

平成 27 年 12 月 15 日

新潟大学

## **工業製品の品質向上とコストダウンに大きく貢献！** グラフェンを支持する基板からのラマン散乱光を用いた グラフェン積層数の決定方法を明らかにしました

グラフェンはタッチパネルや二次電池、キャパシター、センサーをはじめ、各種新規デバイスの開発分野で非常に注目されている物質です。これまで簡便なグラフェン積層数評価方法がないことが産業利用に向けた実用化のボトルネックとなっていました。

本学研究推進機構超域学術院の中山敦子准教授、大学院自然科学研究科博士前期課程 2 年星野豪らの研究グループは、グラフェンを支持する基板からのラマン散乱光がグラフェンによって遮蔽されることを発見し、これを用いることで、単層から 30 層までのグラフェンの積層数を簡便かつ正確に決定する方法を明らかにしました。

### **1. 研究の背景**

炭素原子どうしが結合して平面状に広がるハニカム格子をつくっている物質のことをグラフェンといいます。グラフェンの中を動く電子は、質量ゼロの粒子とみなすことができます。グラフェンの電子の運動速度は光の速度の  $1/30$  と非常に速く、電子散乱が少ないので、整数量子ホール効果が室温でも観察できることが基礎物理の研究で明らかになっており、これらを応用すれば、高速デバイスや導電性膜の開発に繋がります。また、透明電極、レアメタルフリーなタッチパネルなどへの応用も IT 社会には不可欠です。このように、グラフェンの産業利用への興味は、世界的に高まっています。

2004 年にノボセロフらによって発見されたグラフェンの取り出し方は、意外にも簡単なもので、セロテープを使って、グラファイトを剥がし、それをシリコン基板上に押しつけるといったものです。これを聴くと、すぐにでも製品化できるのではないかと思われがちですが、いざやってみると思った積層数を得ること、またその積層数を数えることは簡単ではないのです。現在、実用化されている数層グラフェンの積層数決定方法には表 1 のようなものがありますが、それぞれに問題点があり、いずれも産業利用には向いていません。

これまでの基礎研究から、積層数が少ないほうが「透明性」、「導電性」「熱伝導性」、「キャパシター特性」などの性能を発揮しやすいことがわかっています。一方で、工業製品にするには「扱いやすさ」、「品質」が求められます。扱いやすいグラフェンの積層数は 10 層程度かそれ以上です。また、製品の品質向上には積層数決定が必須です。既存の方法では 6 層以上は不明であり、産業利用には向いていませんでした。

表1 従来の数層グラフェンの積層数決定方法

方法	問題点
1 ラマン分光法によるグラフェンG'バンドの線形フッティング	<ul style="list-style-type: none"> <li>基板が限定される</li> <li>基板からのラマンピークと重なる場合は決定不可</li> <li>積層数5層以上で決定不可</li> </ul>
2 反射光学顕微鏡観察によるコントラスト測定	<ul style="list-style-type: none"> <li>基板が限定される(SiO<sub>2</sub>/Siのみ)</li> <li>積層数6層以上で決定不可</li> <li>基板の厚さに制限がある</li> </ul>
3 透過型電子顕微鏡(TEM)原子間力顕微鏡(AFM)静電気力顕微鏡(EFM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>装置が大がかりである</li> <li>試料の大きさに制限がある</li> <li>測定には専門的な技術を要する</li> </ul>

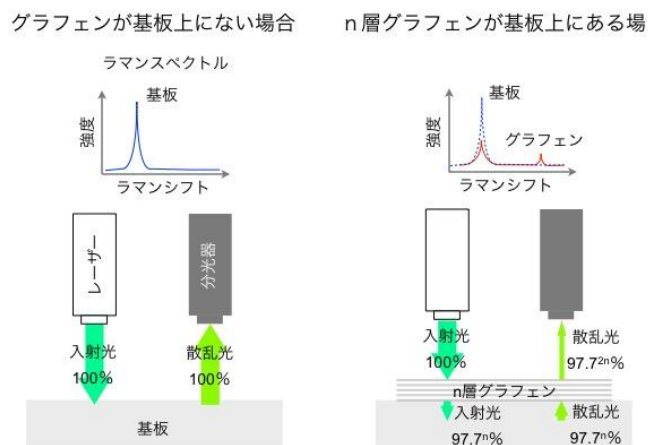
## II. 研究の概要

グラフェンは自立した状態で扱うことは難しく、たいていは酸化シリコン膜でコートされたシリコン (SiO<sub>2</sub>/Si) 基板などに転写した状態で用います。グラフェンはラマン活性と呼ばれる光学的な性質を示します。基板に用いる材料にラマン活性を示すものを使用すれば、レーザー光を照射することで、グラフェン、基板、双方のラマンスペクトルを得ることができます。なぜなら、1層のグラフェンは可視光に対してほぼ透明であり、97.7%の光を透過するからです。言い換えると、2.3%の光は通さないということになります。本研究では、積層数が増えればグラフェンを透過する光の強度は減少し、それに乗じて基板からのラマンスペクトルの強度も減少することを発見しました。

ラマンスペクトルを測定するときの光の経路を模したものが図1のようになります。

グラフェンを通過した後に基板に届く可視光の強度は、入射前の光の強度を1としたとき、 $0.977^n$ の大きさに減少します。基板に届いた光によって、基板からのラマン散乱が生じます。基板からのラマン散乱光は、検出器に入る前にもう一度グラフェンを通過するため、強度は  $0.977^n \times 0.977^n = 0.977^{2n}$  の大きさになるはずですが、基板上にグラフェンがないときの基板からのラマン散乱強度を  $I_0$ 、基板上に  $n$  層のグラフェンがあるときの基板からのラマン散乱強

図1：基板上にグラフェンがない場合と基板上に  $n$  層グラフェンがある場合の入射光とラマン散乱光、および、得られるラマンスペクトルのイメージ



度を  $I_n$  としたとき、各ラマン散乱強度とグラフェン積層数の関係は  $I_n/I_0=0.977^{2n}$  で表されることが明らかになりました。

本発明によって、簡便でありながら正確に積層数をもとめることができるようになりました。さらに、既存の方法では6層までの積層数しか求められなかったところを30層まで求めることができるようになりました。また、これまで基板の材質は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  や六方晶窒化ホウ素に限られていましたが、本手法を用いることで、ラマン活性な物質（例えば、ダイヤモンド、GaAs など）を基板に使用してもグラフェン積層数の決定が可能であることもわかりました。

### III. 今後の展開

本発明によって、グラフェンの産業利用に向けて次の3つのことが可能になります。

1. グラフェンを使用した工業製品（例えば、透明電極、配線材料）の製造において、品質評価は不可欠です。本手法を用いれば品質評価が容易であることから、品質向上とコストダウンが見込まれます。
2. 数層グラフェン以外での物質での積層数決定（例えば7層以上の多層グラフェン、2次元層状物質、有機、無機薄膜など）では、積層数が増えれば取扱いが容易であり、均質な試料が得やすいことから、今後、大面積な試料の供給や積層数の統一が可能となります。これもまた工業製品の向上とコストダウンに繋がります。
3. グラフェン積層数評価が可能な基板材料の増加により、用途に応じた基板材料を選ぶことができるようになり、グラフェンの新規な工業製品への展開が期待されます。

### IV. 研究成果の公表

これらの研究成果は、平成27年12月7日付けの米国物理学協会(AIP)が発行する学術雑誌「Applied Physics Letters」のオンライン版に掲載されました。

題名： Counting graphene layers based on the light-shielding effect of Raman scattering from a substrate

著者： Atsuko Nakayama,<sup>1</sup> Suguru Hoshino,<sup>2</sup> Yuh Yamada,<sup>3</sup> Ayako Ohmura,<sup>1</sup> Fumihiro Ishikawa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>新潟大学研究推進機構超域学術院, <sup>2</sup>新潟大学大学院自然科学研究科, <sup>3</sup>新潟大学理学部物理学科

abstract URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/107/23/10.1063/1.4937140>

本件に関するお問い合わせ先

新潟大学研究推進機構超域学術院

中山 敦子 准教授

E-mail : nakayama-a@phys.sc.niigata-u.ac.jp