

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870247

研究課題名(和文) アルコールCVD法によるグラフェン直接成長とドメイン拡大新手法の開発

研究課題名(英文) Development of directly growth technique for large domain graphene by alcohol CVD

研究代表者

中村 篤志 (Nakamura, Atsushi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50402243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は太陽電池、タブレット端末ディスプレイ、有機 EL 素子等のグリーンデバイスのキーになる新しい透明電極材料としてのグラフェンの作製方法を確立することを目的としている。具体的には、これまで実証してきた安全で安価なアルコール原料を用いた CVD 法によるグラフェン成長をさらに発展させ、成長メカニズムを究明する。課題であったドメインサイズを拡大させる新手法を検証し、従来の触媒金属 CVD 法には無かったエッチングフリープロセス化の新技术を具現化することを目標にしている。実用の透明電極としてのグラフェン直接成長と電極動作を実現させる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to establish a method for fabricating graphene as a new transparent electrode material which becomes a key of green devices such as solar cell, tablet terminal display, organic EL element and so on. Specifically, we will develop graphene direct growth by the CVD and demonstrated the growth mechanism. The goal is to verify the new method to expand the domain size which was a problem and to embody the new technology of etching free process without using the catalytic metal in CVD method.
In the final year, as a comprehensive summary of the studied research, we realized the application to demonstrate the effectiveness of the new method and will go to the next step (application of strain sensor using this graphene film, sensor for soft actuator, biotechnology We developed a basic experiment aiming at deployment to sensors).

研究分野：表面界面工学

キーワード：グラフェン直接成長 結晶成長 電子デバイス応用

1. 研究開始当初の背景

近年注目されているグラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノダイヤモンド、ナノファイバーなどのナノカーボン材料は、キャリア移動度、比表面積、機械的強度、熱伝導率などにおいて既存材料を大きく超える特性が見いだされており、蓄電デバイス、半導体デバイス、透明導電膜をはじめ、多彩な分野への応用が期待されている。2004年にマンチェスター大学の Geim 教授と Novoselov 教授らによってはじめて高配向熱分解黒鉛(HOPG)から機械的剥離法でグラフェンを単離することに成功して以来、sp² 二次元結晶としてのグラフェンの物性は、室温での量子ホール効果やスピン制御デバイス、トポロジカル絶縁体等、新しい物理の発見につながり、その優れた特長を利用したアプリケーションの応用検討を国内外で急速に研究が拡大している。即ちシリコンに代わる新しい材料としてナノエレクトロニクス分野では高速・集積化、並びにマイクロエレクトロニクス分野は透明・フレキシブルがキーワードになっている。

グラフェンの優れた特長を生かしたアプリケーションを実現するために、均一性、大面積等、工業的に優れた CVD 法によるグラフェン薄膜の合成が要請されている。CVD 法では通常、金属触媒をグラフェン成長基板に用いられている。金属触媒の役割は六員環グラフェンシートを構成するためのテンプレートと理解されている。そのため高品質のグラフェンを得るには金属触媒中への炭素溶解度や冷却速度の精密な制御が必要で、形成されたグラフェンのドメインサイズ並びに配向性は下地となる金属触媒の結晶性に依存していると指摘されている。

2. 研究の目的

本研究は、太陽電池、タブレット端末ディスプレイ、有機 EL 素子等のグリーンデバイスのキーになる新しい透明電極材料としてのグラフェンの作製方法を確立することを目的としている。具体的には、これまで実証してきた安全で安価なアルコール原料を用いた CVD 法によるグラフェン成長をさらに発展させ、成長メカニズムを究明する。課題であったドメインサイズを拡大させる新手法を検証し、従来の触媒金属 CVD 法には無かったエッチングフリープロセス化の新技术を具現化することを目標にする。実用の透明電極として、10x10mm サイズでシート抵抗 500ohm/sq、透過率 85%以上 (@550nm)のグラフェン直接成長と電極動作を実現させる。

3. 研究の方法

アルコール CVD 法による直接成長させたグラフェン薄膜の成長メカニズムを解析するとともに、グラフェン薄膜を Ni 金属による析出現象を利用してドメイン境界を解消してドメインサイズを拡大させる新技术を開発する。実用の透明電極に用いられる、シート抵抗 500W/sq、透過率 85%以上 (@550nm)を達成するために、具体的に以下の 2 項目を実施した。

(a) シート抵抗の低減：直接成長条件の最適化、

Ni 薄膜蒸着、再蒸発によるドメイン拡大

(b) グラフェンの電極応用：ショットキーPV デバイス、液晶デバイス電極、FET の作製
成長基板表面の原子配列に注目してグラフェン直接成長のメカニズムの解明をし、ドメイン発生の起源を明らかにした。新手法でドメインサイズを拡大させる。グラフェン電極応用のフィジビリティスタディーとして、上記デバイス動作特性を評価した。

4. 研究成果

大面積のグラフェン膜の要請から申請者はこれまでに剥離転写法、真空熱分解法、触媒 CVD の予備検討から発展させ、アルコール CVD 法を用いてサファイア、SiO₂/Si、6H-SiC、合成石英、水晶、フッ化バリウム基板にグラフェンを直接成長することに成功し、触媒金属を用いない直接成長技術を検討してきている。この新しいグラフェン成長手法によって、1x1cm² サイズの基板に均一にグラフェン膜を形成し、ナノリソグラフィ加工で単電子トランジスタ構造を形成し、室温においてクーロンブロッケード現象が観察出来るような、大面積で高品質なグラフェン膜を成長可能であることを実証した。

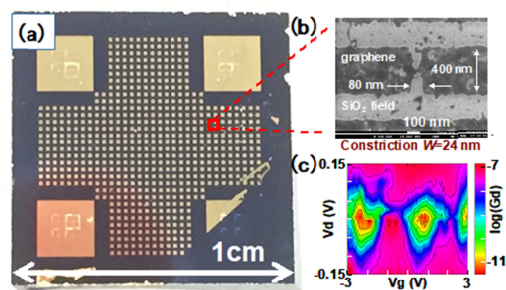


図1 1x1cm²基板上に直接成長したグラフェンのFET素子(素子数116個)室温においてクーロンブロッケード現象が観察され、単電子トランジスタ動作を実現。本手法の生体検出信号変換素子として活用することが出来る。

図1はセンチメートル基板上の直接成長グラフェン膜による素子数 116 個の FET 素子を示し、この結果から大面積グラフェンの実現性とトランسدューサとしての有効性、並列検出を実現する高集積化が可能であることが確認された。

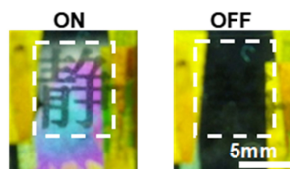


図2 ラビングレスのグラフェン透明電極TN液晶ディスプレイ
グラフェン膜表面上で液晶分子配向制御が可能

さらに、ガラス基板上にグラフェンを直接成長することが出来る利点から、図2に示すようなグラフェン透明電極を用いてラビングレスの液晶ディスプレイを作製した。グラフェン表面は炭素原子の六員環八ニカム構造を有する電子軌道で構成されている。その表面上ではシアノ基で構成され

ている液晶分子は分子間相互作用(- スタッキング)により自発的に配向し、従来のラビングによる分子配向膜の代わりにグラフェン分子配向膜層を透明電極として併用した液晶ディスプレイを実現した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

A. Nakamura, T. Hamanishi, S. Kawakami, M. Takeda, A piezo-resistive graphene strain sensor with a hollow cylindrical geometry, *Materials Science & Engineering B*. vol.219, pp.20-27 (2017)(査読有)
DOI:10.1016/j.mseb.2017.02.012

Hiroto Sato, Atsushi Nakamura, Amit Banerjee, Kenji Yamada, Hiroaki Satoh, Jiro Temmyo, Hiroshi Inokawa, Strong Quantum Confinement Effects in Nanometer Devices with Graphene Directly Grown on Insulator by Catalyst-free Chemical Vapor Deposition, *Current Graphene Science* vol.1 pp.1-5 (2017)(査読有)

DOI:10.2174/2452273201666170221124819

Yoshiaki Nieda, Mari Suzuki, Atsushi Nakamura, Jiro Temmyo, Gema Tabares, Alejandro Kurtz, Manuel Lopez, José María Ulloa, Adrian Hierro, Elías Muñoz, Wurtzite Zn(Mg,Cd)O quaternary systems for photodiodes in visible spectral range, *Journal of Crystal Growth* vol.449 pp.27-34 (2016)(査読有)

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.05.032

Daisuke Morimatsu, Hiromitsu Sugimoto, Atsushi Nakamura, Akihisa Ogino, Masaaki Nagatsu, Futoshi Iwata, Development of a scanning nanopipette probe microscope for fine processing using atmospheric pressure plasma jet, *Japanese Journal of Applied Physics* vol.55 pp.08NB15 (2016)(査読有)

DOI:10.7567/JJAP.55.08NB15

Yan Tan, Atsushi Nakamura and Atsushi Kubono, Direct growth of nanocrystalline graphitic carbon films on BaF₂ by alcohol CVD, *Japanese Journal of Applied Physics* vol.55 pp.03DD08 (2016)(査読有)

DOI:10.7567/JJAP.55.03DD08

Takamitsu Nakagaki, Kenji Yamada, Atsushi Nakamura, Jiro Temmyo, Atsushi Kubono, Nematic liquid crystalline alignment on graphitic carbon film surfaces and its electrooptical characteristics, *Japanese Journal of Applied Physics* vol.54 pp.090305 (2015) (査読有)

DOI:10.7567/JJAP.54.090305

[学会発表](計 18 件)

中村 篤志, 濱西 敏貴, 川上 翔太郎, 武田 正典, 中空円筒形状グラフェンの作製とひずみセンサへの応用, OS4-308 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2017 (TEC17) 第66期総会・講演会 (2017年3月15日) 静岡大学浜松キャンパス (静岡県浜松市)

百瀬 友博, 中村 篤志, 大面積 MoS₂ 薄膜の直接成長, OS4-312 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2017 (TEC17) 第66期総会・講演会 (2017年3月15日) 静岡大学浜松

キャンパス (静岡県浜松市)

川上 翔太郎, 中村 篤志, CNT コンポジット材料を用いた触覚器官の作製, OS4-309 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2017 (TEC17) 第66期総会・講演会 (2017年3月15日) 静岡大学浜松キャンパス (静岡県浜松市)

玉木 克明, 中村 篤志, イオン測定に用いるグラフェンセンサーの作製, OS4-307 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2017 (TEC17) 第66期総会・講演会 (2017年3月15日) 静岡大学浜松キャンパス (静岡県浜松市)

中村 篤志, 横北 拓大, 章 国強, 後藤 秀樹, 低温成長による ZnO 膜の平坦化と電気的特性の影響, 第77回応用物理学会学術講演会 14p-P10-2 (2016年9月14日) 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

曇 艶, 中村 篤志, 久保野 敦史, グラフェン上におけるポリペリレンジイミド蒸着重合薄膜の作製, 第77回応用物理学会学術講演会 15a-B5-12 (2016年9月15日) 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

濱西 敏貴, 川上 翔太郎, 中村 篤志, グラフェンファイバーを用いたウェアラブルひずみセンサの検討, 第77回応用物理学会学術講演会 13p-P5-41 (2016年9月13日) 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

百瀬 友博, 中村 篤志, 電子ビーム蒸着 Mo 膜の硫化による MoS₂ 成長と評価, 第77回応用物理学会学術講演会 13p-P5-51 (2016年9月13日) 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

濱西 敏貴, 中村 篤志, グラフェンチューブの形成とフレキシブルデバイス応用, 第63回応用物理学会学術講演会 20a-P4-47 (2016年3月20日) 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区)

濱西 敏貴, 中村 篤志, フレキシブルディスプレイ応用に向けたアルコールCVDによるグラフェン直接成長, 発光型非発光型ディスプレイ合同研究会 IDY2016-2 (2016年1月28日) 富山大学 (富山県富山市)

Atsushi Nakamura, Atsushi Kubono, Random Alignment of Nematic LC on Graphene films and the Electro-optical Characteristics, LCTp2-6P, International Display Workshops 2015 (2015年12月10日) Otsu Prince Hotel, Otsu, Japan

濱西 敏貴, 中村 篤志, アルコール原料のグラフェン直接成長とドメイン拡大の検討, 第76回応用物理学会秋季学術講演会 16a-PA2-30 (2015年9月16日) 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

Tan Yan, Atsushi Nakamura, Atsushi Kubono, Growth of multi-layered graphene films on BaF₂ by alcohol CVD, Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8) (2015年6月23日) Tower Hall Funabashi, Tokyo, Japan

タンエン, 中村 篤志, 久保野 敦史, BaF₂ 基板上のアルコール CVD グラファイティックカーボン成長, 第62回応用物理学会春期学術講演会 14p-D7-7 (2015年3月14日) 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

H. Sato, K. Yamada, A. Nakamura, H. Satoh, J. Temmyo, Electrical Characterization of Nanometer Structures with Graphene Directly Grown on SiO₂ by Alcohol Chemical Vapor Deposition, International Conference on Solid State Device and Materials 2014 PS-13-14 (2014年9月10日) Tsukuba International Congress Center (EPOCAL TSUKUBA) (Tsukuba, Japan)

山田 憲史, 中村 篤志, 天明 二郎, アルコール CVD

直接成長グラフェン膜の Ni を用いたポストアニール処理、第 61 回応用物理学会 17a-E2-4 (2014 年 3 月) 青山学院大学 (神奈川県相模原市)

仁枝 嘉昭, 中村 篤志, 天明 二郎、可視域 ZnCdMgO 4 元混晶薄膜の RPE-MOCVD 成長と PV 特性、第 61 回応用物理学会 19a-E10-5 (2014 年 3 月 19 日) 青山学院大学 (神奈川県相模原市)

中垣 貴充, 山田 憲史, 中村 篤志, 天明 二郎, 久保野敦史、グラフェン CVD 膜表面におけるネマチック液晶の配向と電気光学特性、第 61 回応用物理学会 19a-E2-7 (2014 年 3 月 19 日) 青山学院大学 (神奈川県相模原市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 篤志 (NAKAMURA, Atsushi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 50402243

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()

(4) 研究協力者

久保野 敦史 (KUBONO, Atsushi)

静岡大学・工学部・教授

猪川 洋 (INOKAWA, Hiroshi)

静岡大学・電子工学研究所・教授