

グラファイトの視点から見たグラフェンと薄膜グラファイト



企業レポート

村上睦明*

Physical properties of Graphene
from a viewpoint of Graphite, and thin Graphite film

Key Words : Graphene, Graphite, Thermal conductivity, Heat spread film, Mobility

1. はじめに

グラフェンは極めて魅力ある物性を有するため世界中で研究開発が活発化している。本来、グラフェンはグラファイト1層の物質を意味するが、多層グラフェンという言葉もしばしば使用されている。単層グラフェンの物性は2層になると劇的に変化し、層数の増加に従いその物性はグラファイトに近づく。本稿では、最初に層数の変化に伴い(多層)グラフェンの電気・熱物性がどの様に变化するかを述べる。次に、(株)カネカで商品化した薄膜グラファイトと、その高熱伝導特性を利用した熱拡散フィルムとしての応用展開について紹介する。

2. グラファイトとグラフェンの電気・熱物性

グラファイトの物性にはその構造を反映して異方性があり、最高品質のグラファイト結晶におけるa-b面の電気伝導度は25,000 S/cm、c軸方向は5 S/cmである。グラファイトのキャリア密度はおよそ $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であって、金属の電子密度(Cu: $5.8 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$)よりも 10^4 倍以上小さいが、a-b面方向でのキャリア移動度(μ)は金属(Cu: $16 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)に比べて非常に大きく($10,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)、その結果グラファイトa-b面の電気伝導度は銅の1/20(Cuは580,000 S/cm)となる。¹⁾

表1には単層グラフェン、多層グラフェン、グラ

ファイト結晶、銅のキャリア移動度特性、熱伝導度特性を示す。室温での単層グラフェンのキャリア移動度は $40,000 \sim 4,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ で、測定値のバラツキは大きい。これは単層グラフェンに特徴的なDirac-cone型のバンド構造に基づいて有効質量が極めて小さい事による。これに対して多層グラフェンのキャリア移動度は2層~8層では $2,000 \sim 4,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、³⁾ 9層では $10,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と報告されており、⁴⁾ その値はグラファイトと比較しても低い。また、単層グラフェンの電気伝導度の温度依存性は小さいが、2層グラフェンの温度依存性は半導体的な特性(低温で電導度が減少する)に急変し、層数の増加と共に高品質グラファイトの金属的な特性に近づく。⁵⁾ これは層数増加に従い次第にバンドの重なりが増加してキャリア数が増加する事に拠っている。

固体の熱伝導キャリアには電子とフォノン(格子振動)があり、金属では電子が、半導体や絶縁体ではフォノンによる伝導が主体となる。単結晶グラファイトの場合a-b面方向の熱伝導度は $1,950 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、c軸方向は $5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、a-b面の熱伝導は金属を凌駕し(Cu: $398 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)ダイヤモンドに匹敵している。この事はグラファイトが熱伝導材として極めて高いポテンシャルを持っている事を示唆している。グラファイトやグラフェンは電子の数は少ないので、熱伝導への電子の寄与は全体の1%程度であり、その熱的性質はほとんどフォノンによって記述できる。従って、グラファイトの熱伝導度は結晶性の良否に依存している。⁶⁾

グラフェンの熱拡散率測定はラマン法と加熱法(Tブリッジ法)によって行われている。ラマン法による単層グラフェンの熱伝導度は $5,000 \sim 2,000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と報告されており、極めて高い値である。⁷⁾ 一方、



* Mutsuaki MURAKAMI

1946年1月生
愛媛大学大学院工学研究科修士課程終了
(1970年)
現在、(株)カネカ 先端材料開発研究所
博士(理学) 炭素材料、導電性有機材料
TEL: 072-653-8347
E-mail: Mutsuaki_murakami@

kn.kaneka.co.jp

表1 グラフェンとグラファイトの電気物性と熱物性

	単層グラフェン	多層グラフェン (N:層数)	グラファイト (最高品質結晶)
キャリア移動度 ($\mu\text{:cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	40,000~4,000	2,000~4,000 [n=2~8] 10,000 [n=9]	10,000
キャリア濃度	$1.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ (表面)	$1.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ [n=9] (表面)	$1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (バルク)
熱伝導度 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	5,000~2,000 (Raman法)	600~300 [n=2~8] 2,800~1,300 [n=2~4] (Raman法)	1,950

多層グラフェンの熱伝導度はラマン法では2,800 ~ 1,300 W/m·K、⁸⁾ 加熱法では600 ~ 300 W/m·Kと報告されている。⁹⁾ この様に測定方法によって異なるが、熱伝導度の値は多層グラフェンでは急激に低くなり、グラファイトと同等以下になる。これは多層グラフェンの熱伝導は完全な二次元フォノン伝導ではなく試料界面でのフォノン反射等が起きることによる。

この様に電気物性、熱物性の面から見ると単層と多層のグラフェンの物性は全く異なっており、別の材料と考えるべきである。このため、我々は電氣的、熱的な応用を考える場合には高品質グラファイト薄膜を実現する事が一つの方法であると考えている。例えば、熱伝導性を応用する場合、伝える熱の量も問題となるので単層グラフェンである事は好ましくなく、グラファイトの優れた熱伝導率を薄膜グラファイト(多層グラフェン)で実現する事が現実的な解となる。

3. 高分子焼成法による高熱伝導性グラファイトの作製

高い熱伝導特性を実現し工業材料としての熱拡散シートを実現したのが、高分子フィルムから薄膜グラファイト(GS)を作製する方法(以下、高分子焼成法)である。¹⁰⁾ 高分子焼成法に関する最初の報告は筆者らにより1986年になされ、¹¹⁾ その後多くの研究が行われた。^{12,13)} 現在、高品質グラファイトになる高分子として、6種類の芳香族ポリイミド(PI)、ポリオキサジアゾール、ポリパラフェニレンビニレンが知られている。Kaptonとして知られるPMDA/ODA型PIは、高品質グラファイトに転化できるPIとして最も良く研究された高分子である。¹⁴⁾

表2 高品質グラファイト膜(Graphinity)の物性

物 性	PI焼成法シート (Graphinity)
密度 (g/cm^3)	1.8~2.1
電気伝導度 (S/cm) a-b 面 c 軸	14,000~16,000 2~7
熱伝導度 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) a-b 面 c 軸	1,400~1,600 4~6
引っ張り強度 (Kgf/cm^2)	2.0

高分子焼成法はHOPGと同等の高品質グラファイトの作製が可能であるばかりでなく、大面積フィルム、大型ブロック、複雑な形状のグラファイトが作製出来るため工業的に重要である。図1には高分子から得られる高品質グラファイト製品の例を示す。現在、高分子焼成法で得られるグラファイトは放熱シートとして、あるいはX線モノクロメーターや中性子線フィルターとして広く使用されている。¹⁵⁾

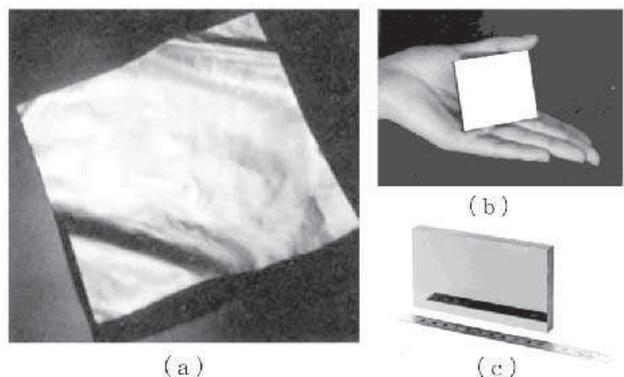


図1 高分子焼成法で得られるグラファイト製品の例。
(a) 熱拡散フィルム、(b) X線モノクロメーター、
(c) 中性子線フィルター

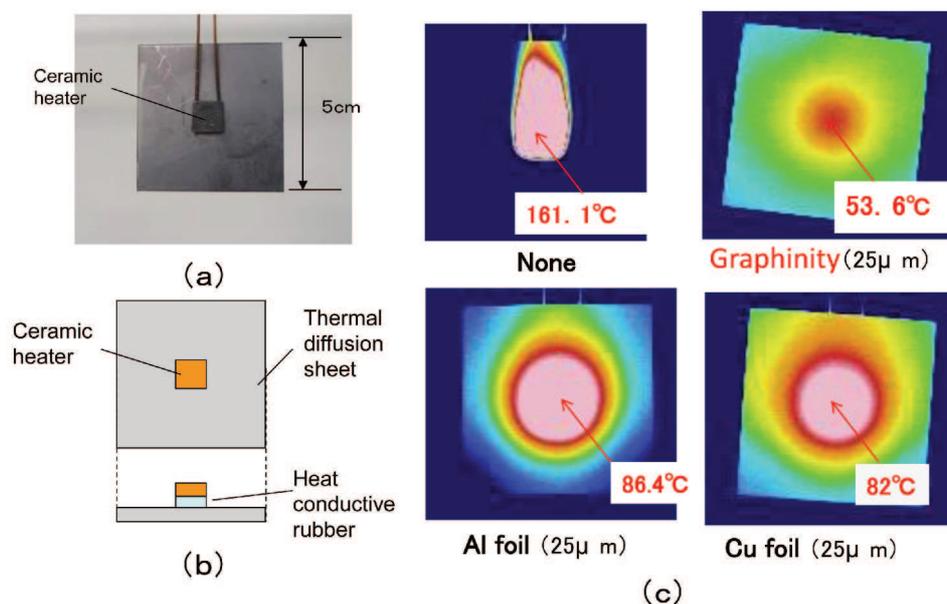


図2 各種熱拡散シートの性能比較。
 (a) 評価実験の写真、(b) 評価実験の構成、(c) 評価結果。
 同じ厚さの銅、アルミニウムと比較して Graphinity を用いれば
 ヒーター温度が低くなる事が分かる。

4. 高熱伝導性グラファイトシート (GS) の物性と応用

近年、マイクロプロセッサやLEDチップの高性能化に伴う発熱量の上昇により、携帯電話、パソコン、スマートフォン、LED照明などで発生する熱の処理が大きな問題となっている。その熱対策として発熱源の熱を速やかに広範囲に広げる熱拡散シートが注目されている。これは発熱源の熱を広範囲に広げる事によるヒートスポットの緩和、放熱・冷却効率の向上を目的に使用されるもので、現在小型電子機器の重要な放熱・冷却手段となっている。

(株)カネカでは高分子焼成法により高熱伝導性のGS (商品名: Graphinity) を商品化した。その特性を表2に示す。a-b面方向の熱伝導度は1,400 ~ 1,600W/mKであり、この値は銅の熱伝導度の3 ~ 4倍、単位重量当たりの熱輸送能力では20 ~ 30倍に相当している。c軸方向との熱拡散率の大きな異方性はヒートスポットの解消には最適な特性である。図2には Graphinity の熱拡散能力を金属などの他のフィルムと比較して示す。Graphinity を用いる事で熱源の温度は著しく低下し、優れた熱拡散特性を有している事が分かる。高性能である事に加え、自立膜として取り扱える事や極めて安定である事などの

特徴から、現在、小型電子機器における熱拡散シートとして広く使用されている。現在商品化されている Graphinity の厚さは25 μm と40 μm であるが、我々は3 μm 以下の超高品質グラファイト薄膜の開発を進め、1,900 W/mK以上の高熱伝導特性の実現に成功しており、新たな展開を目指している。

5. おわりに

グラフェンとグラファイト薄膜の電気物性、熱物性を比較し、グラファイト薄膜の工業材料としての魅力について述べた。高分子焼成法により得られる高熱伝導性グラファイトシートは熱拡散シートとしてその用途が広がっており、今後ますます重要な工業材料となると考えている。

参考文献

- 1) I. L. Spain "The Electric Properties of Graphite" in Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker Inc., New York Vol.16 p119 (1981), Vol.8 p1 (1973)
- 2) J-H. Chen, et al., *Nature Nanotech.*, 3, 206 (2008)
- 3) K. Nagashio et al., *J. Appl. Phys.* 49, 051304 (2010)

- 4) K. S. Novoselov, et al., *Science* 306, 22, 666 (2004)
- 5) Y. Zhang, et al, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 073104.
- 6) B. T. Kelly, In *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker Inc., New York Vol.5, p119 (1969)
- 7) A. Balandin, et al., *Nature Material*, 10, 569 (2011)
- 8) Ghosh, S. et al., *Nature Material*, 9, 555 (2010)
- 9) W. Jang, et al., *Appl. Phy. Lett.*, 103, 133102 (2013)
- 10) 村上睦明、「ポリイミドを原料とするグラファイトの物性と応用」(独)日本学術振興会 炭素材料 第117委員会『炭素材料の新展開』p343 (2007).
- 11) M. Murakami, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 48(23), 9, 1594(1986)
- 12) 鎗木裕、他、「芳香族ポリイミドフィルムからの黒鉛フィルム」(独)日本学術振興会 炭素材料 第117委員会『炭素材料の新展開』p49 (2007)
- 13) M. Inagaki, et al., *Chem. Phys. Carbon*, 26, 245 (1999)
- 14) 村上睦明、他、炭素 (*TANSO*), 2012(251), p2.
- 15) M. Murakami, et al., *Carbon* 30, 255(1992)

