

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03530

研究課題名(和文) AB積層二層グラフェンの成長技術開発とトランジスタへの応用

研究課題名(英文) Synthesis and device applications of AB-stacked bilayer graphene

研究代表者

吾郷 浩樹 (AGO, HIROKI)

九州大学・グローバルイノベーションセンター・教授

研究者番号：10356355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：究極的な二次元原子膜材料であるグラフェンは、高いキャリア移動度や機械的柔軟性、光透過性を有し、今後のIoT社会にとって極めて有望な材料である。本研究では半導体応用等に有用な二層グラフェンを、化学蒸着法によって均一、かつ大面積・高品質に合成する手法の開発に成功した。さらに、層間への分子挿入などにより電気特性を向上させ、太陽電池をはじめとした応用研究も推進することができた。

研究成果の概要(英文)：Graphene is an atom-thick two-dimensional material which has promising properties for future IoT society, such as high carrier mobility, mechanical flexibility, and optical transparency. In this project, we have developed a new method to synthesize bilayer graphene in large-area by chemical vapor deposition method, as bilayer graphene is very important for electronic applications due to its band gap tenability. We have also demonstrated intercalation of molecules into the bilayer graphene, and applied to several devices including organic photovoltaic cells.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：ナノ材料 グラフェン マイクロ・ナノデバイス 結晶成長 触媒・化学プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

究極的な二次元原子膜であるグラフェンは、極めて高いキャリア移動度や光透過性、機械的柔軟性などを有することから、フレキシブルで透明なトランジスタや集積回路、化学センサーなど、今後の IoT 社会において重要な役割を果たすと期待されている。しかし、一般に広く利用される単層グラフェンは、図 1a に示すようにバンドギャップをもたず、半導体への応用が困難であるという問題があった。その後の研究により、二枚のグラフェンシートが積層した二層グラフェンにおいて、垂直電場の印加によりバンドギャップを開くことができることが明らかにされた (図 1b)。このため、二層グラフェンは高速のトランジスタなど半導体への応用に非常に重要な材料として期待できる。

しかしながら、報告されている二層デバイスの多くは、剥離したグラフェン膜の一部に電極を取り付けたもので、サイズが極めて小さい。単層グラフェンは Cu のフィルム・箔を触媒として用いた化学蒸着法 (CVD 法) で大面積に合成できるのに対し、技術的な困難さから二層グラフェンを大面積に再現よく合成する手法は確立されていなかった。

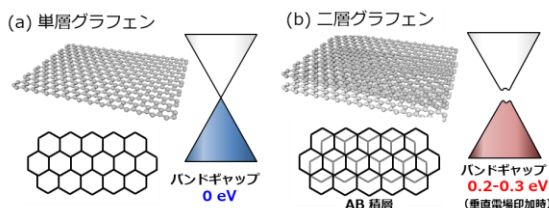


図 1 (a) 単層、(b) 二層グラフェンの構造とバンド構造

### 2. 研究の目的

本研究課題では、トランジスタなどへの電子デバイス応用を目指し、AB 積層した二層グラフェンを選択的、かつ大面積・高品質に合成する手法を開発することを第一の目的とした。同時に、この二層グラフェンの成長メカニズムの理解も進めると同時に、二層グラフェンの積層構造の制御や応用開発も目指した。

### 3. 研究の方法

グラフェンの CVD 成長では、単層膜を選択的に合成できる Cu 箔 (薄膜) が広く用いられている。Cu の炭素溶解度が非常に小さく、Cu の表面でのみメタンの分解とグラファイト化が進行するため単層膜が優先的に生成するためである。これまでの実験で、Cu 触媒のみでは二層グラフェンを均一に合成することが非常に困難であったことから、炭素溶解度の高い Ni を Cu に混ぜることで、二層の均一成長を試みた。当該研究者はこれまでサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) などの単結晶基板上に Cu や Co などを堆積させることで Cu(111)、

Co(0001)といった高結晶性のエピタキシャル膜を作り、単層グラフェンの高結晶性、方向制御に有効であることを見出している。本研究でも、このエピタキシャル触媒のアイデアを活かして、研究を進めた。

### 4. 研究成果

図 2 が本研究で試みた二層グラフェンの CVD 合成のスキームである。サファイアを基板として用い、Ni と Cu をそれぞれスパッタリングにより堆積し、アニール処理によって合金化した後、二層グラフェンを合成することを試みた。ここで、二層グラフェンの均一成長のため、Cu と Ni の割合をはじめ、多くの合成パラメーターの検討を行った。

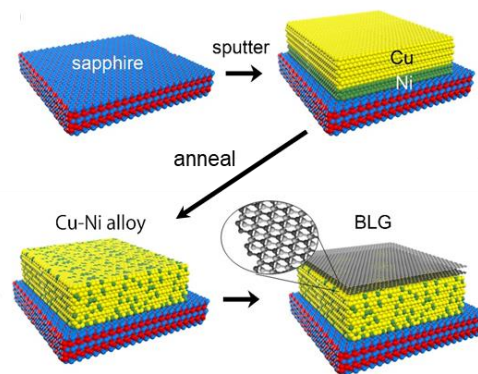


図 2 サファイア上の Cu-Ni(111)薄膜を用いた二層グラフェンの選択成長のスキーム

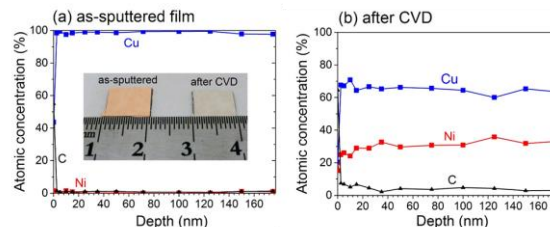


図 3 XPS により測定した Cu-Ni(111)薄膜の深さ方向の組成変化。(a) 反応前、(b) 反応後。(a) の挿入写真は反応前後の Cu-Ni 触媒の写真。

図 3 は、XPS によって測定した CVD 前後の Cu-Ni 薄膜組成の深さプロファイルである。反応前の表面は Cu のみが検出されるのに対し、反応後には Cu と Ni の両方が検出され、これらの金属が合金化していることが分かった。XRD 測定から、この Cu-Ni 合金薄膜が fcc(111)面をもつこと、また Vegard 則から Ni が 25%程度含まれていることも明らかになった。

次に、Cu-Ni 薄膜表面に生成したグラフェンを  $\text{SiO}_2$  基板に転写し、光学顕微鏡、ラマン分光等を用いて解析を行った。図 4 が標準的な条件でグラフェン合成を行った結果である。合成温度  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  で約 7 割のグラフェンが二層であったが、多くの単層と多層グラフェンも一緒に生成していた。そこで、CVD 中のメタン・水素濃度、冷却プロファイル、そ

して Ni 濃度の最適化を進めた。その結果、図 5 に示す均一性に優れた二層グラフェンを合成することに成功した。ごく一部に三層のグレインがあるだけで、二層の被覆率は 93% にまで達している。

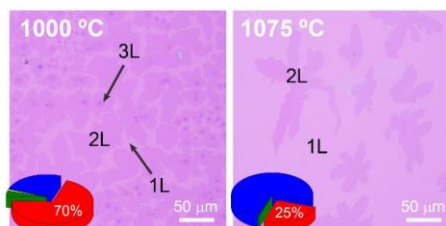


図 4 標準的な合成条件を用いて Cu-Ni(111)触媒上に合成したグラフェンの顕微鏡写真。挿図は層数分布を表し、合成温度 1000 °C, 1075 °C での二層の割合がそれぞれ 70%, 25% であることを示している。

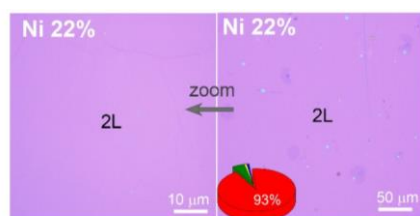


図 5 均一な二層グラフェンの光学顕微鏡写真

さらに、成長メカニズムについて検討を行い、二層グラフェンの上層のシートは、約 75% を占める Cu の触媒作用によりメタン供給中に金属表面に生成するのに対し、下層のグラフェンは、メタン供給後の冷却過程で触媒から析出して生成するという結果が得られた。このユニークな生成メカニズムを基にして、均一な二層グラフェンを実現することができた。なお、二層の割合をこれほど高く、また大面積に合成できた例はなく、グラフェンの応用を進める上でも大きな進展である。積層構造をラマンマッピングで測定したところ、AB 積層の割合はほぼ 7 割であり、残り 3 割がツイスト積層であることが明らかとなった。トランジスタなどの半導体応用のためには、AB 積層の割合を 9 割以上に高めていく必要がある。これについては、現在さらに研究が進んでおり、いくつかの新たな知見と方向性が得られつつある。

ところで、二層グラフェンは、二枚のグラフェンシート間にユニークな二次元空間を有している。このユニークな二次元ナノスペースに分子やイオンを挿入すること（インターカレーション）は、グラフェンに新たな機能を付与する点で非常に興味深い。そこで、図 6 に示すように、p 型ドーパントである MoCl<sub>5</sub> を CVD 法で合成した二層グラフェンに挿入することを試みた。その結果、図 7 a に示すように、シート抵抗が約 500 Ω/□ から 83 Ω/□ まで著しく低減できることができた。一方、透過率にはほとんど変化がなく、低い

抵抗値と高い透過率の両立は、これまで報告された（剥離を中心とした）二層グラフェンのドーピングの結果と比べて、最も優れたものである。さらに、図 7 a から分かるように、大気中で一か月以上にわたって、低い抵抗状態が安定であることも明らかとなり、このような優れた特性は透明電極への応用に適していると考えた。そこで、我々はこのインターカレーションした二層グラフェンを用い、有機太陽電池も試作した。その結果、ITO 電極に迫る変換効率を得ることに成功した (PCE=6.8%) (図 7 b)。

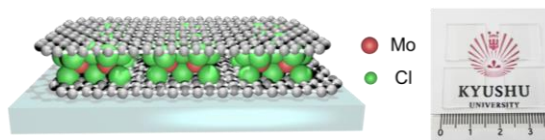


図 6 二層グラフェンに MoCl<sub>5</sub> をインターカレーションしたイメージと、ガラス基板上の大面積二層グラフェンの写真

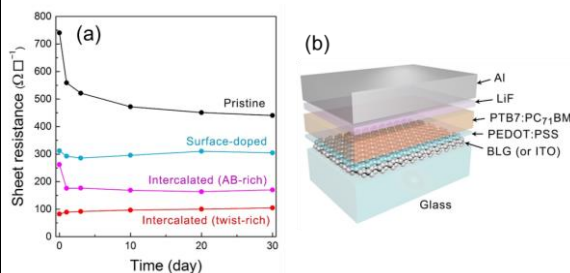


図 7 (a) CVD 二層グラフェンのシート抵抗の大気安定性。(b) インターカレーションした二層グラフェン (BLG) を用いた有機太陽電池。

### まとめ

二層グラフェンを 90% 以上の割合で合成する手法を新たに開発した。さらに、このような大面積グラフェンを利用し、インターカレーションで大幅な電気抵抗の低減を実現し、太陽電池等の透明電極への応用に有効であることを実証した。単層グラフェン、遷移金属カルコゲナイドなどを組み合わせた多くの先駆的な研究も行うことができ、*Adv. Mater.* や *ACS Nano*、*Chem. Mater.* という高いレベルの雑誌に計 26 報の論文を掲載することができた。この高いレベルの研究を反映して、3 年間で計 27 件の招待講演（うち国際会議は 17 件）を行うことができた。

### 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 26 件) 以下は代表的な論文である

[1] Y. Miyoshi, Y. Fukazawa, Y. Amasaka, R. Reckmann, T. Yokoi, K. Ishida, K. Kawahara, H. Ago, H. Maki\*

"High-speed and on-chip graphene blackbody emitters for optical communications by remote

heat transfer"

*Nature Commun.*, 1279 (2018)

DOI: 10.1038/s41467-018-03695-x 査読あり

[2] D. Ding, H. Hibino, H. Ago\*

"Grain boundaries and gas barrier property of graphene revealed by dark-field optical microscopy"

*J. Phys. Chem. C*, **122**, 902-911 (2018)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10210 査読あり

[3] P. Gomasang, T. Abe, K. Kawahara, Y. Wasai, N. Nabatova-Gabain, N. T. Cuong, H. Ago, S. Okada, K. Ueno\*

"Moisture barrier properties of single-layer graphene deposited on Cu films for Cu metallization"

*Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 04FC08 (2018)

DOI: 10.7567/JJAP.57.04FC08 査読あり

[4] H. G. Ji, Y.-C. Lin, K. Nagashio, M. Maruyama, P. Solís Fernández, A. Sukma Aji, V. Panchal, S. Okada, K. Suenaga, H. Ago\*

"Hydrogen-assisted epitaxial growth of monolayer tungsten disulfide and seamless grain stitching"

*Chem. Mater.*, **30**, 403-411 (2018)

DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04149 査読あり

[5] A. Sukma Aji, M. Izumoto, K. Suenaga, K. Yamamoto, H. Nakashima, H. Ago\*

"Two-step synthesis and characterizations of vertically stacked SnS-WS<sub>2</sub> and SnS-MoS<sub>2</sub> p-n heterojunctions"

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 889-897 (2018)

DOI: 10.1039/C7CP06823A 査読あり

[6] 吾郷浩樹, エレクトロニクス応用を目指した高結晶性グラフェンの CVD 成長と将来展望, 光技術コンタクト, 3-11 (2018)

[7] H. Kinoshita, I. Jeon, M. Maruyama, K. Kawahara, Y. Terao, D. Ding, R. Matsumoto, Y. Matsuo, S. Okada, H. Ago\*

"Highly conductive and transparent large-area bilayer graphene realized by MoCl<sub>5</sub> intercalation"

*Adv. Mater.*, **29**, 1702141 (2017)

DOI: 10.1002/adma.201702141 査読あり

[8] A. Sukma Aji, P. Solís Fernández, H. Ji, K. Fukuda, H. Ago\*

"High mobility WS<sub>2</sub> transistors realized by multi-layer graphene electrodes and application to high responsivity flexible photodetector"

*Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703448 (2017)

DOI: 10.1002/adfm.201703448 査読あり

[9] P. Solís Fernández, M. A. Bissett, H. Ago\*

"Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures"

*Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4572-4613 (2017)

DOI: 10.1039/C7CS00160F 査読あり

[10] D. Ding, P. Solís Fernández, R. Mohamad Yunus, H. Hibino, H. Ago\*

"Behavior and role of superficial oxygen in Cu for the growth of large single-crystalline graphene"

*Appl. Surf. Sci.*, **408**, 142-149 (2017)

DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.250 査読あり

[11] Y. Uchida, T. Iwaizako, S. Mizuno, M. Tsuji, H. Ago\*

"Epitaxial chemical vapour deposition growth of monolayer hexagonal boron nitride on Cu(111)/sapphire substrate"

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 8230-8235 (2017)

DOI: 10.1039/C6CP08903H 査読あり

[12] D. Ding, P. Solís Fernández, H. Hibino, H. Ago\*

"Spatially-controlled nucleation of single-crystal graphene on Cu assisted by stacked Ni"

*ACS Nano*, **10**, 11196-11204 (2016)

DOI: 10.1021/acsnano.6b06265 査読あり

[13] N. Fujita, D. Matsumoto, Y. Sakurai, K. Kawahara, H. Ago, T. Takenobu, K. Marumoto\*

"Direct observation of electrically induced Pauli paramagnetism in single-layer graphene using ESR spectroscopy"

*Sci. Rep.*, **6**, 34966 (2016)

DOI: 10.1038/srep34966 査読あり

[14] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Ago, H. Takamatsu,\* X. Zhang,\* T. Ikuta, K. Takahashi, T. Nishiyama, T. Takada

"A general method of fabricating free-standing, monolayer graphene electronic device and its property characterization"

*Sens. Actuators A*, **247**, 24-29 (2016)

DOI: 10.1016/j.sna.2016.05.002 査読あり

[15] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Takamatsu,\* X. Zhang,\* T. Ikuta, K. Takahashi, T. Nishiyama, H. Ago, Y. Takata

"Simultaneous measurement of electrical and thermal conductivities of suspended monolayer graphene"

*J. Appl. Phys.*, **119**, 244306 (2016)

DOI: 10.1063/1.4954677 査読あり

[16] Y. Takesaki, K. Kawahara, H. Hibino, S. Okada, M. Tsuji, H. Ago\*

"Highly uniform bilayer graphene on epitaxial Cu-Ni(111) alloy"

*Chem. Mater.*, **28**, 4583-4592 (2016)

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01137 査読あり

[17] S. Dushenko, H. Ago, K. Kawahara, T.

Tsuda, T. Takenobu, T. Shinjo, Y. Ando, M. Shirashi\*

"Gate-tunable spin-charge conversion and a role of spin-orbit interaction in graphene"

*Phys. Rev. Lett.*, **116**, 166102 (2016)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.166102 査読あり

[18] H. Ago\*, S. Fukamachi, H. Endo, P. Solís Fernández, R. M. Yunus, Y. Uchida, V. Panchal, O. Kazakova, M. Tsuji

"Visualization of grain structure and boundaries of polycrystalline graphene and two-dimensional materials by epitaxial growth of transition metal dichalcogenides"

*ACS Nano*, **10**, 3233-3240 (2016)

DOI: 10.1021/acsnano.5b05879 査読あり

[19] P. Solís Fernández, S. Okada, T. Sato, M. Tsuji, H. Ago\*

"Gate-tunable Dirac point of molecular doped graphene"

*ACS Nano*, **10**, 2930-2939 (2016)

DOI: 10.1021/acsnano.6b00064 査読あり

[20] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Takamatsu,\*, X. Zhang,\*, T. Ikuta, K. Takahashi, T. Nishiyama, H. Ago, Y. Takata

"*In-situ* measurement of the heat transport in defectengineered free-standing single-layer graphene"

*Sci. Rep.*, **6**, 21823 (2016)

DOI: 10.1038/srep21823 査読あり

[21] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Takamatsu,\* X. Zhang,\* T. Ikuta, K. Takahashi, H. Ago, Y. Takata

"A simple method for fabricating free-standing large area fluorinated single-layer graphene with size-tunable nanopores"

*Carbon*, **99**, 564-570 (2016)

DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.070 査読あり

[22] T. Koyama,\* K. Mizutani, H. Ago, H. Kishida

"Two-step excitation triggered by one-photon absorption on linear dispersion in monolayer graphene"

*J. Phys. Chem. C*, **120**, 11225-11229 (2016)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01490 査読あり

[23] H. Ago\*, Y. Ohta, H. Hibino D. Yoshimura, R. Takizawa, Y. Uchida, M. Tsuji, T. Okajima, H. Mitani, S. Mizuno

"Growth dynamics of single-layer graphene on epitaxial Cu surfaces"

*Chem. Mater.*, **27**, 5377-5385 (2015)

DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01871 査読あり

[24] R. Mohamad Yunus, H. Endo, M. Tsuji, H. Ago\*

"Vertical heterostructure of MoS<sub>2</sub> and graphene nanoribbons by two-step chemical vapor deposition for high-gain photodetectors"

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 25210-25215 (2015)

DOI: 10.1039/C5CP03958D 査読あり

〔学会発表〕(計67件) 以下は代表的な招待講演である

[1] (招待講演) 吾郷浩樹

"高結晶性 2D マテリアルの CVD 成長"

2018 年 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018/3/18, 東京

[2] (招待講演) H. Ago

"Syntheses and applications of bilayer and multilayer graphene"

8th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, 2017/10/27, Suzou, China

[3] (招待講演) H. Ago

"Exploring the growth of high-quality graphene, related 2D materials"

2017 NEA Symposium of Emerging Materials Innovation, 2017/10/18, Seoul, Korea

[4] (基調講演) H. Ago

"High-quality graphene and related 2D materials for future IoT society"

IUMRS-ICAM 2017, 2017/8/30, Kyoto, Japan

[5] (招待講演) H. Ago

"Crystal growth and device applications of two-dimensional layered materials"

AM-FPD'17 (24th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices), 2017/7/6, Kyoto, Japan

[6] (招待講演) 吾郷浩樹

"CVD 法による二次元原子薄膜の結晶成長"

2017 年日本結晶成長学会特別講演会, 2017/6/15, 京都

[7] (招待講演) H. Ago

"Syntheses of high-quality graphene and related 2D materials for enhancing their applications"

Graphene EU Flagship-Japan Second Workshop, 2017/5/7, Barcelona, Spain

[8] (招待講演) H. Ago

"Exploring the growth of high-quality graphene and 2D heterostructures for electronic applications"

The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, 2017/3/20, Fukuoka, Japan

[9] (招待講演) H. Ago

"Synthesis and application of graphene and 2D heterostructures"

ISPlasma2017/IC-PLANTS2017, 2017/3/5,  
Nagoya, Japan

[10] (招待講演) H. Ago, Y. Takesaki, K. Kawahara, H. Hibino, S. Okada, M. Tsuji  
”Highly uniform bilayer graphene on epitaxial Cu-Ni(111) alloy”  
7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, 2016/11/1, Buyeo, Korea

[11] (招待講演) H. Ago  
”Epitaxial Growth of Graphene and Related 2D Materials for Electronic Applications”  
The 6th NIMS-UR1-CNRS-SG Workshop, 2016/10/28, Fukuoka, Japan

[12] (招待講演) 吾郷浩樹  
”二次元原子膜のCVD成長とそのフロンティア” 第7回 分子アーキテクニクス研究会, 2016/10/21, 福岡

[13] (基調講演) H. Ago  
”Synthesis and processing of graphene and related 2D materials for electronic applications”  
4th Malaysia 2D Materials and Carbon Nanotube Workshop (2DMC2016), 2016/10/17, Kuala Lumpur, Malaysia

[14] (招待講演) 吾郷浩樹  
”二次元物質のCVD成長とそのフロンティア” 第77回 応用物理学会秋季学術講演会, 2016/9/14, 新潟

[15] (招待講演) H. Ago  
”Vertical and In-Plane Heterostructures of Graphene and MoS<sub>2</sub>”  
IUMRS-IECM2016, 2016/7/6, Singapore

[16] (招待講演) 吾郷浩樹  
”グラフェン — CVD成長と評価、そして応用 —”  
第50回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2016/2/20, 東京

[17] (招待講演) H. Ago  
”Exploring the growth of graphene and related 2D materials for electronic applications”  
Pacifichem2015, 2015/12/19, Hawaii, USA

[18] (招待講演) H. Ago  
”Epitaxial CVD Growth of High-Quality Graphene and Recent Development of 2D Heterostructures”  
IEDM 2015 (International Electron Devices Meeting 2015), 2015/12/9, Washington DC, USA

[19] (招待講演) H. Ago  
”Exploring the growth of graphene and related 2D materials for electronic applications”

1st EU-Japan Workshop on Graphene and Related 2D Material, 2015/10/31, Tokyo

[20] (招待講演) H. Ago  
”Exploring the growth of graphene and related 2D materials for electronic applications”  
11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim-11), 2015/9/1, Jeju, Korea

[21] (招待講演) H. Ago  
”Synthesis, Characterization, and Applications of Single- and Double-Layer Graphene Grown on Epitaxial Metal Films”  
227th ECS Meeting, 2015/5/27, Chicago, USA

[図書] (計1件)

[1] 吾郷浩樹  
”高品質グラフェンのCVD成長”  
「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線」  
(株)エヌ・ティー・エス, 480ページ (2016)

[2] 吾郷浩樹  
”グラフェン上でのカルコゲナイド系層状物質のCVD成長”  
「カルコゲナイド系層状物質の最新研究」  
CMC出版, 286ページ (2016)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)  
非公開

[その他]

ホームページ等  
九州大学グローバルイノベーションセンター (吾郷研究室)  
<http://www.gic.kyushu-u.ac.jp/ago/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
吾郷 浩樹 (Hiroki Ago)  
九州大学・グローバルイノベーションセンター・教授  
研究者番号: 10356355

(2) 研究分担者  
水野 清義 (Seigi Mizuno)  
九州大学・大学院総合理工学府・教授  
研究者番号: 60229705

(3) 連携研究者  
長汐 晃輔 (Kosuke Nagashio)  
東京大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20373441

日比野 浩樹 (Hiroki Hibino)  
関西学院大学・理工学部・教授  
研究者番号: 60393740