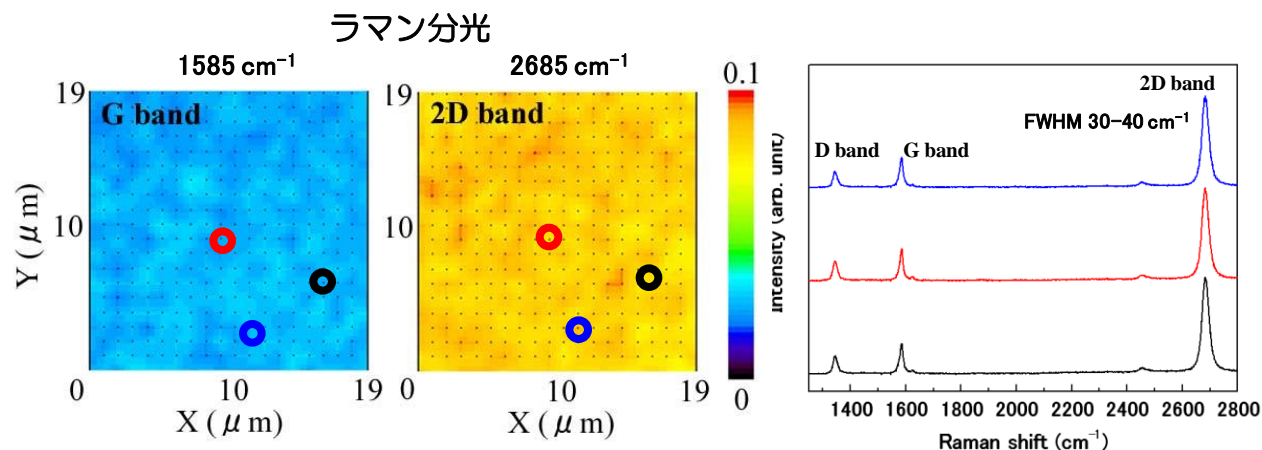
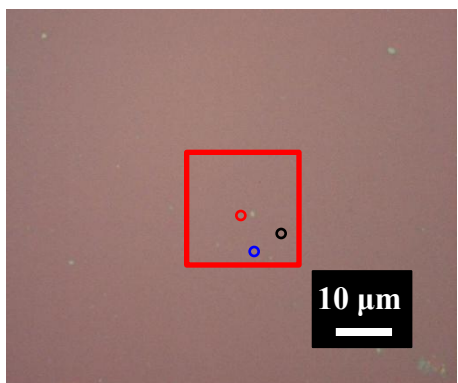
グラフェン/Co/SiO<sub>2</sub>/Si



層数が単層から多層まで分布した不均一なグラフェンが生成

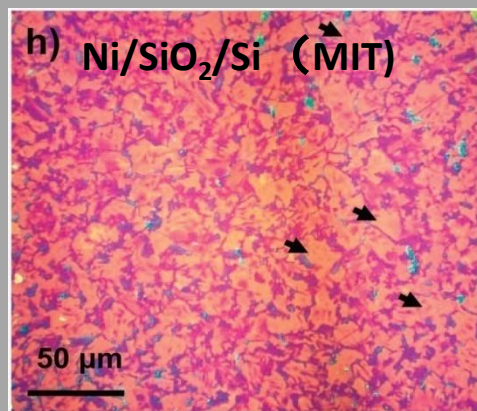
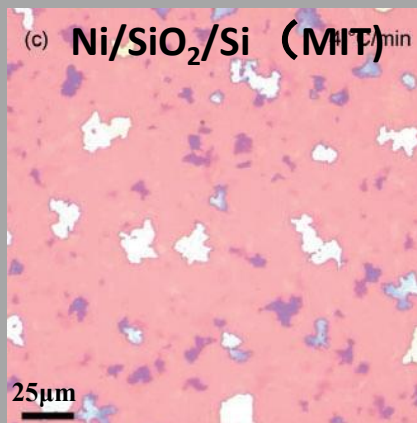
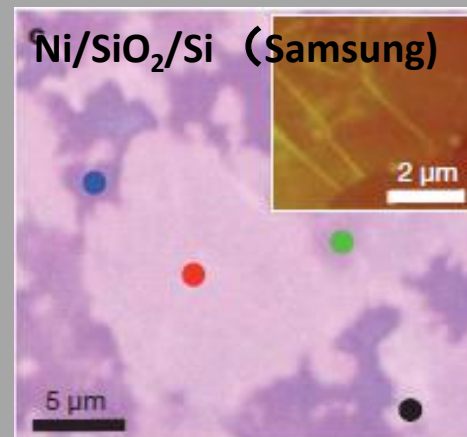
## エピタキシャルCVD膜

グラフェン/Co/c面サファイア



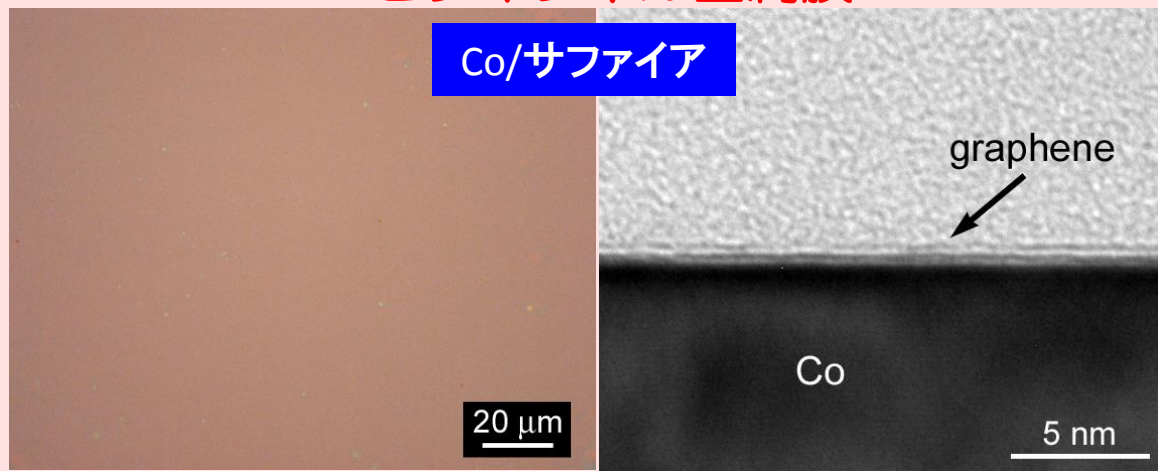
100×100 μmサイズで均一な単層グラフェンが生成

## 従来の報告

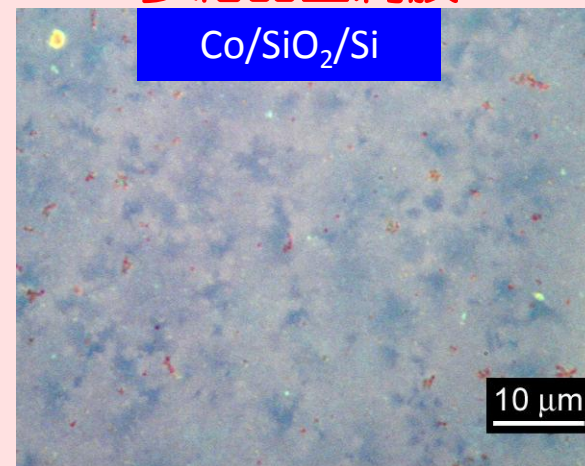
A. Reina, *NanoLett.*, **9**, 30 (2009).A. Reina, *NanoRes.*, **2**, 509 (2009).K. Kim, *Nature*, **457**, 706 (2009).

## エピタキシャル金属膜

Co/サファイア



## 多結晶金属膜

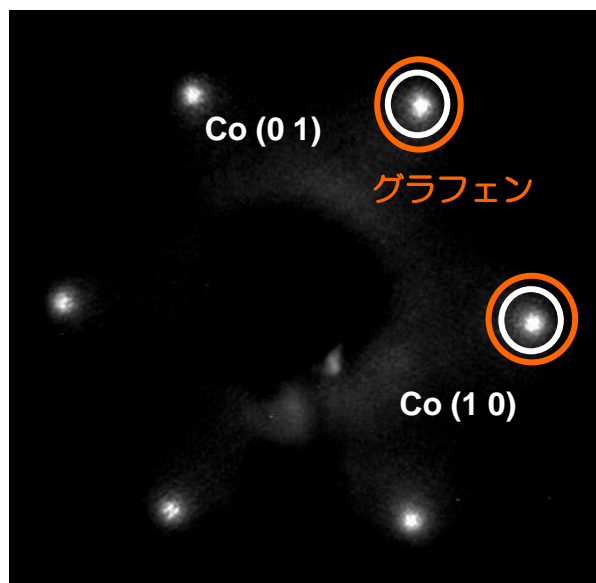
Co/SiO<sub>2</sub>/Si

エピタキシャル触媒を用いて、通常は困難とされていたCoやNi上においても、95%以上の単層グラフェンの合成に成功した

H. Ago, *ACS Nano*, **4**, 7407 (2010).

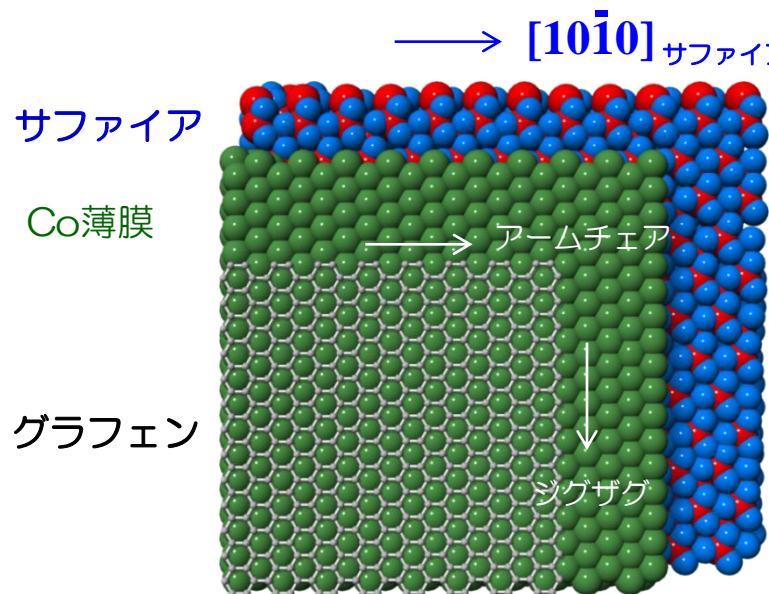
# エピタキシャルCo上に成長したグラフェンの方位

LEEM像（低エネルギー電子線回折像）



グラフェン/Co/c面サファイア

実験から求めたグラフェンの方位

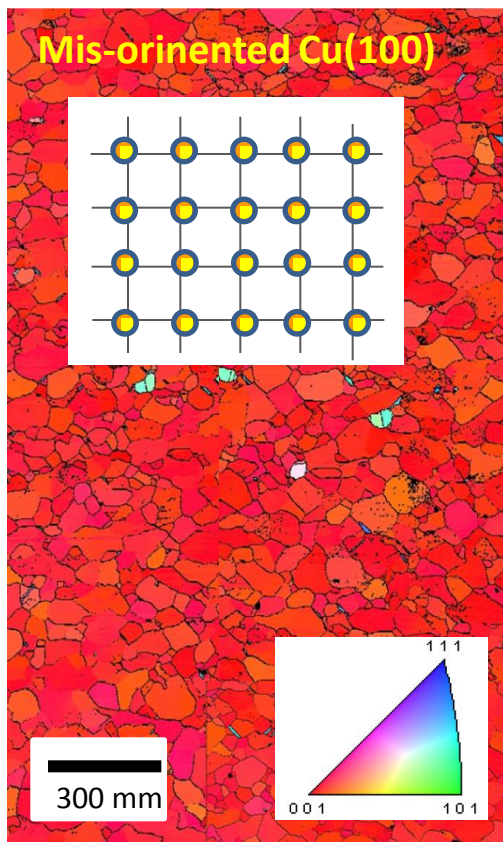


エピタキシャル触媒を用いることで、グラフェンの方位を制御した合成が可能となった（エピタキシャル触媒の上に、さらにエピタキシャルにグラフェン成長が可能）

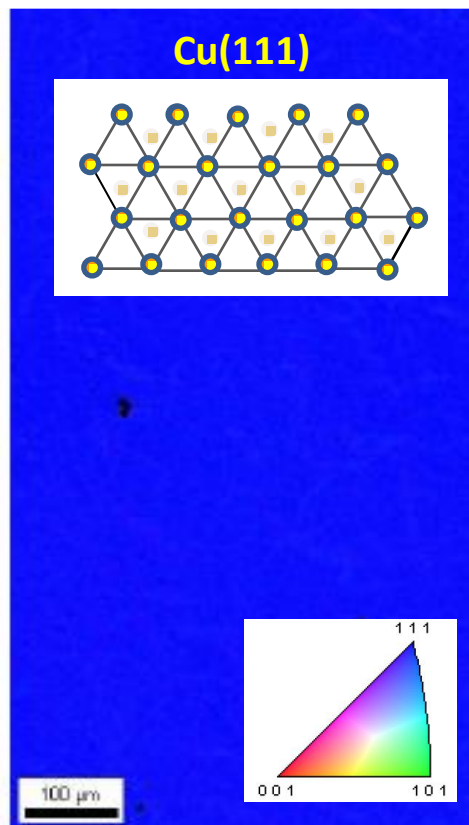
## CuホイルとエピタキシャルCu(111)の比較

Cuの結晶性の違い(EBSD解析)

Cu foil

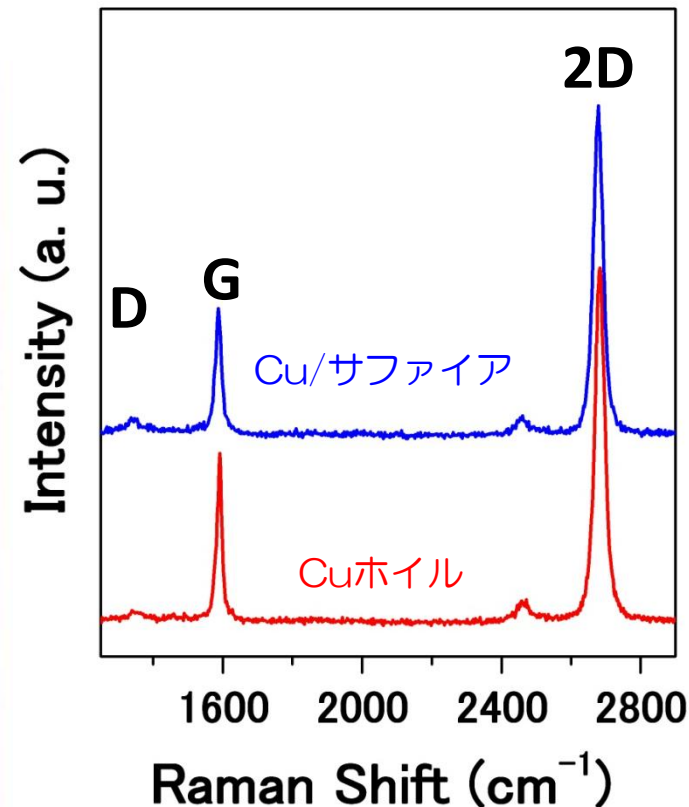
微傾斜(100)面からなる  
多結晶

Cu(111) / サファイア



(111)面の単結晶

グラフェンのラマンスペクトル

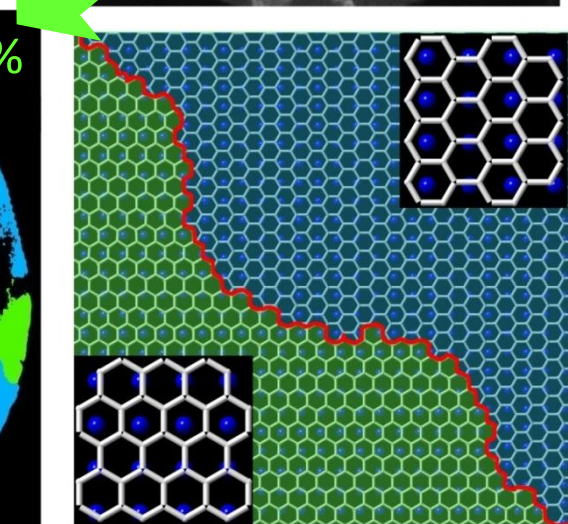
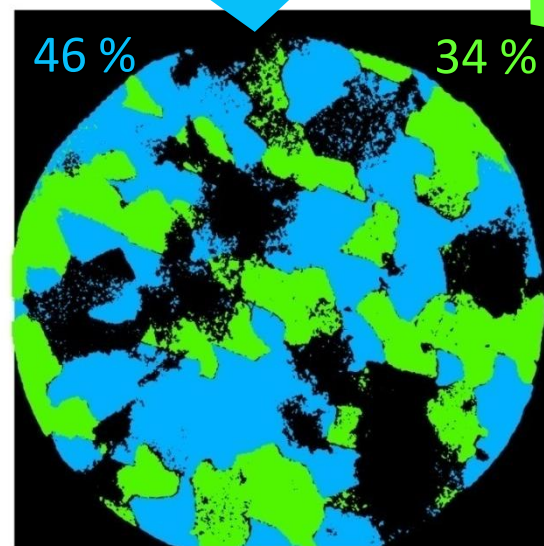
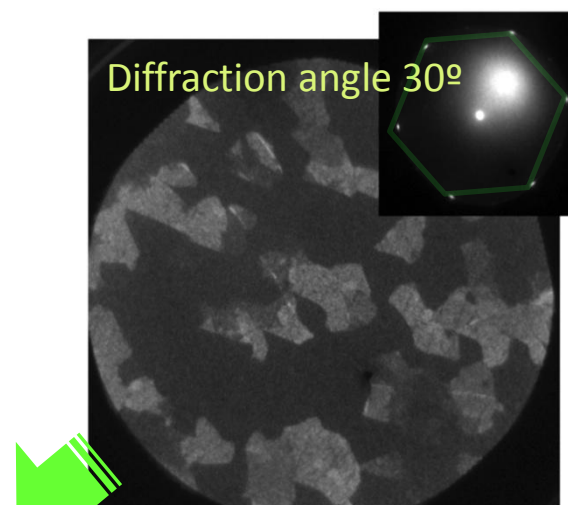
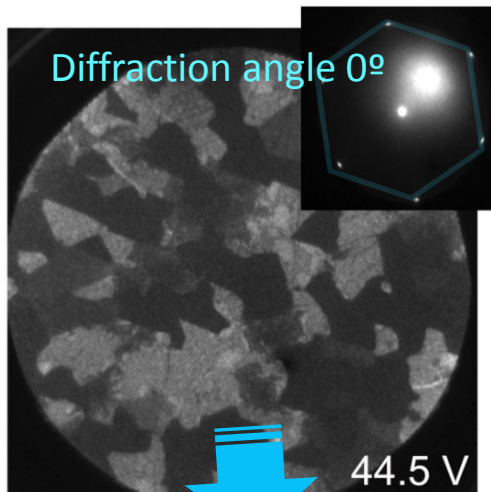
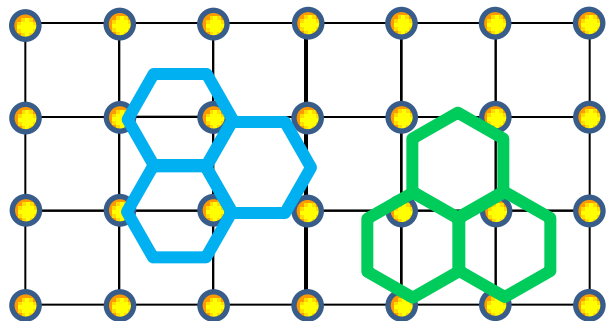
いずれのCuでも単層  
グラフェンを合成できる

## Cu(100)面上でのグラフェンのドメイン構造

低エネルギー電子顕微鏡(LEEM)の暗視野像

Cuホイルに近い結晶面

グラフェン/Cu(100)/MgO(100)



30°回転した2種類のドメインが主に存在

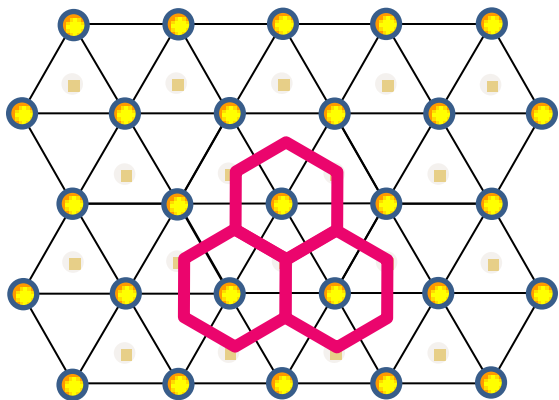
回転ドメインは、ドメインバンダリーの形成につながる

# Cu(111)面上でのグラフェンのドメイン構造

Y. Ogawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 219 (2012).

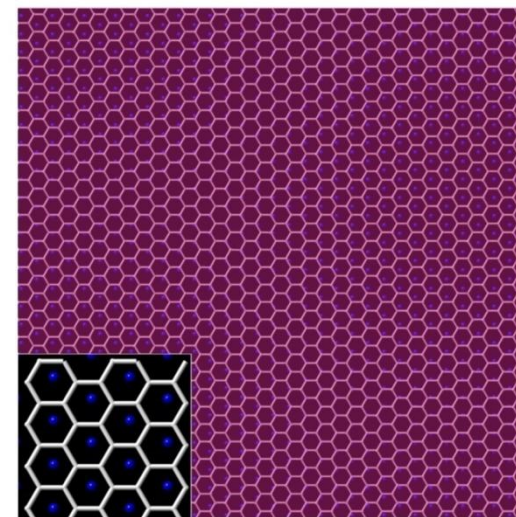
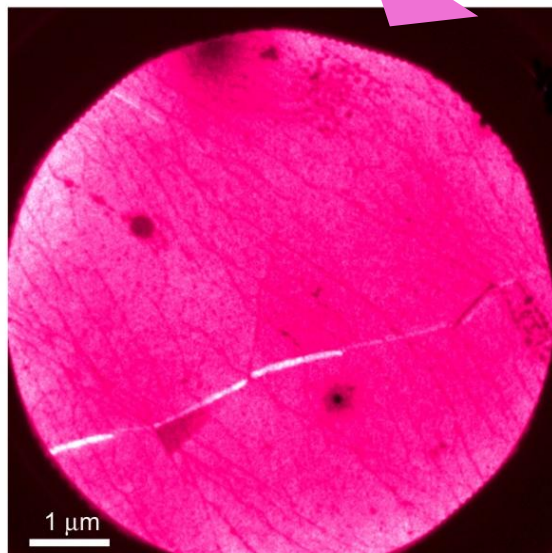
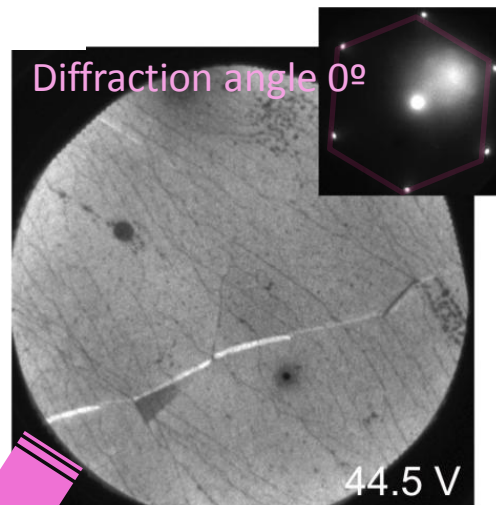
エピタキシャルCu/サファイアと同じ

グラフェン/Cu(111)/MgO(1110)



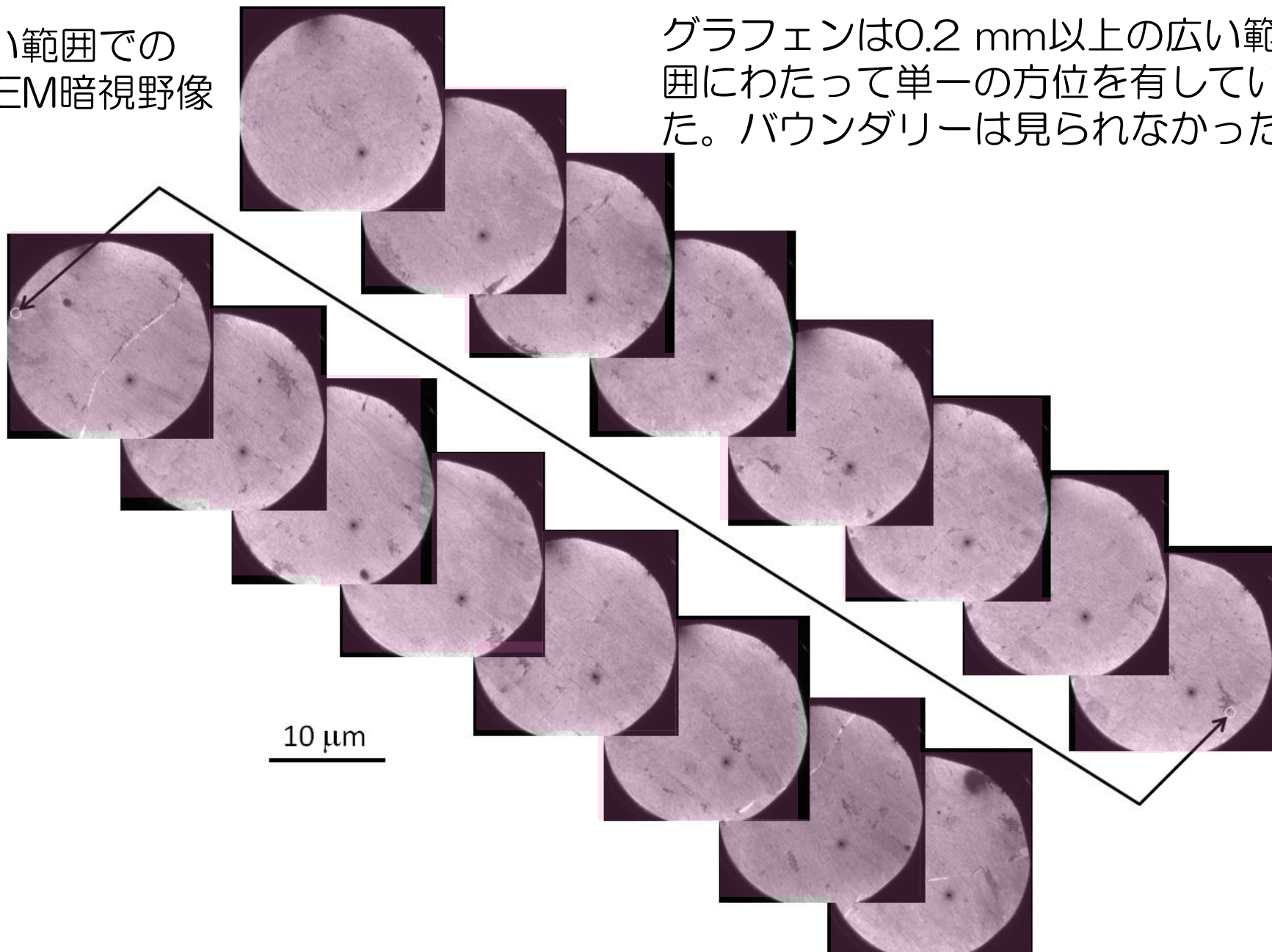
単一の方向のドメイン  
が連続的に広い範囲で  
観察

LEEMで観察する範囲  
ではドメインバンダ  
リは見られなかった

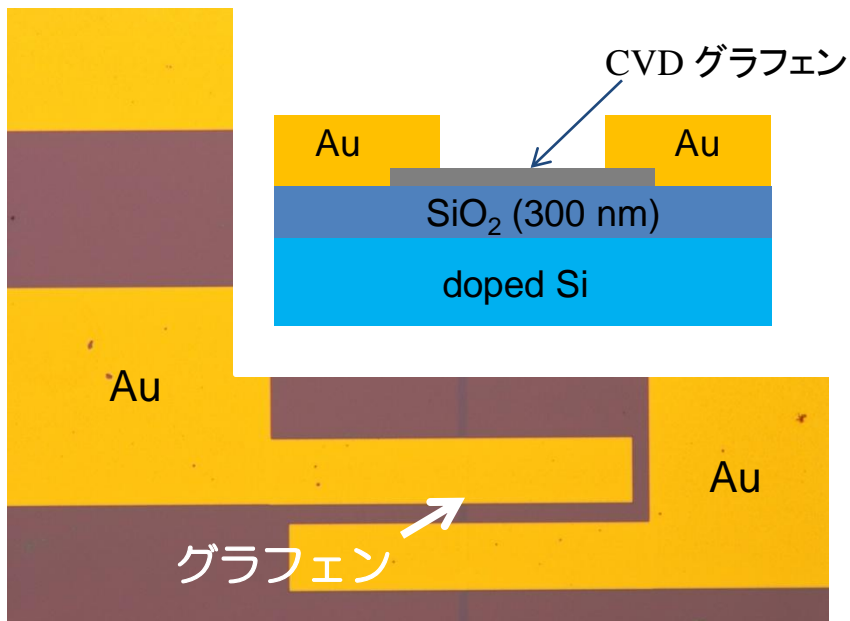


広い範囲での  
LEEM暗視野像

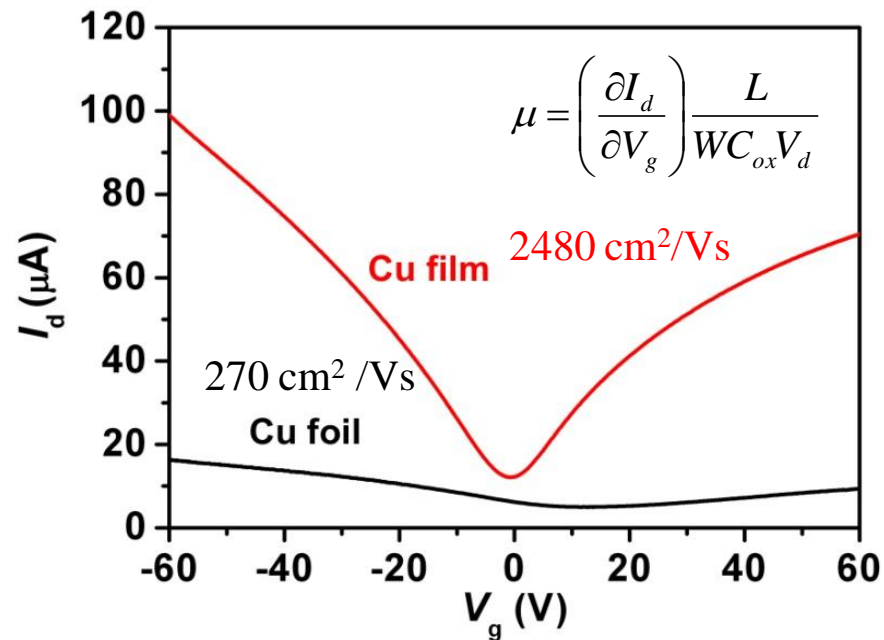
グラフェンは0.2 mm以上の広い範囲  
にわたって単一の方位を有していた。  
バウンダリーは見られなかった。



# キャリア移動度の測定結果 (CuホイルとエピタキシャルCuとの比較)



C. M. Orofeo et al., *Carbon*, **50**, 2189 (2012).



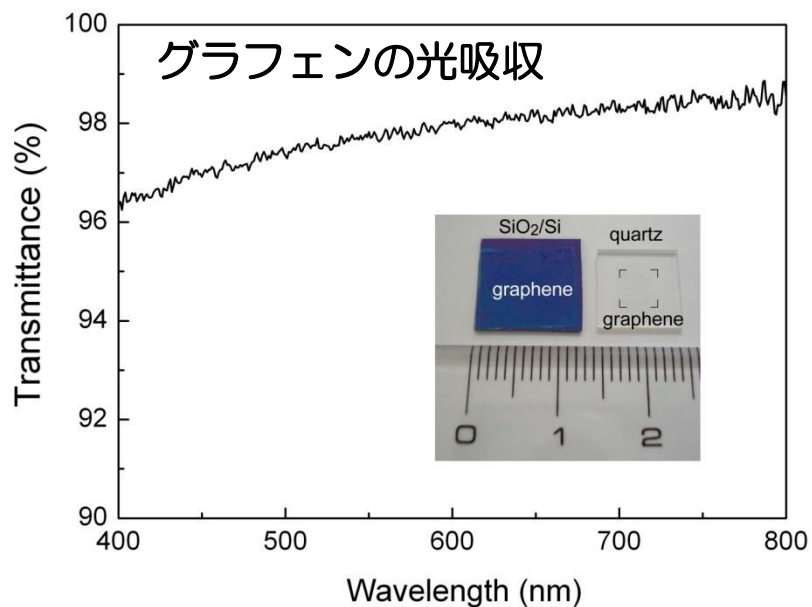
エピタキシャルCu(111)膜上に成長したグラフェンは、Cuホイル上に合成したものよりも1-2桁も高い移動度を示した

グラフェンのドメイン構造

Cuホイルの表面ラフネス、の二つの影響が考えられる

## シート抵抗の比較

	光吸収	シート抵抗 (未ドーブ)
本研究のCVDグラフェン	2.2% (単層膜)	550 $\Omega/\square$ (シリコン転写膜)
単層カーボンナノチューブ膜 (アーク蒸発、精製後にフィルム化)	10%	800 $\Omega/\square$

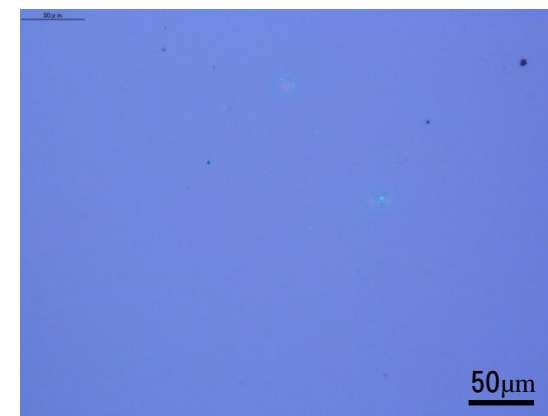
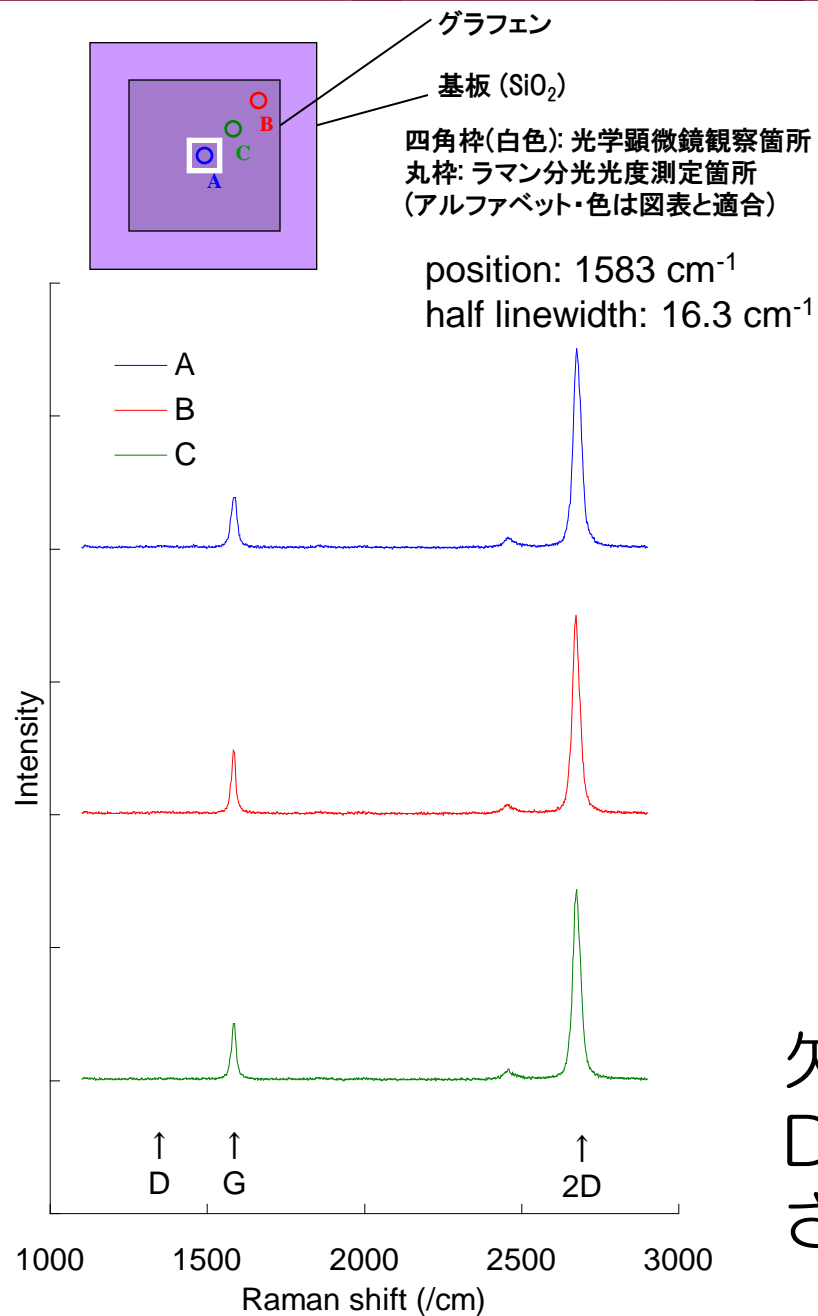


単層グラフェンは高い光透過率と低いシート抵抗を示す。

高分子への転写膜はさらに低い抵抗値を示す。

## 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来のCuホイルは多結晶であるため、グラフェンの方  
位がランダムであり、そのため、キャリア移動度が低く、  
理想的なグラフェンとは程遠かった。転写も容易ではな  
かった。
- 本技術の適用により、金属触媒を単結晶化して使えるた  
めグラフェンの方位を揃えた高品質膜が合成できる。  
キャリア移動度、シート抵抗、などの物性も向上してお  
り、さらに磨きをかける必要はあるが、現時点では国際  
的にみても高品質なグラフェンが合成できるようになっ  
た。転写技術も向上している。
- 国内はもちろん、国際的にみても最高品質のグラフェン  
膜を製造できる。



欠陥由来のラマンスペクトルの  
Dバンド (1350 cm<sup>-1</sup>) が観察  
されない → 高品質膜

## 想定される用途

- 透明電極・タッチパネル
- 高周波トランジスタ
- MEMS材料
- 表面改質膜
- グラフェン膜の販売
- その他（メディカルシートなど）



## 実用化に向けた課題

- 現在、九大TLOを通じて、試験的にサンプル販売を行っている段階である
- 今後、究極的な単結晶グラフェンの大面積化を目指し、研究を継続する必要がある
- 実用化に向けて、大面積化とともに用途に応じたグラフェン膜の評価を行う必要がある

## 企業への期待

- 新たなアプリケーションを目的としたグラフェンの研究開発
- 本技術に基づき、大面積化や高品質化を行う希望を持つ企業との共同研究
- 本技術を用いたグラフェン製造法の技術移転と販売に関する共同研究

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：グラフェン薄膜とその製造方法
  - 出願番号：特願2011-528909
  - 出願人：国立大学法人九州大学
  - 発明者：吾郷浩樹、伊藤由人、田中伊豆美、水野清義、辻正治
- 
- 発明の名称：GRAPHENE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME
  - 出願番号：13/393249
  - 出願人：国立大学法人九州大学
  - 発明者：吾郷浩樹、伊藤由人、田中伊豆美、水野清義、辻正治
- 
- 発明の名称：グラフェン薄膜の製造方法及びグラフェン薄膜
  - 出願番号：特願2012-42115
  - 出願人：国立大学法人九州大学
  - 発明者：吾郷浩樹、田上翔太、河原憲治、辻正治



# お問い合わせ先

九州大学知的財産本部  
技術移転グループ

TEL 092-642-4361

FAX 092-642-4365

e-mail [transfer@imaq.kyushu-u.ac.jp](mailto:transfer@imaq.kyushu-u.ac.jp)