

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05043

研究課題名(和文)単結晶グラフェン成長のための再利用可能なイリジウム/サファイア基板の開発

研究課題名(英文) Research on re-usability of Ir/sapphire substrates in graphene chemical vapor deposition growth

研究代表者

黄 晋二 (KOH, SHINJI)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：50323663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2次元シート材料であるグラフェンの化学気相成長(CVD)に使用する下地基板として高融点で高い化学的安定性を有するイリジウムに着目した。単結晶サファイア基板の上にエピタキシャル成膜した単結晶性イリジウム下地の上に単結晶のグラフェンをCVD成長する技術を開発する試みである。イリジウム上に成長させたグラフェン膜は、電気化学転写法によって別の絶縁性基板表面に転写するが、我々は、グラフェンを剥がしたイリジウム/サファイア基板を再度CVD成長に使用できることを見出した。本研究では、イリジウム/サファイア基板の再利用性について詳細に調べ、回数制限なしに再利用する技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、高い再利用性を持つ単結晶イリジウム/サファイア基板の作製技術を確立することができた。これをさらに研究展開し、単結晶イリジウム下地上に完全な単結晶性を持つグラフェンをCVD成長する技術が確立できれば、グラフェンの物性を100%活用できる単結晶グラフェンシートを大面積でCVD成長する技術へとつながる。サファイア基板は現状で最大6インチであり、かつ、本研究で基板再利用技術が確立されたことから、6インチのグラフェンシートを同一基板上に何回でもCVD成長させることができる技術、すなわち、高品質なグラフェンシートを大量生産する技術へと展開できる。

研究成果の概要(英文)：We focus on Iridium, which has high melting temperature and high chemical stability, as a metal catalyst for chemical vapor deposition (CVD) growth of graphene. We proposed that single crystalline graphene can be grown on a Iridium layer that is epitaxially deposited on a single crystalline sapphire substrate. The graphene sheet, which is grown on the Ir/sapphire substrates, can be transferred onto other insulator substrates by using an electrochemical transfer method. We previously proposed that the Ir/sapphire substrate can be used repeatedly as a substrate for graphene CVD growth after the transfer. In this study, we succeeded in the development of fabrication technologies of the Ir/sapphire substrates which have excellent re-usability in graphene CVD growth and transfer processes.

研究分野：グラフェンの結晶成長とデバイス応用

キーワード：グラフェン CVD イリジウム 基板再利用

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

申請者は、サファイア基板上イリジウム単結晶薄膜を下地とするグラフェンの化学気相成長 (CVD) に注目し、同一の基板を用いて CVD 成長と電気化学転写を複数回繰り返し行えることを実証した (Appl. Phys. Lett. **109**, 023105 (2016))。本研究は、これを発展させ、基板の再利用性を確立することを目指すものであり、大面積の単結晶グラフェンを低コストで量産する技術の開発へ向けた基礎研究として位置づけられる。

### 2. 研究の目的

イリジウムが持つ、高融点・高い化学的安定性という特徴を活かし、複数回の CVD 成長と電気化学転写プロセスを経ても、イリジウムの表面モルフォロジーが安定的に維持され、高品質なグラフェンが再現性良く成長できる再利用可能な基板の作製条件を確立する。併せて、この基板を用いた CVD 成長と電気化学転写技術の条件最適化を行い、大面積の単結晶グラフェンを作製する技術を確立することを目指す。

### 3. 研究の方法

サファイア基板上的イリジウム層の成膜には、マグネトロンスパッタリングを用い、グラフェンの成膜には低圧 CVD 法を用いた。グラフェンの転写には電気化学転写法を用い、SiO<sub>2</sub>/Si 基板などに製膜した CVD グラフェンを転写した上で、顕微鏡観察、ラマン分光測定、ホール測定等の評価を行った。また、イリジウム膜については、エックス線回折測定、表面の AFM 測定などを用いて評価した。

### 4. 研究成果

我々は CVD の下地基板として、高融点で高い化学的安定性を有する Ir に着目し、RF マグネトロンスパッタリングによって成膜された同一の Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を用いて 3 回に渡ってグラフェンの成長と電気化学転写が可能であることを報告した (Appl. Phys. Lett. **109**, 023105 (2016))。

本研究では、下地となる Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を DC マグネトロンスパッタリングによって、従来よりも高温の 1150°C で作製し、グラフェン CVD (成長温度 1000 °C) を複数回に渡って行った。図 1 に示すように、CVD を繰り返してもイリジウムの表面モルフォロジーでは連続的な原子層ステップと平坦なテラスが維持された。また、同一の高温成膜イリジウムを用いて 7 回に渡ってグラフェンを CVD 成長させることに成功した。イリジウム表面のモルフォロジー変化がほとんど無いことから、このイリジウム下地を用いた CVD 成長には、再利用回数の制限が生じないと考えられる。

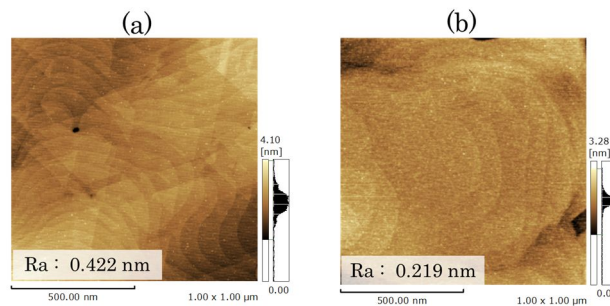


図 1: Ir 表面モルフォロジー (a): CVD 前 (b): 6 回目の CVD 後

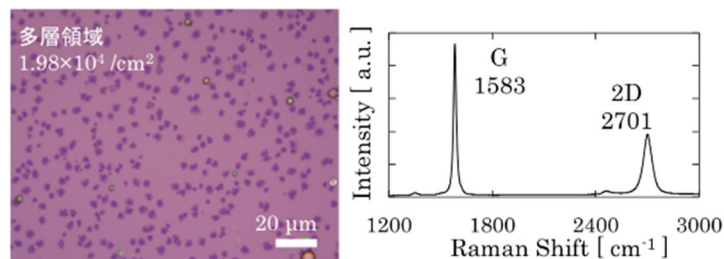


図 2: グラフェンの光学顕微鏡像とラマンスペクトル (CVD 6 回目)

このように、より再利用に適した Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の作製条件の確立に取り組み、優れた再利用性の実証に至った。しかし、再利用基板を用いて成長したグラフェン膜には、図 2 に示すような、高密度の多層島が形成されていた。この多層島は、前回までの CVD 成長中にイリジウム層に固溶した炭素が析出して形成されたものであると考えられる。そこで、このイリジウム層中

の残留炭素を除去し、一様な単層グラフェン膜を成長する技術について検討を行った。図3に、本研究で考案したイリジウム層中の残留炭素を除去するためのプロセス工程を示す。CVD 成長と電気化学転写を終えた段階で、真空中において1000°C、60分間の加熱処理と急冷を行う。この急冷プロセスによって、イリジウム層中に固溶している炭素が表面に析出する。その後、酸素プラズマ処理を施すことで表面に析出した炭素を除去することで、イリジウム層中の残留炭素を除去することができる。図4に、残留炭素除去プロセスを施したイリジウム層上に成長したグラフェンの光学顕微鏡像とラマンスペクトルを示す。図のように、多層島を一切含まない一様なグラフェン膜が得られ、ラマンスペクトルよりこれが単層グラフェンであることが分かった。このように、イリジウム/サファイア基板を用いたグラフェンCVD成長において、再利用時であっても多層島が形成されないプロセス工程の技術確立に成功した。

以上、本研究では、グラフェンCVD成長におけるイリジウム/サファイア基板の再利用について詳細な検討を行い、回数制限なしの基板再利用の実証、および基板再利用時においても多層島を含まない一様な単層グラフェンを成長するためのプロセス技術を確立することができた。科学研究費補助金の支援を受けた基礎研究として、当初計画した目標を十分に達成することができたと考えている。併せて、CVDグラフェンで確立した技術のデバイス応用（透明アンテナ、電気化学発光を用いた分析技術、バイオ電池など）についての成果も得ることができた。科学研究費補助金による研究支援に心から感謝する。

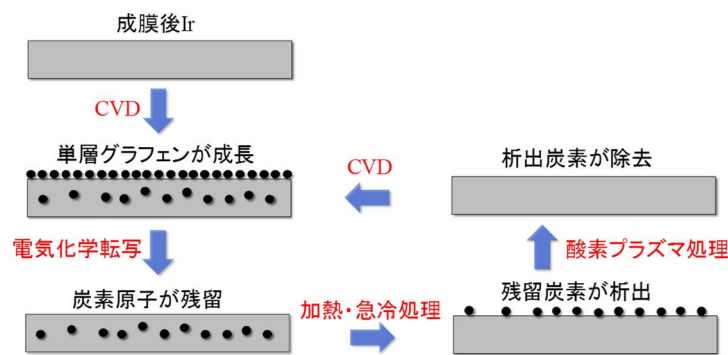


図3: イリジウム層中の残留炭素を除去するためのプロセス工程の模式図

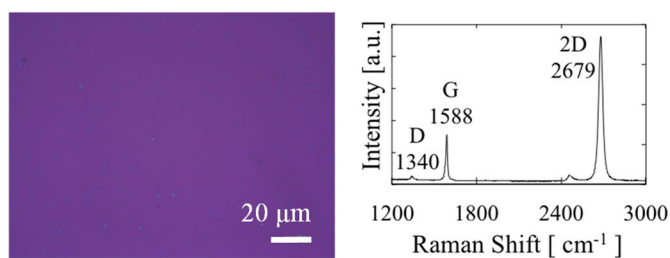


図4: 残留炭素除去プロセスを施した再利用イリジウム下地上に成長したグラフェン (左) 光学顕微鏡像 (右) ラマンスペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Hara Yusuke, Yoshihara Koushi, Kondo Kazuki, Ogata Shuhei, Watanabe Takeshi, Ishii Ayumi, Hasegawa Miki, Koh Shinji	4. 巻 112
2. 論文標題 Making graphene luminescent by adsorption of an amphiphilic europium complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 173103 ~ 173103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1063/1.5016418">https://doi.org/10.1063/1.5016418</a>	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 Kosuga Shohei, Suga Keisuke, Suga Ryosuke, Watanabe Takeshi, Hashimoto Osamu, Koh Shinji	4. 巻 60
2. 論文標題 Radiation properties of graphene-based optically transparent dipole antenna	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Microwave and Optical Technology Letters	6. 最初と最後の頁 2992 ~ 2998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1002/mop.31422">https://doi.org/10.1002/mop.31422</a>	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 Shohei Kosuga, Ryosuke Suga, Osamu Hashimoto, and Shinji Koh	4. 巻 110
2. 論文標題 Graphene-Based Optically Transparent Dipole Antenna	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 233102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1063/1.4984956">https://doi.org/10.1063/1.4984956</a>	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 Sakurai Atsushi, Niki Masaya, Watanabe Takeshi, Sawabe Atsuhito, Koh Shinji	4. 巻 59
2. 論文標題 Reusability of Ir(111)/ -Al2O3(0001) substrates in graphene chemical vapor deposition growth	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SI1D01 ~ SI1D01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab7f1a	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 Miki Keishu, Watanabe Takeshi, Koh Shinji	4. 巻 10
2. 論文標題 Electrochemical Characterization of CVD-Grown Graphene for Designing Electrode/Biomolecule Interfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 241 ~ 241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.3390/cryst10040241">https://doi.org/10.3390/cryst10040241</a>	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 -

[学会発表] 計30件(うち招待講演 1件/うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Shohei Kosuga, Keisuke Suga, Ryosuke Suga, Takeshi Watanabe, Osamu Hashimoto, Shinji Koh
2. 発表標題 Radiation Characteristics of Optically Transparent Dipole Antenna Fabricated using CVD Monolayer Graphene
3. 学会等名 30th Asia-Pacific Microwave Conference (APMC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shohei Kosuga, Keisuke Suga, Yuki Abe, Ryosuke Suga, Takeshi Watanabe, Osamu Hashimoto, Shinji Koh
2. 発表標題 Optically transparent dipole antenna based on CVD monolayer graphene
3. 学会等名 The 6th International SmartCity Symposium 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 菜摘、渡辺 剛志、岩崎 貴充、黒木 大地、櫻井 篤、黄 晋二
2. 発表標題 CVD法による多層グラフェン透明電極の電気化学発光特性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仁木 雅也, 櫻井 篤, 北寄 仁, 渡辺 剛志, 澤邊 厚仁, 黄 晋二
2. 発表標題 Ir(111)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)基板上で作製したCVDグラフェンの電気的特性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎 貴充, 渡辺 剛志, 原 菜摘, 黒木 大地, 櫻井 篤, 黄 晋二
2. 発表標題 電気化学発光応用に向けた多層グラフェン透明電極の作製と評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仁木雅也, 櫻井 篤, 北寄 仁, 児玉英之, 渡辺剛志, 澤邊厚仁, 黄 晋二,
2. 発表標題 Ir(111)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) 基板上で成長したCVDグラフェンの電気的特性の評価
3. 学会等名 第32回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 櫻井 篤, 仁木雅也, 北寄 仁, 児玉英之, 渡辺剛志, 澤邊厚仁, 黄 晋二
2. 発表標題 グラフェンCVD成長におけるIr(111)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) 基板の再利用
3. 学会等名 第32回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 菜摘、渡辺 剛志、黒木 大地、櫻井 篤、黄 晋二
2. 発表標題 多層グラフェン透明電極を用いた電気化学発光
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小菅 祥平、菅 啓佑、阿部 優樹、須賀 良介、渡辺 剛志、橋本 修、黄 晋二
2. 発表標題 透明なグラフェンモノポールアンテナの放射特性評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kosuga, R. Suga, O. Hashimoto, and S. Koh
2. 発表標題 "Microwave Radiation from Graphene-Based Optically Transparent Dipole Antenna"
3. 学会等名 Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 粕山 佳貴、尾松 佑樹、櫻井 篤、仁木 雅也、児玉 英之、渡辺 剛志、澤邊 厚仁、黄 晋二
2. 発表標題 Ir(111)/-Al2O3(0001)上グラフェン成長における炭素固溶制御
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 尾松 佑樹, 初山 佳貴, 櫻井 篤, 仁木 雅也, 児玉 英之, 渡辺 剛志, 澤邊 厚仁, 黄 晋二
2. 発表標題 Ir(111)/ -Al2O3(0001)上グラフェンの常圧CVD成長
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 小菅 祥平, 菅 啓介, 須賀 良介, 渡辺 剛志, 橋本 修, 黄 晋二
2. 発表標題 透明なグラフェンダイポールアンテナの放射特性評価
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 黒木 大地, 高橋 真優, 渡辺 剛志, 徳田 崇, 太田 淳, 黄 晋二
2. 発表標題 グラフェン透明導電膜の電気化学発光への応用
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Yusuke Hara, Koushi Yoshihara, Kazuki Kondo, Shuhei Ogata, Takeshi Watanabe, Ayumi Ishii, Miki Hasegawa, and Shinji Koh,
2. 発表標題 Synthesis of luminescent graphene by adsorption of an amphiphilic Eu complex
3. 学会等名 Graphene and 2D Materials International Conference and Exhibition (Graphene for US 2018) (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年



1. 発表者名 Takeshi Watanabe, Daichi Kuroki, Mayu Takahashi, Takashi Tokuda, Jun Ohta, Shinji Koh
2. 発表標題 Monolayer Graphene as Electrode Materials for Electrochemiluminescence Applications
3. 学会等名 Graphene and 2D Materials International Conference and Exhibition (Graphene for US 2018) (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Kohei Yanai, Takeshi Watanabe and Shinji Koh
2. 発表標題 Study of correlation between electrochemical properties and density of states of graphene using field effect transistors
3. 学会等名 Graphene and 2D Materials International Conference and Exhibition (Graphene for US 2018) (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 小菅 祥平、須賀 良介、橋本 修、黄 晋二
2. 発表標題 透明なグラフェンダイポールアンテナ
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Shinji Koh
2. 発表標題 Device applications of graphene prepared by chemical vapor deposition
3. 学会等名 NANOTECHNOLOGIES For 21th Century (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 Shohei Kosuga, Ryosuke Suga, Takeshi Watanabe, Osamu Hashimoto, and Shinji Koh
2 . 発表標題 Contact Characteristics at the Interface between Metal and Graphene Up to 30 GHz
3 . 学会等名 Smart City Symposium 2019 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 A. Sakurai, M. Niki, T. Watanabe, A. Sawabe and S. Koh
2 . 発表標題 Study of The Reusability of Ir(111)/alpha-Al2O3(0001) Substrates in Graphene CVD Growth
3 . 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2019) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 N. Hara, T. Watanabe, T. Iwasaki, S. Kosuga and S. Koh
2 . 発表標題 Comparison between Mono- and Multi-Layer CVD-Grown Graphene Transparent Electrodes for Electrochemiluminescence Applications
3 . 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2019) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Miki, T. Watanabe and S. Koh
2 . 発表標題 Electrochemical Characterization of CVD-Grown Graphene for MET Enzymatic Biofuel Cell Applications
3 . 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2019) ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎貴充, 渡辺剛志, 原菜摘, 黄晋二
2. 発表標題 多層グラフェン電極の電気化学発光イメージング解析
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 櫻井篤, 仁木雅也, 渡辺剛志, 澤邊厚仁, 黄晋二
2. 発表標題 再利用Ir(111)/alpha-AI2O3(0001)基板を用いた一様な単層グラフェンのCVD成長
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小菅 祥平、須賀 良介、渡辺 剛志、橋本 修、黄 晋二
2. 発表標題 マイクロ波帯における金属/グラフェンコンタクト特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎 貴充、渡辺 剛志、原 菜摘、黄 晋二
2. 発表標題 ECLイメージングを利用したグラフェン透明電極の局所分析
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仲條 康太、渡辺 剛志、小菅 祥平、黄 晋二
2. 発表標題 グラフェン電界効果トランジスタを用いた溶液ゲート型遊離塩素センサにおけるゲート電極の影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大根田 航平、渡辺 剛志、三木 啓秀、黄 晋二
2. 発表標題 グラフェンのグルコースバイオ燃料電池応用に向けた酵素電極の作製と評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 菜摘、渡辺 剛志、岩崎 貴充、小菅 祥平、黄 晋二
2. 発表標題 CVDグラフェン透明電極における表面の特性と電気化学発光特性の相関
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 マイクロ波帯アンテナ	発明者 黄晋二、小菅祥平、 須賀良介、橋本修	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-198917	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>黄研究室 研究成果  <a href="http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/achivement.html">http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/achivement.html</a>            黄研究室 研究内容  <a href="http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/research.html">http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/research.html</a>            黄研究室 研究内容  <a href="http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/research.html">http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/research.html</a>            黄研究室 研究成果  <a href="http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/achivement.html">http://www.ee.aoyama.ac.jp/koh-lab/achivement.html</a></p>
---

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
連携研究者	松井 文彦  (Matsui Fumihiko)  (60324977)	分子科学研究所・極端紫外光研究施設・主任研究員   (63903)	
連携研究者	澤邊 厚仁  (Sawabe Atsuhito)  (70187300)	青山学院大学・理工学部・教授   (32601)	