

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21076

研究課題名(和文) 廃プラスチックを利用したCVD法による巨大粒径グラフェンの合成と透明導電膜の開発

研究課題名(英文) Synthesis of large graphene grain by CVD method using waste plastics and development of transparent conductive film

研究代表者

カリタ ゴラップ(Kalita, Golap)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20615629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、廃プラスチックやポリスチレン等を原料にし、大気圧・減圧CVD法による大粒径グラフェンの合成について研究をした。アニール処理により銅箔の酸化層を作製し、大粒径グラフェンの成長について実験をした。アルゴンと水素のアニーリングにより核形成を制御でき、ポリスチレンを原料としたCVD法により大粒径グラフェンの合成に成功した。また、廃プラスチックを原料とし、1.6mm大粒径グラフェンが形成された。さらに、本CVD法により、合成されたグラフェン膜で透明電極を作製し、透過率90%でシート抵抗 $120 \text{ } \Omega/\text{Sq}$ が達成された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated synthesis of large graphene grain by atmospheric and low pressure CVD method using waste plastics and polystyrene as precursor. An oxide layer on copper foil was prepared by annealing treatment to achieve large graphene domain growth. The graphene nucleation was controlled by argon and hydrogen annealing process, and synthesis of large graphene grain was achieved by the CVD method. We were able to growth graphene domain as large as 1.6 mm using waste plastic as precursor. Furthermore, transparent electrode was prepared using the synthesized graphene film from waste materials. A sheet resistance of $120 \text{ } \Omega/\text{Sq}$ was achieved with a transmittance of 90% using the synthesized graphene film.

研究分野：応用物理一般

キーワード：Graphene

1. 研究開始当初の背景

タッチパネルや太陽電池等で必要となる透明電極には、現在ほとんどITO(酸化インジウムスズ)薄膜が使用されている。しかし、インジウム(In)等は、鉱山から産出、精製され、多くのプロセスとエネルギーを消費して商品となっている。また、ITO透明電極は、衝撃に弱く、湾曲するだけでクラックを生じてしまうため、フレキシブル基板には利用できない。また、導電性ITO透明電極は、短波長赤外(0.8~2 μm)領域に非常に強い吸収性を持つが、グラフェン膜はこれら波長域では非常に透明である。グラフェン膜は、フレキシブル性に加え、電気的(電子移動度: 200,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、機械的(ヤング率 1TPa)および光学的(透過:97.7%)にも素晴らしい材料であり、次世代電子デバイスの応用の要と目されている。従って、ITO代替透明電極としての高品質な大面積グラフェンの合成を実現する技術の確立が非常に重要となっている。

現在、メタンを原料とした熱CVD(化学気相合成)法により Samsung や Sony が大面積グラフェンを合成し、ドーピングによる低シート抵抗の透明導電膜の作製に成功している。あるいは、産総研(つくば)でもメタンを原料とした表面波マイクロ波プラズマを用いた、roll-to-rollでの大面積グラフェンの合成により、透明導電膜の作製に成功している。しかしながら、何れもグラフェン粒径が小さい問題は解決されておらず、代替法として、ドーピングによる低抵抗化を(止む無く)行っている。しかしながら、ドーピング法は、初期特性には優れるものの、長期間の安定性には不安を残す。理想的には無ドーピングで低抵抗化することが望ましい。

2. 研究の目的

本研究の目的は、廃プラスチックを利用したCVD法によるmm級の巨大粒径グラフェンの合成と、それを用いた透明導電膜の開発である。大面積グラフェン膜の作製手法は、酸化グラフェンを還元する方法や、炭化水素ガス熱分解によるCVD成膜法等があるが、本研究では、従来のグラフェンの作製法とは異なり、廃プラスチックを利用し、含有される有機分子によるグラフェン合成について研究を行う。本研究が成功した暁には透明電極は安価かつ容易に入手可能となり、様々な応用、発展が期待できる。

これまでの研究で、樟脳や廃プラスチックを原料とする高品質なグラフェン結晶を、大面積銅基板上へ合成することに成功している。CVD法により廃プラスチックに含まれるポリスチレン・ポリエチレンを用いて高品質なグラフェン結晶や連続膜の合成を可能にした。合成したグラフェン結晶の横方向サイズは、

120 μm まで成功している。また廃プラスチックによる2層や数層グラフェン結晶成長を明らかにし、連続単層や数層グラフェン膜の層数を制御し透明導電膜の作製を行った(透過率~90%、シート抵抗~500 Ω/Sq)。しかし、合成されたグラフェン結晶の大きさにはまだ改善の余地がある。より大きなグラフェン結晶(~mmサイズ)の合成が課題であり、本研究によりその実現を目標にした。

課題として挙げられるものは、(1)基板上で非常に多くのグラフェン核生成が行われるため、成長が抑制され結晶サイズが小さくなること、(2)単層および少数層グラフェン結晶の成長機構はまだ明らかにされておらず、結晶性、層数の制御性、均一性が十分ではないことである。これらの課題を解決するためには、基板上でのグラフェンの核生成数を制御する技術開発が必須である。本研究では、廃プラスチックに含まれる有機分子の種類と供給量を最適化すること、および基板の前処理によってこれを克服する。

3. 研究の方法

本研究を始める前に、固体炭素源を用いたCVD法によるグラフェン合成の基本プロセスは開発済みであった。但しグラフェンの結晶粒が120 μm 程度であるため、グラフェン連続膜における理想的な電気特性、光学特性が得られてなかった。そこで、廃プラスチックに含まれる有機分子による核生成機構の解明、成長条件(水素雰囲気、圧力、加熱温度や合成時間)の最適化、および金属基板の選択や処理法の最適化により、巨大粒径で単結晶粒子からなる大面積グラフェン膜の合成手法を確立することを目標とした。

(目標達成へ向けた問題点)

廃プラスチックに含まれる有機分子による、グラフェン結晶の核生成機構の解明や成長への影響を明らかにすることで核形成制御、成長制御することが課題であった。

(問題点の解決策)

廃プラスチックの熱分解により生じる炭素分子の同定を行い、大面積グラフェンの合成に繋がる有機分子の制御を行う[図1]。そこで、「linear carbon chain」や「carbon ring」がグラフェン核生成にどのような影響を与えるかを明らかにするため、純粋なポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンを原料にし合成を行った。また、ポリエチレン、ポリスチレンだけではなく、そこから発展させて、よりcarbon ringの多い分子を混合する、もしくはlinear carbon分子を混合することによりグラフェンの合成を行った。また、酸素プラズマ処理により銅箔の不純物を減少させ、基板上の核形成を減らし、高品質な大粒径グラフェンの合成について実験を行った。

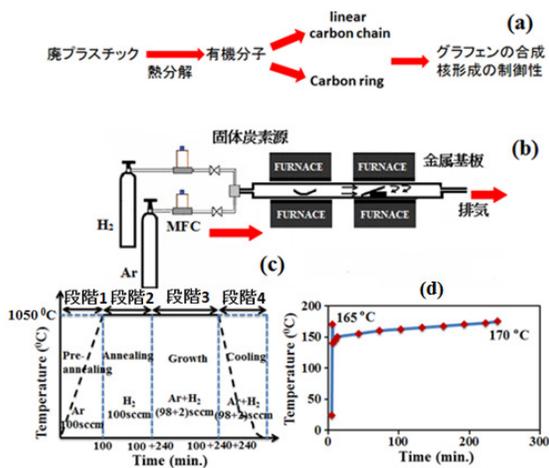


図 1 : (a) 廃プラスチックの熱分解、(b) 独自に開発したグラフェン合成プロセス (c)銅箔の加熱プロセス (グラフェン成長の 4 つの段階) (d) 炭素原料温度の時間変化。

4. 研究成果

本研究では、廃プラスチックやポリスチレン・ポリエチレン等を原料にし、大気圧および減圧 CVD 法による大粒径グラフェンの合成について研究を行った。まずは、ポリスチレンを用いた CVD 法により、銅箔を Ar および H₂ 雰囲気中で加熱し、グラフェンドメインの合成について実験を行った。銅箔の Ar および H₂ 雰囲気中での加熱による表面の変化を図 2a に示す。それぞれのガス雰囲気中の加熱により、表面上に銅の酸化膜や酸化銅の還元を確認した。銅箔は Ar 雰囲気中だけで加熱することで表面の酸化が生じた。次に、同じ銅箔を Ar に代えて H₂ 雰囲気中で加熱を行うと、銅表面の酸化膜が減少し銅が再結晶化した。

図 2b には加熱処理の各段階 (図 1c に示した 4 段階) における銅表面の XPS 分析を示す。銅の表面酸化物に起因する 4 つのピークを有する Cu 2p XPS スペクトルが図 2 b に示されるように観察された。932.6 および 952.5eV のピークは、それぞれ Cu 2p_{3/2} および Cu 2p_{1/2} に対応する。一方、約 944.1 および 962.5eV の 2 つのピークは、銅の酸化物に対応する。基板を H₂ 雰囲気中で 1 時間加熱すると、銅酸化物によるピークが減少し、さらに 4 時間加

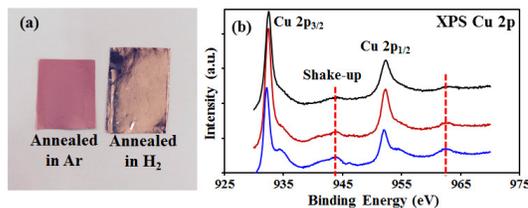


図 2(a)Ar および H₂ 雰囲気中での加熱による銅箔表面の変化 (b)加熱処理の各段階 (図 1c に示す 4 段階) における銅表面の XPS 分析

熱すると (図 1c の段階 2)、銅酸化物によるピークは著しく減少した。これは、酸化物層の減少および銅表面の再結晶化を示唆している。この酸化およびその後の再結晶加熱プロセスは、グラフェンの核形成点を減少させ、大粒径グラフェンの合成を可能とする。

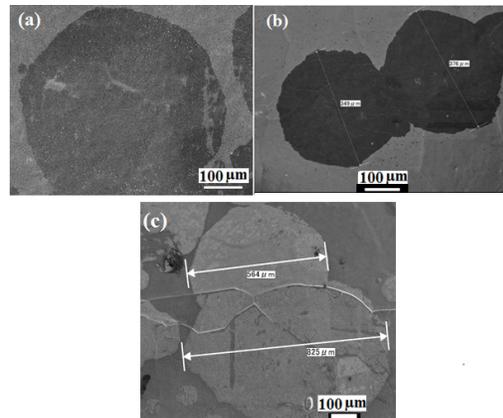


図 3 ポリスチレンを原料にして大気圧 CVD 法により合成された大粒径グラフェンの走査電子顕微鏡 (SEM) による評価

図 3 は、上記のプロセスにより得られた銅箔上にポリスチレンを原料とし CVD 法により作製したグラフェンドメインの SEM 像である。SEM 分析からグラフェンドメインの横方向のサイズは約 350~825 μm であることが確認された。図 3a は ~510 μm の横方向サイズを有する大きな個々のグラフェンドメインの例である。また、図 3b は約 350 μm 横方向サイズを有する 2 つのグラフェンドメインの融合例である。さらに、図 3c は 560 および 825 μm の横方向サイズの 2 つの個々のグラフェンドメインが融合し、ミリメートル規模の構造が形成されたことを示す。

このような大粒径グラフェンドメインの成長のためには、図 1d に示した、原料であるポリスチレンの加熱温度 (即ち蒸発速度) も大きく影響する。また、銅箔表面に酸素プラズマ処理を行い、不純物を低減し表面を酸化させた場合のグラフェンの成長についても実験を行ったところ、500-700 μm の横方向サイズを有するグラフェン結晶が得られた。また、これらの実験結果を踏まえて、廃棄プラスチックを利用し、更なる大粒径グラフェンの合成に成功した。図 4 は廃プラスチックから合成された 1.6mm のグラフェンドメインの SEM 図を示す。この実験結果から、廃棄プラスチックや、そこに含まれる有機分子により mm サイズのグラフェンドメインを合成することが可能である事が判った。

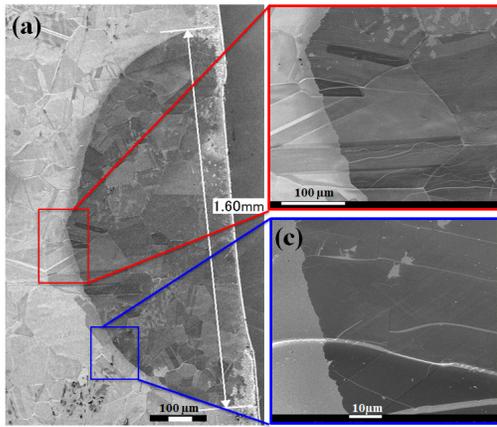


図 4 廃棄物プラスチックおよびそこに含まれる有機分子により合成された 1.6 mm サイズのグラフェンドメインの SEM 像

図 5 に、上記の実験により得られた六角形グラフェンドメインのラマン分析結果を示す。図 5a に、 SiO_2/Si 基板上に転写された二次核形成部位を有する $240\mu\text{m}$ 横方向サイズの単層グラフェンドメインの光学顕微鏡画像を示す。図 5b に示すラマン分析の結果は図 5a に示されたドメインの異なる 4 点から得られたものである。グラフェンを示す G および 2D ピークが、それぞれ約 1589 および 2686cm^{-1} に観測された。G および 2D ピークの半値幅はそれぞれ約 15 および 33cm^{-1} である。G ピークの強度よりも高い 2D ピークの強度は、単層グラフェンの形成を意味する。一方、図 5c に、 SiO_2/Si 基板上に転写された数層のグラフェンドメインの光学顕微鏡画像を示す。グラフェンを示す G および 2D ピークは、それぞれ 1600 および 2690cm^{-1} 付近に観測された。しかしグラフェンドメインの内部では、2D ピークの強度は G ピークの強度よりも低下していた。光学顕微鏡画像の色のコントラストとラマンスペクトルにより、ドメイン内のグラフェンは 2 層

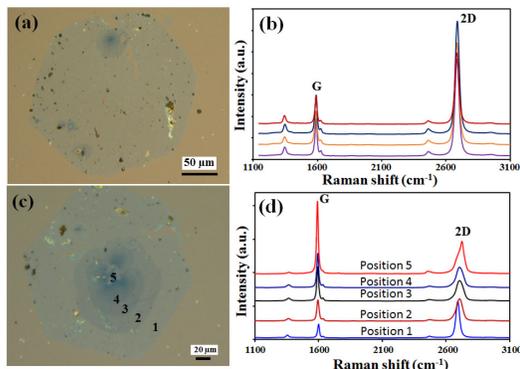


図 5 (a) SiO_2/Si 基板上に転写された単層グラフェンドメインの光学顕微鏡画像、(b) ドメインのラマンスペクトル、(c) SiO_2/Si 基板上に転写された数層のグラフェンドメインの光学顕微鏡画像、(d) ドメインのラマンスペクトル

以上であることが判った。このようなタイプの重なり合った単一六方晶グラフェンドメインは、合成されたままの銅箔上で識別することは困難であり、 SiO_2/Si 基板上にグラフェンを転写することにより、層構造について明確な情報が得られる。

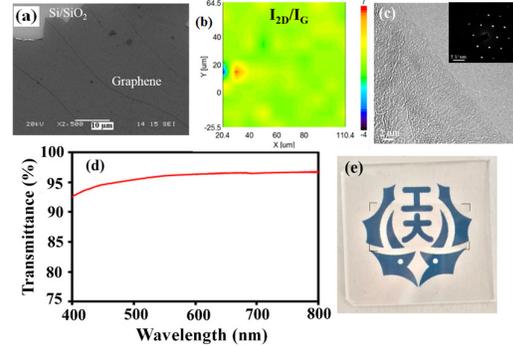


図 6 転写された単層グラフェンの(a) SEM、(b) ラマンマッピング、(c) TEM、(d) 透過率による評価、(e) ガラス基板上に転写された単層グラフェン

また、別の炭素源として廃棄材料（廃棄鶏脂）を用いた減圧 CVD による表面処理済の銅箔上への均一な単層グラフェンの成長も確認された。廃棄鶏脂は 400°C で分解し、3,4 および 5 個の炭素原子に断片化された linear carbon 分子を生成することが可能である。これら低分子量炭素鎖分子を使用することで高品質単層グラフェンの成長が確認された。図 6a に、 Si/SiO_2 上に転写されたグラフェンの SEM 像を示す。グラフェン膜の均一性を調べるために、 $90 \times 90\mu\text{m}^2$ 以上のラマンマッピングを行った。スキャンされた領域の大部分は $I_{2D}/I_G > 3$ 、 $I_D/I_G < 0.1$ および $\text{FWHM} \sim 34\text{cm}^{-1}$ の特徴を有する。また、合成されたグラフェンの TEM 観察により、単層グラフェンであることが確認できた。単層グラフェンの TEM 画像を図 6c に示す。 Si/SiO_2 上に転写されたグラフェン膜は、波長 550nm で 96% 以上の透過率を示す（図 6d）。さらに図 6e に、ガラス基板上に転写された単層グラフェンを示す。測定された単層グラフェン膜のシート抵抗 (R_s) は約 $300\Omega/\text{Sq}$ であることが判明した。また、3 枚の単層グラフェンを互いに重ね合わせて転写したところ、 $120\Omega/\text{Sq}$ のシート抵抗で波長 550nm で 90% の光透過性を達成した。

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 8 件）

1. R. Papon, C. Pierlot, S. Sharma, S. M. Shinde, G. Kalita, M. Tanemura, “Optimization of CVD parameters for

- graphene synthesis through design of experiments” *Physica Status Solidi b*, 254, No. 5, 1600629 (2017) DOI 10.1002/pssb.201600629
2. K. P. Sharma, R. D. Mahayavanshi, G. Kalita, M. Tanemura, “Influence of copper foil polycrystalline structure on graphene anisotropic etching” *Applied Surface Science*, 393, 428–433 (2017) doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.018
 3. R. Papon, K. P. Sharma, R. D. Mahayavanshi, S. Sharma, R. Vishwakarma, M. S. Rosmi, T. Kawahara, J. Cline, G. Kalita, M. Tanemura, “CuNi binary alloy catalyst for growth of nitrogen-doped graphene by low pressure chemical vapor deposition” *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 10, No. 10 749–752 (2016) DOI: 10.1002/pssr.201600298 (The work published a Back cover image of the Journal)
 4. S. Sharma, K. Sharma, M. S. Rosmi, Y. Yaakob, M. I. Araby, H. Ohtani, G. Kalita, and M. Tanemura, “Morphology-controlled synthesis of hexagonal boron nitride crystals by chemical vapor deposition” *Cryst. Growth Des.*, 16(11), 6440–6445 (2016) DOI:10.1021/acs.cgd.6b01110
 5. M. S. Rosmi, S. M. Shinde, N. D. A. Rahman, A. Thangaraja, S. Sharma, K. P. Sharma, Y. Yaakob, R. K. Vishwakarma, S. A. Bakar, G. Kalita, H. Ohtani, M. Tanemura “Synthesis of uniform monolayer graphene on re-solidified copper from waste chicken fat by low pressure chemical vapor deposition” *Materials Research Bulletin* 83, 573-580,(2016) doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.07.010
 6. K. P. Sharma, S. M. Shinde, M. S. Rosmi, S. Sharma, G. Kalita, M. Tanemura, “Effect of copper foil annealing process on large graphene domain growth by solid source-based chemical vapor deposition”, *Journal of Materials Science* 51 No 15, 7220–7228(2016) doi:10.1007/s10853-016-0003-8
 7. R. Vishwakarma, S. Sharma, S. M. Shinde, K. P. Sharma, A. Thangaraja, G. Kalita, M. Tanemura, “Fabrication of particular structures of hexagonal boron nitride and boron-carbon-nitrogen layers by anisotropic etching” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 79, 13–19 (2016) doi.org/10.1016/j.physe.2015.12.004
 8. A. Thangaraja, S. M. Shinde, G. Kalita, R. Papon, S. Sharma, R. Vishwakarma, K. P. Sharma, and M. Tanemura, “Structure dependent hydrogen induced etching features of graphene crystals” *Appl. Phys. Lett.* 106, 253106 (2015); doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.4922991
- [学会発表] (計 15 件)
1. S. Sharma, G. Kalita, M. Tanemura, “Controlling Morphology of hBN crystals during chemical vapor deposition synthesis” 第 64 回 応用物理学会学術講演会 2017 年 03 月
 2. R. Papon, K. P. Sharma, R. D. Mahayavanshi, S. Sharma, R. Vishwakarma, M. S. Rosmi, T. Kawahara, J. Cline, G. Kalita, M. Tanemura, “CuNi binary alloy catalyst for growth of nitrogen substituted graphene by low pressure chemical vapor deposition” 第 64 回 応用物理学会学術講演会 2017 年 03 月
 3. M. S. Rosmi, S. M. Shinde, N. D. A. Rahman, A. Thangaraja, S. Sharma, K. P. Sharma, Y. Yaakob, R. Vishwakarma, S. A. Bakar, G. Kalita, H. Ohtani, M. Tanemura “Synthesis of uniform monolayer graphene on copper from waste chicken fat” 第 77 回 応用物理学会秋季学術講演会 2016 年 09 月
 4. R. Papon, S. Sharma, S. M. Shinde, A. Thangaraja, G. Kalita, M. Tanemura, “Formation of particular graphene structures through H₂ induced anisotropic etching” 11th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016), Japan 2016 年 04 月
 5. K. P. Sharma, S. Sharma, G. Kalita, M. Tanemura, “Role of copper substrate annealing on graphene crystal synthesis by atmospheric pressure chemical vapor deposition” 11th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016), Japan 2016 年 04 月
 6. R. Vishwakarma, G. Kalita, M. Tanemura “Synthesis of BCN layers and anisotropic etching for nanoribbon fabrication” 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会 2016 年 03 月
 7. R. Papon, C. Pierlot, S. Sharma, S. M. Shinde, G. Kalita, M. Tanemura “Optimization of CVD parameters for graphene synthesis through designs of experiments” 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会 2016 年 03 月
 8. K. P. Sharma, G. Kalita, M. Tanemura “Influence of Cu crystallographic orientations on graphene anisotropic etching” 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会 2016 年 03 月
 9. K. P. Sharma, S. Sharma, G. Kalita and M. Tanemura, “Effect of copper foil annealing process on large graphene crystal growth by atmospheric pressure chemical vapor deposition (AP-CVD)” 28th International

- Microprocesses and Nanotechnology Conference (Toyama, Japan) 2015 年 11 月
10. R. Papon, S. Shama, S. M. shinde, A. Thangaraja, G. Kalita and M. Tanemura “Formation of particular graphene structures through H₂ induced anisotropic etching” 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Toyama, Japan) 2015 年 11 月
 11. S. Sharma, G. Kalita and M. Tanemura, “H₂ induced anisotropic etching of chemical vapor deposited hexagonal boron nitride (hBN)” 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Toyama, Japan) 2015 年 11 月
 12. G. Kalita, R. Papon, A. Thangaraja, 種村眞幸 “水素による異方性エッチングに及ぼすグラフェン結晶構造の影響” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015 年 09 月
 13. K. Sharma, G. Kalita, M. Tanemura, “In-situ oxygen evolution from substrate holder for large graphene crystal growth in an atmospheric pressure CV”D” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015 年 09 月
 14. S. Sharma, G. Kalita, M. Tanemura “Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride (hBN) and its H₂ induced anisotropic etching” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015 年 09 月
 15. S. M. Shinde, G. Kalita, S. Sharma, R. Papon, N. K. Bharadwaj, M. Tanemura S. Shinde, G. Kalita, S. Sharma, R. Papon, M. Tanemura “Polymer-free clean graphene transfer on flexible cellulose paper and nafion substrates” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015 年 09 月

[図書] (計 3 件)

1. G. Kalita, M. Tanemura “Fundamentals of chemical vapor deposited graphene and emerging applications” 3142-7, ISBN 978-953-51-3141-0, 2017 年 05 月
2. G. Kalita, M. Umeno, M. Tanemura “Chemical vapor deposition of graphene for electronic device application”, CRC Press ISBN: 978-1-4665-9131-8 2016 年 05 月
3. G. Kalita, K. Wakita, M. Umeno, M. Tanemura, “Synthesis of graphene by plasma chemical vapor deposition” Nova Science Publisher ISBN: 978-1-63482-447-7 2015 年 07 月

[その他]

ホームページ等

http://kalitalab.web.nitech.ac.jp/?page_id=21&lang=ja

6. 研究組織

(1)研究代表者

カリタ ゴラップ (KALITA, Golap)

名古屋工業大学・大学部工学研究科・准教授

研究者番号：20615629

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()