

大面積グラフェンのさまざまな欠陥構造を高速・高精度に可視化する技術 — ロックイン赤外線発熱解析法による二次元層状物質の新しい評価技術 —

2019年2月4日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

国立大学法人 九州大学

■ ポイント ■

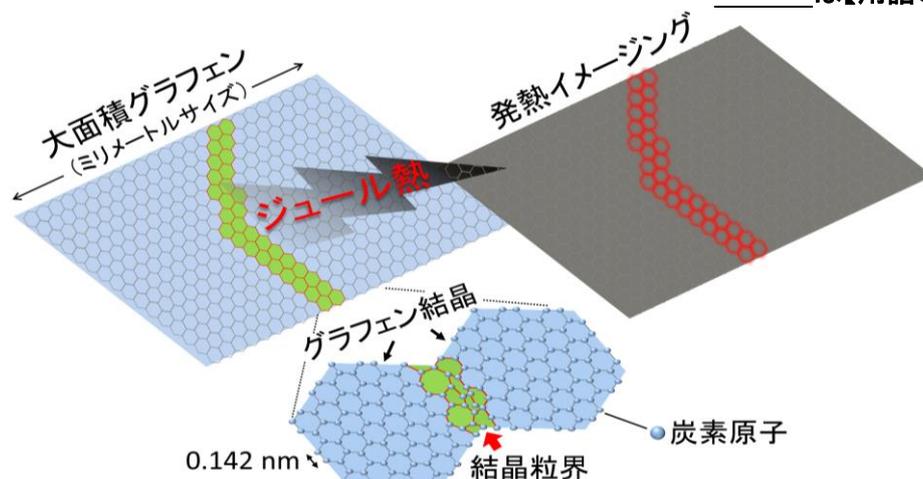
- ・ グラフェン膜のさまざまな局所欠陥を大面積・高分解能で可視化する技術を開発
- ・ ロックイン方式の発熱解析法により電気特性の劣化要因であるナノスケールの欠陥を識別可能
- ・ 高速・高精度な評価ツールとしてグラフェンなどの二次元材料の研究開発への貢献に期待

■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】(以下「産総研」という)ナノチューブ実用化研究センター【研究センター長 畠 賢治】CNT 評価チーム 中島 秀朗 産総研特別研究員、森本 崇宏 主任研究員、岡崎 俊也 研究チーム長(兼)同研究センター 副研究センター長らは、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構【理事長 石塚 博昭】(以下「NEDO」という)のプロジェクトの成果をもとに、産総研 ナノ材料研究部門【研究部門長 佐々木 毅】炭素系薄膜研究グループ 山田 貴壽 主任研究員、沖川 侑揮 主任研究員、九州大学【総長 久保 千春】グローバルイノベーションセンター【センター長 中島 寛】(以下「九大 GIC」という)新エネルギー領域 吾郷 浩樹 教授らと共同で、微弱信号を高効率に検出できるロックイン赤外線発熱解析法を用いて大面積グラフェン膜のさまざまな微細な欠陥構造を高速・高精度で可視化できるイメージング評価技術を開発した。

多様な分野での活用が期待されるグラフェンは、近年化学気相蒸着(CVD)法による大面積化が進められている。しかしながら、一般にCVD法で合成されたグラフェンにはさまざまな欠陥構造が存在するため、電気特性が大きく低下してしまうという課題があった。今回開発した技術により、電圧をかけた時に発生するジュール熱を高効率に検出して、グラフェンの電気特性を低下させる要素を、炭素-炭素結合の切断といった原子レベルの構造の乱れで構成される結晶粒界(ドメインバウンダリー:DB)のような微細な欠陥まで、数分程度で識別できるようになった。大面積のグラフェンに存在するごく小さな欠陥を迅速に可視化する評価ツールとして今後の研究開発への貢献が期待される。

なお、この成果は2019年2月1日(米国東部標準時間)に *Science Advances* にオンライン掲載された。
[_____](#) は【用語の説明】参照



ロックイン赤外線発熱解析法を用いたグラフェン欠陥構造イメージングの概念図

■ 開発の社会的背景 ■

炭素原子一層の厚さを持ち炭素原子6個からなる六員環(炭素間結合距離:0.142 ナノメートル)を最小単位とする二次元膜グラフェン(概要図)は、極めて高いキャリア移動度(電気特性)をはじめ、熱伝導性、機械的強度、化学的安定性など多くの優れた特性を示す炭素材料として盛んに研究されている。また近年ではCVD法により大面積の成膜ができるようになり、タッチパネルや太陽電池といったデバイス応用への実用化研究が急速に進められている。しかし、CVD法による成膜では、破れやシワ、結晶粒界といったさまざまな欠陥構造が形成され、グラフェンの電気伝導特性が大きく低下してしまうため、欠陥構造に関する評価はグラフェンの高品質化・高性能化に関わる大きな技術課題となっていた。これまで、主に走査型トンネル顕微鏡(STM)などで評価されていたが、走査する視野がナノメートルからマイクロメートル程度の狭い範囲に限られるため、大面積膜の評価法が大きな課題であった。

■ 研究の経緯 ■

産総研 ナノチューブ実用化研究センターでは、カーボンナノチューブ(CNT)産業の創出を目指し、CNTの大量合成、構造分離、機能性複合材料作製、安全性評価などの基盤技術を開発してきた(産総研プレス発表 2017年9月12日、2018年4月19日)。その中で、CNTをはじめとするナノ材料の評価技術の開発に取り組んでいる。一方、産総研 ナノ材料研究部門と九大 GIC では、大面積 CVD グラフェンの合成、転写、デバイス化に関する技術開発を行っている。高品質化・高性能化に向けたグラフェンの作製条件を探索する中で、予期せぬ性能低下や品質のムラといった課題が浮き彫りになり、それらの要因を識別できる評価技術が必要となった。

そこで今回、共同でこれまで蓄積した技術を活用して、大面積グラフェンの実用的な評価法の研究開発に取り組んだ。

■ 研究の内容 ■

今回開発したシステムでは、周期電圧をグラフェンにかけ、グラフェンから発生する熱輻射を赤外線カメラで撮影して発熱の分布を空間的にイメージングしている(図 1(a))。従来のサーモグラフィ手法とは大きく異なり、このシステムではかけた電圧の周波数と同期して連続撮影し、一定間隔で画像を取り込んで、ロックイン検出(計測信号と参照信号との同期検波に基づく検出手法で、微弱な信号も高効率に検出できる)に基づく演算処理を行っている(図 1(b))。この処理によってグラフェンを支持する基板上での蓄熱成分(直流)が除かれ、電圧によってグラフェンから生成されるジュール熱成分(交流)だけを高効率・高速に発熱画像としてイメージングできる。

図 1(c)は CVD で成膜したグラフェン単層膜を今回開発したシステムで撮影して得た発熱画像である。試料はグラフェン結晶が複数繋がったものであり(概要図)、結晶同士の境界であるグラフェンの結晶粒界(ドメインバウンダリー:DB)上で、強い線状の発熱が観測された(図中 DB1 と DB2)。また、ほとんど発熱がみられない結晶粒界もあった(DB3)。この画像は、グラフェンを流れる電流が結晶粒界上を通る際に、局所的な電気抵抗の上昇によるジュール発熱量の違いとして明瞭にイメージングできることを示している(図 1(d))。さらに今回の技術により、ミリメートルサイズのグラフェンを 10 分程度で計測でき、大面積試料の非常に有用な評価法になると期待される。

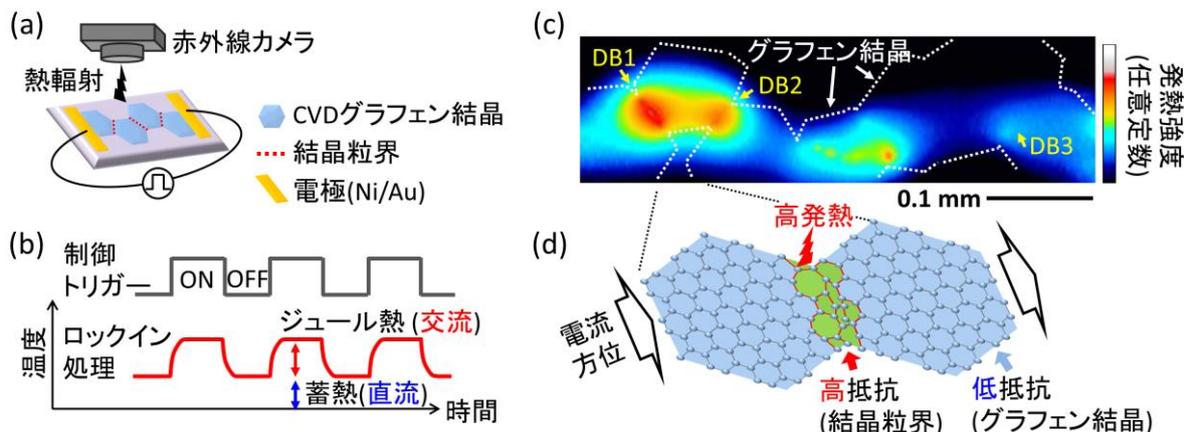


図1 ロックイン赤外線発熱解析法による大面積 CVD グラフェン膜の発熱画像

(a)、(b)今回開発した計測システム、(c)ロックイン赤外線発熱解析法による発熱画像と
(d)結晶粒界上で起こるジュール発熱の模式図

図 2(a)に、幾つかの結晶粒界箇所について計測された発熱強度とラマン分光法で得られたグラフェンの結晶性の関係を示す。また、図 2(b)–(e)に、観測した結晶粒界箇所の構造的な特徴を示した。結晶性が高くグラフェン結晶がシームレスに連結している場合(図 2(b))では、結晶内部と粒界の電気抵抗の差が小さいためジュール熱がほとんど観測されない。一方、グラフェンの基本単位である六員環構造中の炭素-炭素結合(サブナノメートルサイズ)の切断のような原子スケールの欠陥が連続することで起こる不連結(六員環同士の連結が途切れた状態)やオーバーラップ(六員環同士が互いに上下に重なったような状態)が連鎖することで生じる幅 100 ナノメートル程度の欠陥構造を含む粒界(図 2(c)、(d))では、その幅で起こる局所的な電気抵抗の上昇を反映した強いジュール熱が観測された。また、基本の六員環構造が崩れて五員環や七員環などになる構造の乱れと考えられる原子スケールの欠陥構造でも検出可能であり(図 2(e))、微細な欠陥の影響も評価できることがわかった。さらに、結晶粒界に加え、破れやシワといったグラフェン膜のさまざまな欠陥構造も可視化できた。

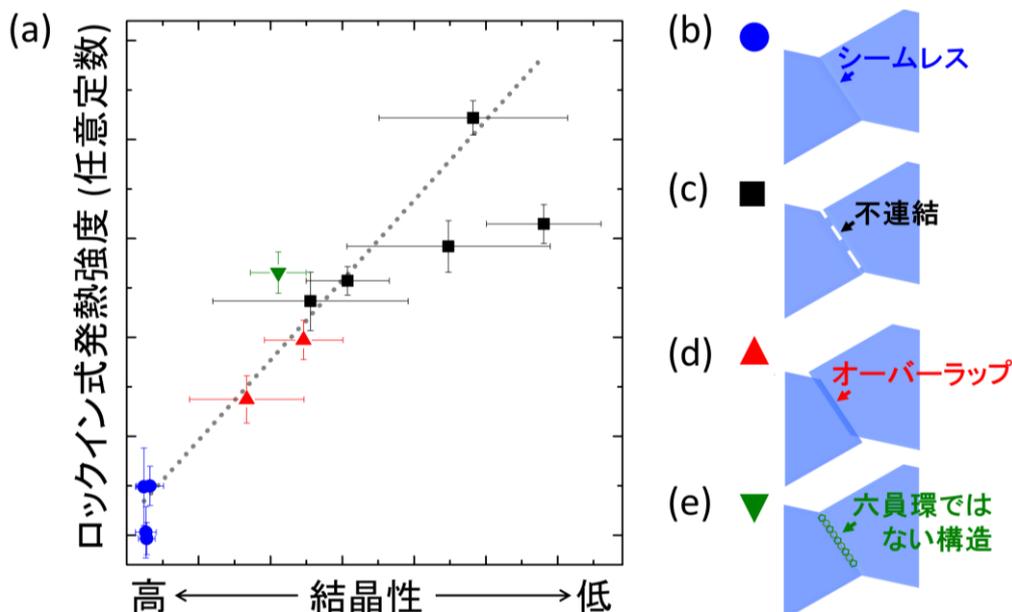


図2 結晶粒界における発熱強度と結晶性との関係

今回開発したロックイン赤外線発熱解析法によって、これまで原子スケールの欠陥の評価に用いられている STM などの探針プローブを用いたナノメートルからマイクロメートル程度の局所的な範囲のグラフェン品質評価を、10 ミリメートル以上の広い視野に拡張できる(図 3)。また、従来のサーモグラフィーやテラヘルツ時間領域分光といった手法では本質的に困難であったナノスケールの微細な構造が数分程度の短時間でイメージング評価できるようになった。今回の成果は、高品質化・高性能化が求められる CVD グラフェンの性能評価として有用であり、大面積デバイスへの応用に向けて大きく貢献し得ると期待される。

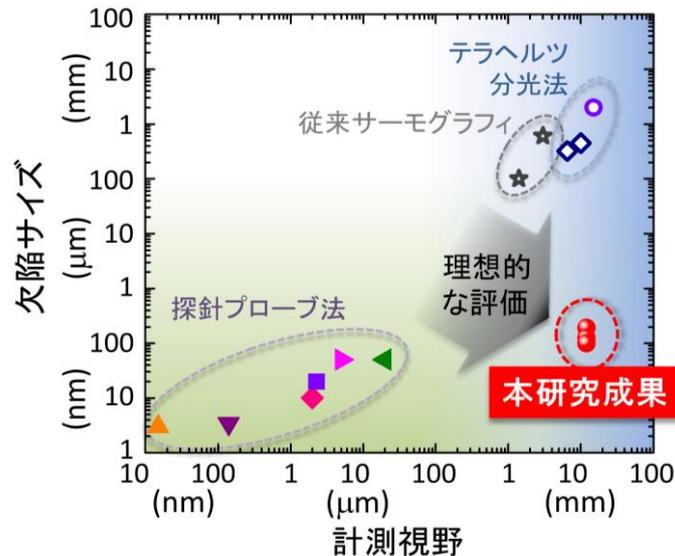


図 3 従来計測法と比べた本評価技術の位置付け(文献値比較)

■ 今後の予定 ■

今後は、今回の成果をもとに、品質評価を通じて CVD グラフェンの高性能化に貢献するとともに、近年発光デバイスとして注目される二次元シート的一种である遷移金属ダイカルコゲナイドといったさまざまな材料系への応用に取り組む。

■ 本件問い合わせ先 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

ナノチューブ実用化研究センター CNT 評価チーム 主任研究員

森本 崇宏

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5-13

TEL: 029-861-3804

E-mail: t-morimoto@aist.go.jp

【取材に関する窓口】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部 報道室

〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1

つくば本部・情報技術共同研究棟 8F

TEL: 029-862-6216 FAX: 029-862-6212 E-mail: press-ml@aist.go.jp

九州大学 広報室

〒819-0395 福岡市西区元岡 744

TEL: 092-802-2130 FAX: 092-802-2139

E-mail: koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

【用語の説明】

◆プロジェクト

ここでは NEDO プロジェクト「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト(2010 年度～2016 年度)」を指し、委託事業実施者は技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構(TASC)など。産総研は TASC 組合員として分散・評価・安全性などの基盤技術開発に貢献した。

◆グラフェン

炭素原子のみで構成される二次元シート状のナノ炭素材料。厚さが炭素一個分に相当し、面内では蜂の巣格子状(六員環ネットワーク)に炭素原子が並んだ構造を持つ。極めて高いキャリア移動度(電気特性)、熱伝導率、機械的強度、化学的安定性などさまざまな優れた特性を示し、多様な分野での応用が期待される。

◆欠陥構造

グラフェンでは六員環ネットワーク構造の変形や炭素原子の欠損、他元素との置換といった状態などを総称して欠陥と呼ばれる。上記の欠陥に加えて CVD 法で成膜したグラフェンでは、成膜時や転写時に膜の破れやシワ、不連続な結晶粒界といった多くの欠陥構造が形成されることから、性能劣化の懸念材料となっている。

◆化学気相蒸着(CVD)法

化学気相成長法ともいう。原料をガス化した状態で基板表面または気相での化学反応によって目的物質を得る作製法。大面積な成膜を比較的容易に作製できる。CVD は chemical vapor deposition の略。

◆ジュール熱

電流によって導電体から発生する熱量。生成する発熱量 P (ワット W)は電流値 I (アンペア A)と抵抗値 R (オーム Ω)を用いて $P = I^2 \times R$ で表される。

◆結晶粒界(ドメインバウンダリー:DB)

結晶同士が互いに連結した際に生じる境界。CVD 法でのグラフェン成膜は多くのグラフェン結晶の集合体であるため、サブナノメートル程度の不連続な結晶粒界が連続した線状の欠陥構造を多数含む。DB は domain boundary の略。

◆走査型トンネル顕微鏡(STM)

探針プローブを導電性の試料表面に近づけ、探針と試料との間で発生するトンネル電流を検出することで表面の構造や電子状態を計測する手法。STM は scanning tunneling microscope の略。

◆カーボンナノチューブ(CNT)

炭素原子のみで構成される直径 0.4～50 nm の管状の一次元ナノ炭素材料。

◆転写

一般にグラフェンの合成は銅などの金属箔の触媒を用いておこなわれるため、特性評価やデバイス応用にはグラフェンを一旦金属箔から剥がしてシリコンなどの基板上へ移しかえる転写プロセスが必要となる。

◆周期電圧

ここでは、任意のタイミングでオン・オフ制御された矩形型の電圧波形を指す(図 1(b)参照)。今回は幅 20 ミリ秒の矩形電圧を 25 Hz の周波数にて駆動させた。

◆サーモグラフィー

試料からの熱放射を赤外線カメラで検出して、熱分布をイメージングする計測法。グラフェンでの先行研究では、グラフェンの熱が下地の基板に伝導するため発熱スポットが拡がり、イメージング画像の解像度を低下させていた。

◆グラフェン単層膜

近年ではグラフェンの層数を制御する技術が進み、二層グラフェンや数層グラフェンといった成膜が可能になったことから、それらと識別するため1層で形成された膜を単層グラフェンと呼ぶことが多い。

◆ラマン分光法

光照射によって試料から散乱されるラマン散乱光を分光して測定する手法。ここでは、グラファイト由来の G バンドと欠陥準位由来の D バンドとの強度比(D/G 比)にて結晶性を評価した。

◆原子スケールの欠陥

グラフェンの結晶粒界では、例えば五員環と七員環が互いに並んだ線状の欠陥構造が観測されている。そのような欠陥はサブナノメートル程度の原子レベルのサイズを持つ。

◆テラヘルツ時間領域分光

0.1~10 THz 程度の周波数領域のパルス波を試料に照射し、透過後のパルス波形を時間分解して計測することで試料の物理的/化学的な特性を評価する計測法。走査によって空間イメージング計測できるが、画像の鮮明度はテラヘルツ波の波長程度(サブミリメートル程度)に制限される。

◆遷移金属ダイカルコゲナイド

元素周期表の第 3 族元素から第 11 族元素にある金属元素(遷移金属)と第 16 族元素(カルコゲナイド)が結合した層状物質。近年では二次元シート化(単層化)も可能となっている。グラフェンとは異なり、組成によってバンドギャップをもつ半導体になることから発光デバイス材料として注目されている。