

(公財) 日本板硝子材料工学助成会 2023年1月27日 (金)
第40回無機材料に関する最近の研究成果発表会

グラフェンを用いた透明アンテナ

青山学院大学 理工学部
電気電子工学科 教授
黄 晋二



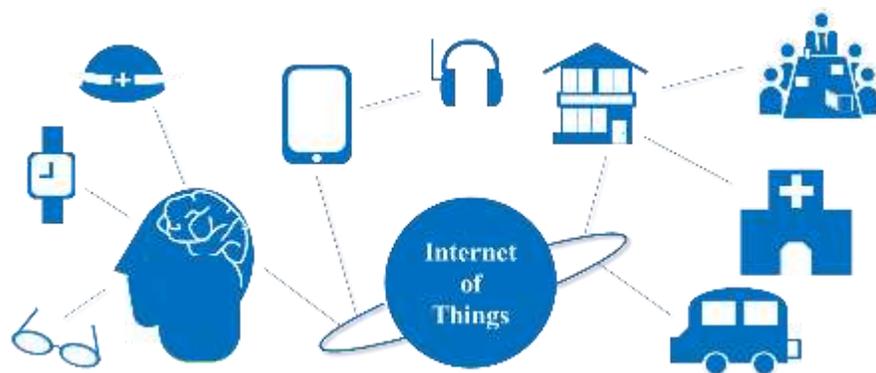
CONTENT

- 透明アンテナとは？
- 透明アンテナ材料としてのグラフェンの特徴
- CVDグラフェンを用いた透明アンテナ
 - 単層CVDグラフェンダイポールアンテナ
 - 3層積層グラフェンモノポールアンテナ
- 今後の展望

IoT技術、5G技術において 注目される透明アンテナ

Internet of Things

様々なモノが相互に接続



多数のアンテナが
多くの場所に設置される

5G system

多数のアンテナが必要

高周波帯 (~27 GHz) の利用

- ✓ **損失の増加**
 - 伝搬損失
 - 障害物による損失

多数のアンテナを**モノの外側**
(表面)に設置する可能性

IoT や **5G** といった今後の無線通信において
透明アンテナを活用できる可能性

透明アンテナが使われる場所

□ 透明なモノの透明性を保持しアンテナを設置可能



車のフロントガラス



汎用的なガラス



建物の窓



眼鏡

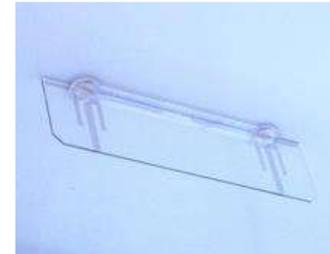
□ 様々なモノの外観を保持しアンテナを設置可能



タッチパネル
www.sharp.co.jp



ウェアラブル
デバイス



部屋の天井
www.den-gyo.com



車のフロントボディ

今後の無線通信において新しい可能性

透明アンテナの材料に求められる特性

金属製のアンテナを透明にする

- 金属と同程度の低い電気抵抗
- 可視光領域での高い透明性

これを両立する透明導電膜が必要

透明導電膜の特性：

シート抵抗 $R_s = 1/\sigma t = 1/e\mu n t$ [Ω/sq]

光学的透過率 T [%]

可能な限り 低い R_s と高い T

シート抵抗を低くするには

$$R_S = 1/\sigma t = 1/e\mu n t$$

σ 電気伝導率 : 抵抗率 ρ の逆数 $\sigma = \frac{1}{\rho}$ $R = \rho \frac{L}{S}$
 t 膜厚

$$\sigma = qn\mu$$

q : 電荷素量 1.602×10^{-19} [C]
 n : キャリア密度 [cm^{-3}]
 μ : キャリア移動度

シート抵抗を低くするには

- 膜厚を厚くする
- キャリア密度を高くする
- キャリア移動度を高くする

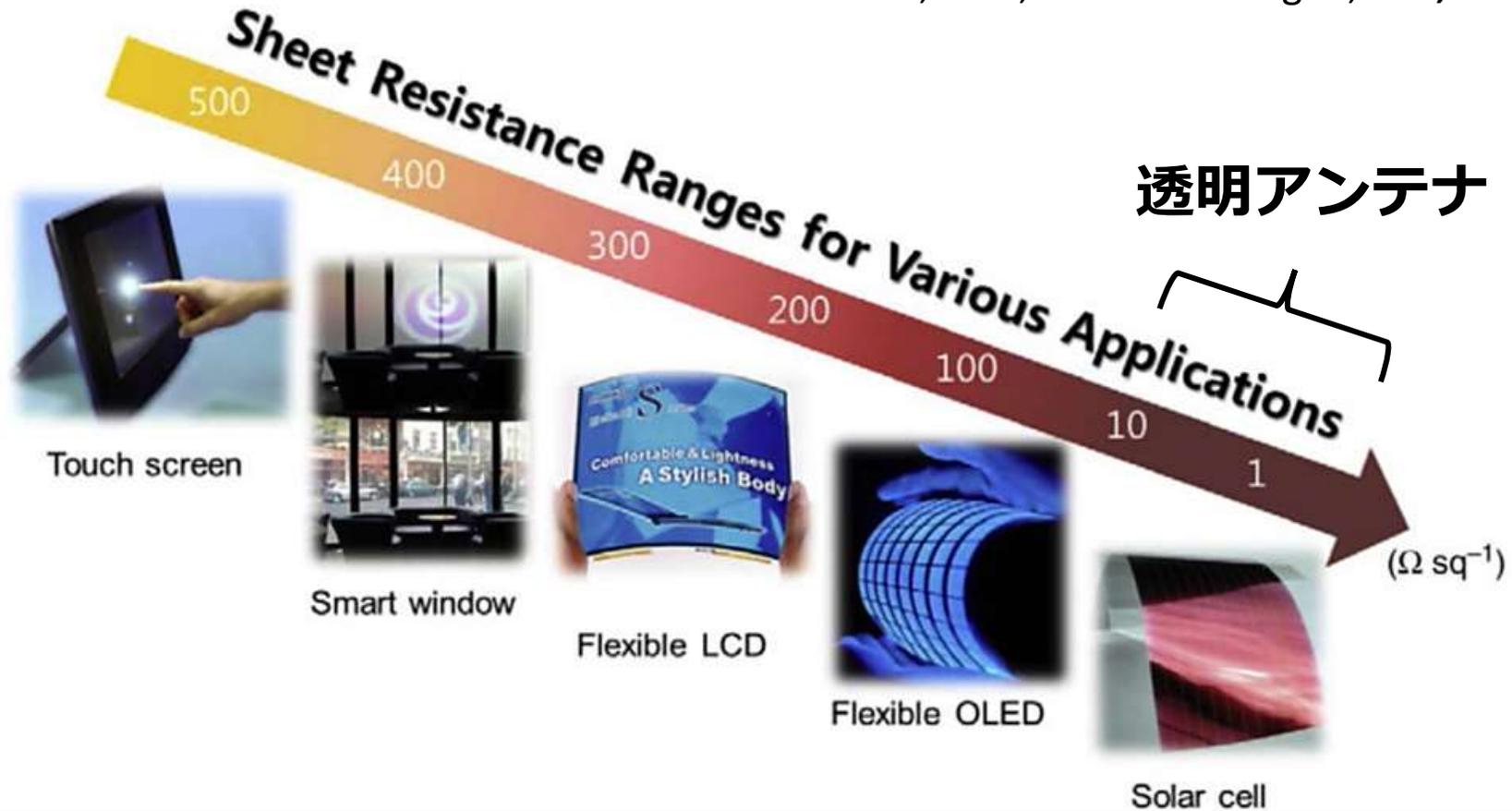
透明アンテナ材料としての グラフェンの特徴

まずは既存の透明導電膜について

様々な透明導電膜

- 微細金属メッシュ構造を挿入したガラス/PET
- 金属酸化物薄膜 例：ITO
- 金属ナノワイヤを挿入したガラス/PET
- グラフェン

L. He, et al, Mater. Sci. Eng. R, 109, 1-101 (2016)



金属の反射率

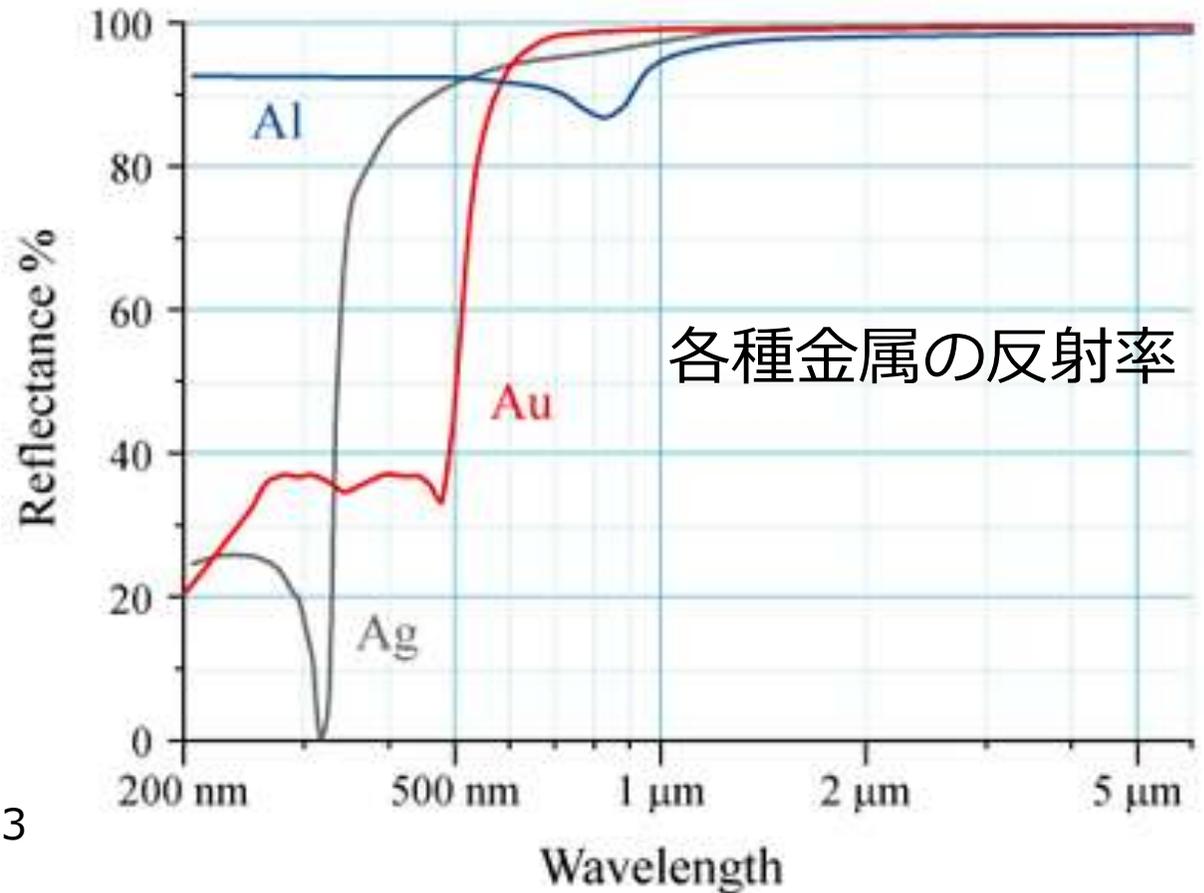
プラズマ周波数

$$\omega_p = \sqrt{\frac{nq^2}{m\varepsilon}}$$

プラズマ周波数よりも
高い周波数（短波長）
の光が透過する

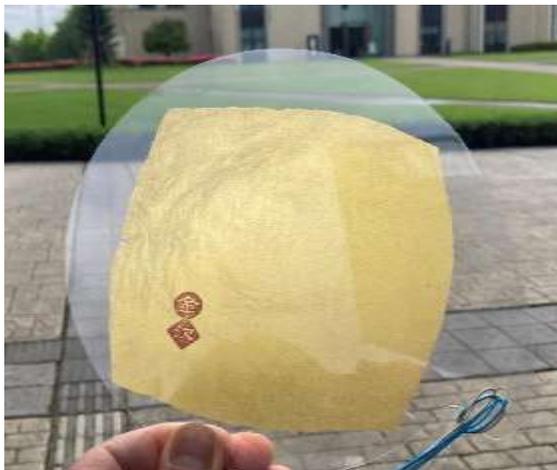
n はキャリア密度
金属では $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

赤外光～RF波はほぼ全反射

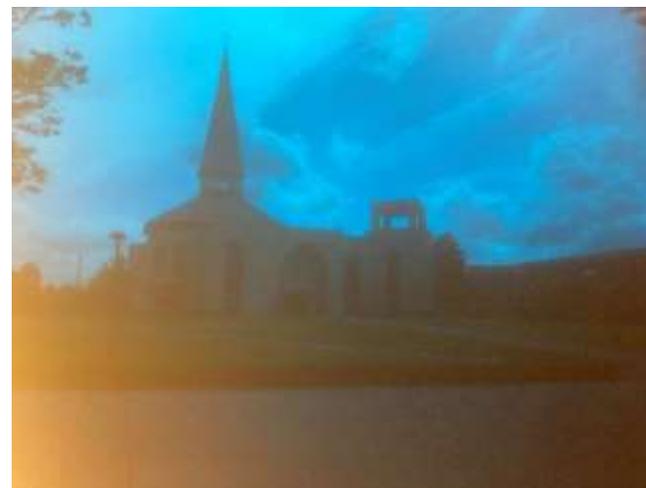
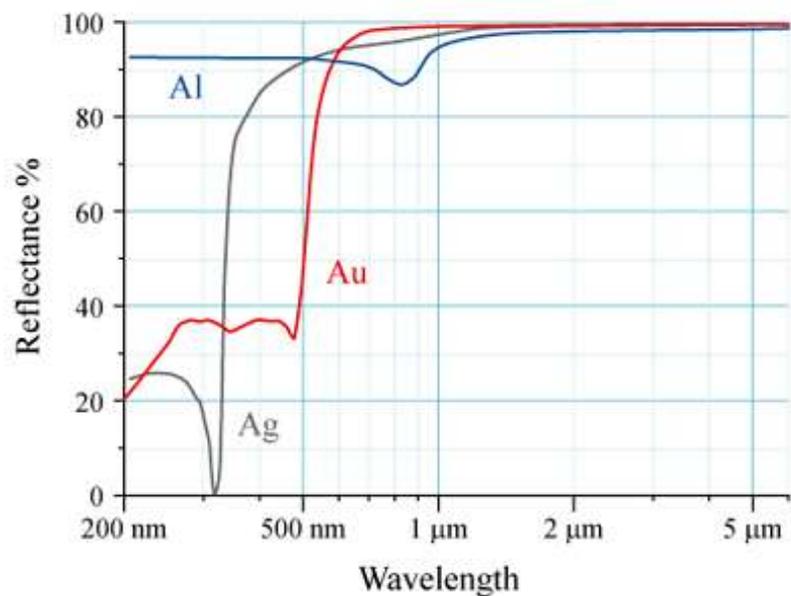


Au箔うちわ（金沢県の今井金箔社）

極めて薄い金箔



金箔を透かして見ると世界が青く見える



透明導電膜材料におけるトレードオフ

金属メッシュ／金属薄膜

低抵抗化のために 金属線を太くする
金属薄膜を厚くする
→光学的透明度が低下

金属酸化物薄膜（ITO系）

低抵抗化のために膜厚を厚くする
キャリア密度を増大させる
→プラズマ周波数が短波長側へシフト
→光学的透明度が低下

* 移動度向上には限界がある 高くても $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

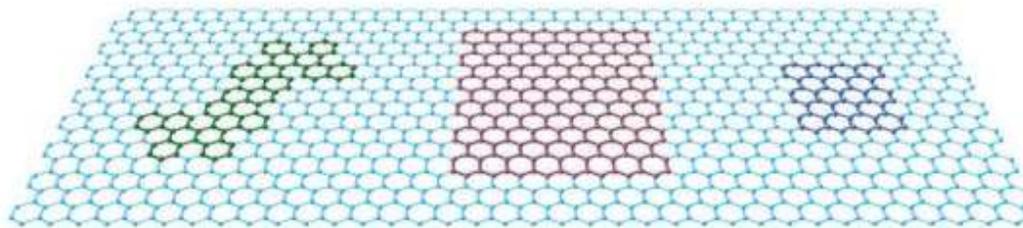
- **低抵抗化と透明性維持のトレードオフ**
- 低いフレキシブル性
- 赤外光～RF波はほぼ全反射

透明アンテナ材料としての グラフェンの特徴

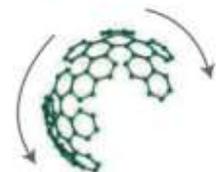
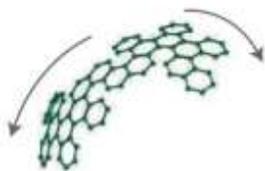
グラフェンは炭素同素体材料の母

"The rise of graphene", A. K. Geim & K. S. Novoselov, Nature Materials 6, 183 - 191 (2007)

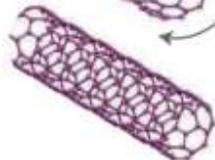
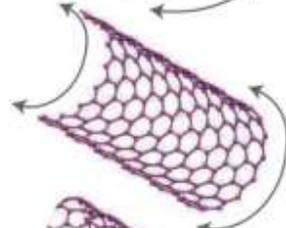
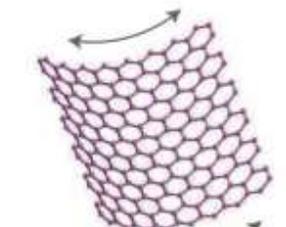
グラフェン



2010年
ノーベル物理学賞の対象
明確な実用例は未だ無い



C₆₀ フラーレン



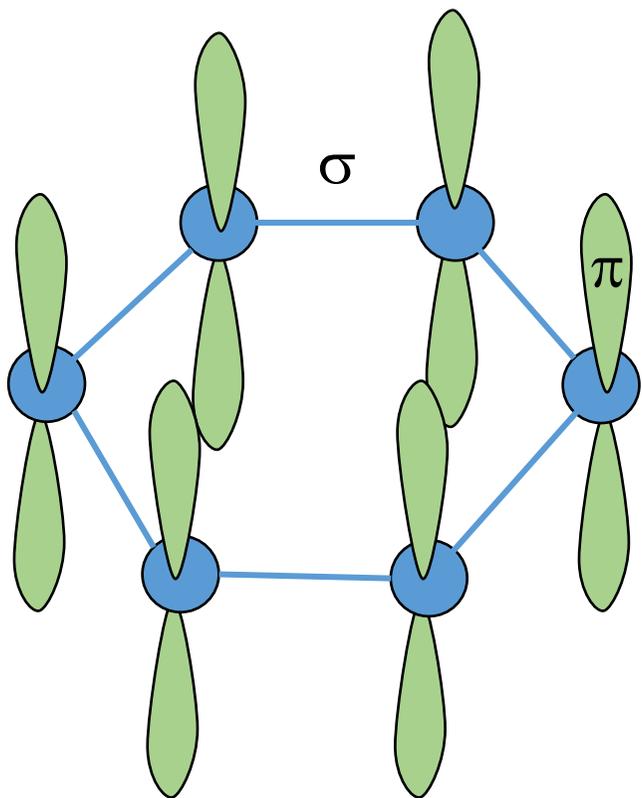
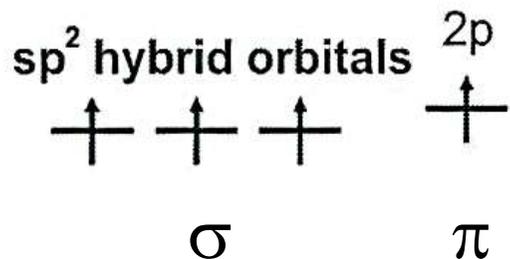
カーボンナノチューブ



黒鉛 (グラファイト)

グラフェンの強い炭素間共有結合

15



σ bonds シグマ結合
局在（動かない）電子
C-C sp^2 615 kJ/mol
*C-C sp^3 345 kJ/mol

***ダイヤモンドよりも強い共有結合**

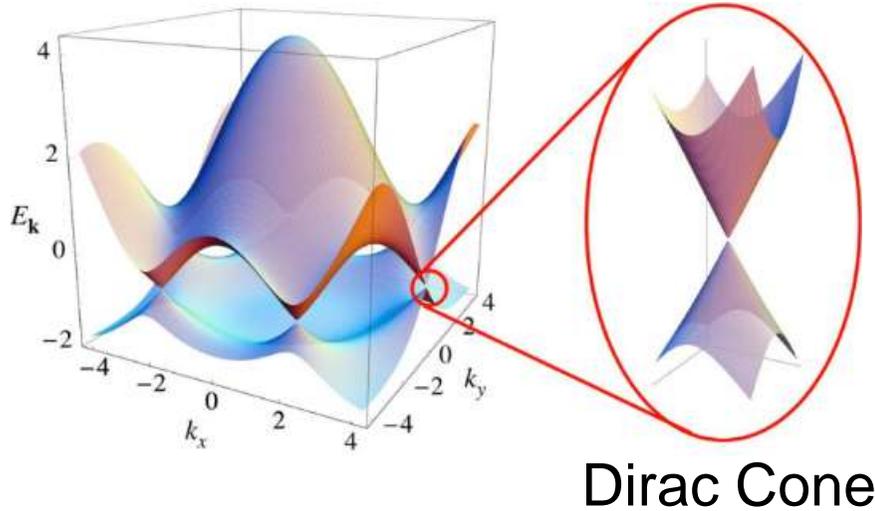
→化学的安定性

→機械的強度

π bonds パイ結合
非局在（動ける）電子
 $2p_z$ 軌道
電気伝導を担う電子

グラフェンの特異な電子のエネルギー分散

グラフェンの優れた電気伝導特性の起源は特異な線形のエネルギー分散にある



A. H. Castro Neto et al., Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009)

ゼロギャップ半導体
線形分散

Zero energy gap
Linear dispersion

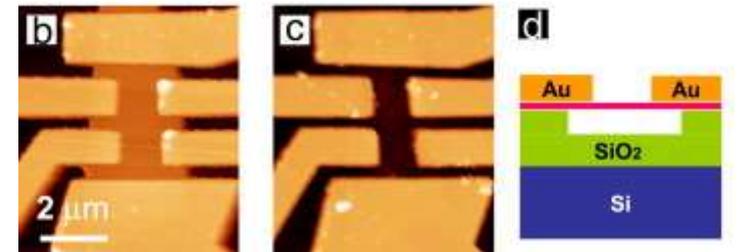
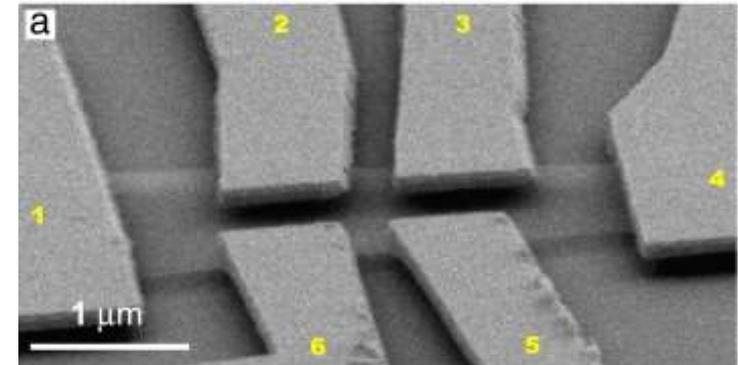
質量ゼロのフェルミ粒子
→優れた電気伝導特性

吊り下げグラフェンでの超高移動度

200,000 cm²/Vs (実験値)

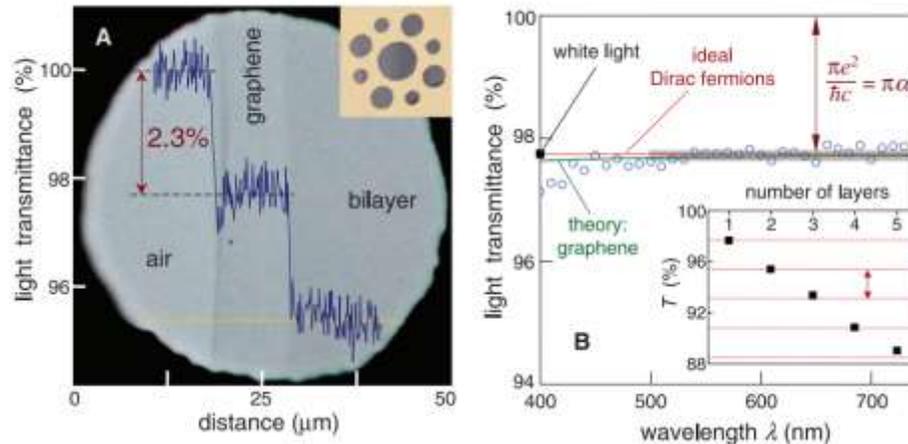
in suspended graphene

Solid State Communications, 146, 351 (2008).

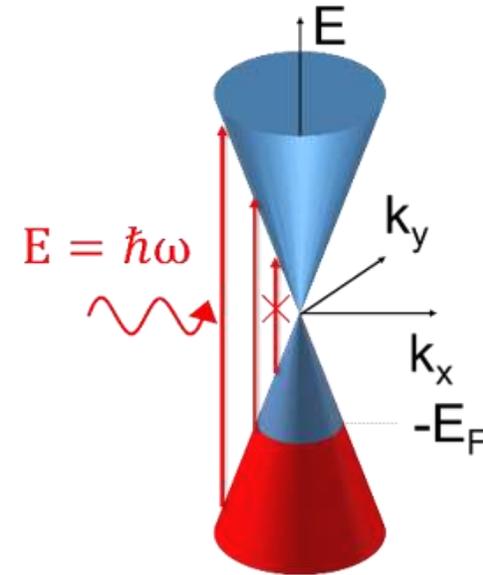


グラフェンの光吸収：単層で~2.3%

R.R.Nair et al., Science **320**, 1308 (2008)



光吸収の起源は価電子帯から伝導帯への光による電子励起



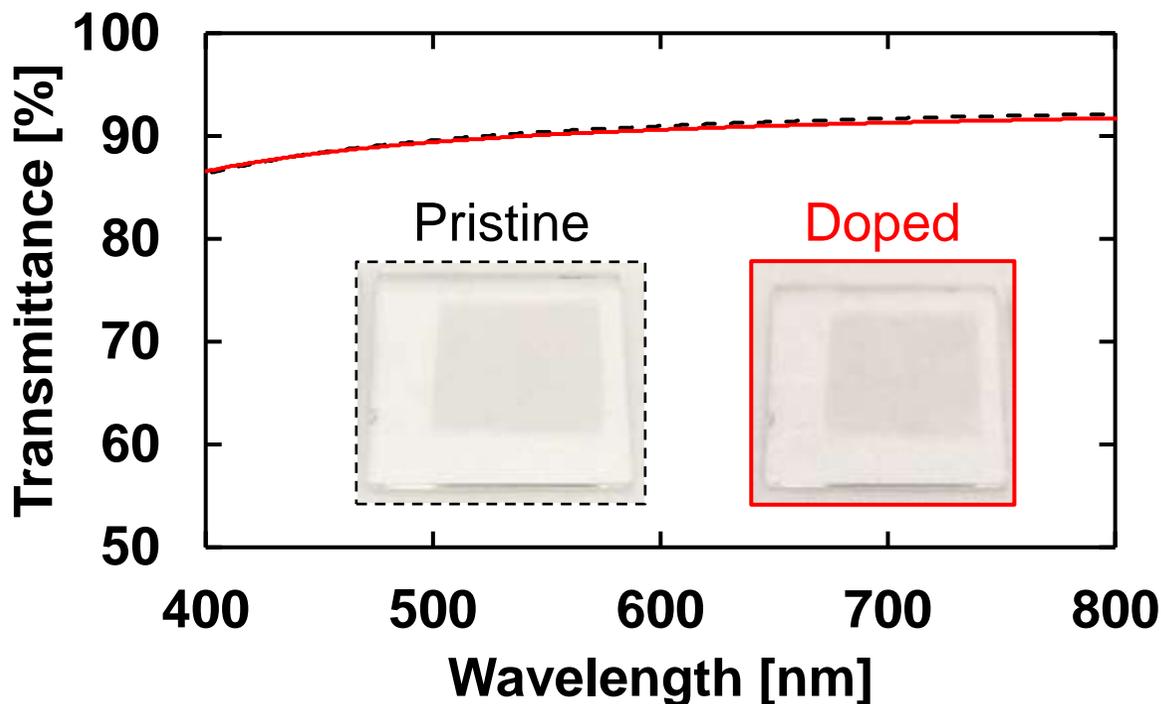
グラフェンの光吸収率

$$A = \frac{\pi e^2}{\hbar c} = \pi\alpha \sim 2.3\%$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \begin{array}{l} \text{微細構造定数} \\ \text{fine structure constant} \end{array}$$

グラフェンの光吸収は**微細構造定数のみで決まり**、**波長によらず一定値 (2.3%)** をとる。

3層積層グラフェン：透過率のキャリア密度依存性



波長550 nmにおける
可視光透過率

| | |
|------------------------------|-------|
| Pristine 580 Ω /sq | 90.4% |
| Doped 80 Ω /sq | 90.1% |

Pristine $n = 4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
Doped $n = 6.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

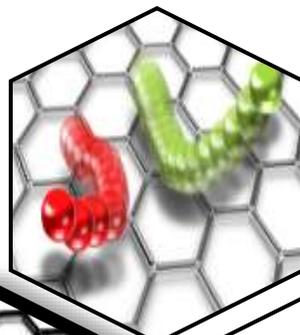
キャリアドーピングによる可視光透過率の変化が無い
キャリア密度（フェルミ準位の位置）と透過率に相関が無い

低抵抗化と透明性維持のトレードオフからフリー

グラフェンを用いた透明アンテナ

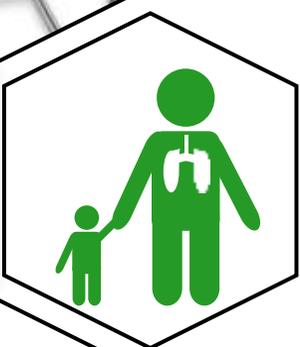
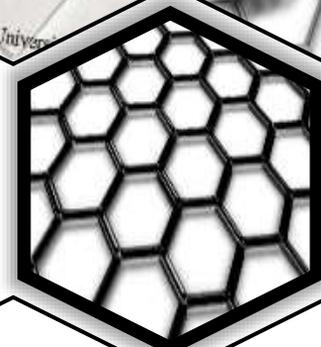
低抵抗化と透明性維持のトレードオフからフリー

高い可視光透過
単層で約97.7 %
RF波長帯で透明



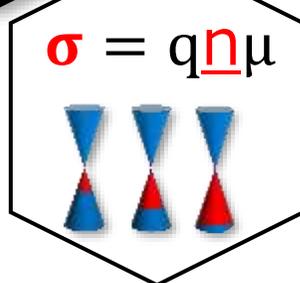
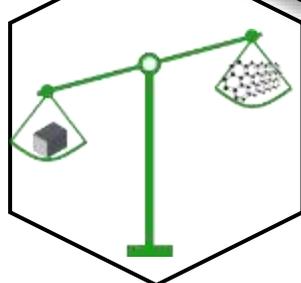
優れた電気伝導特性

化学的安定性
優れた機械的強度
フレキシブル性



炭素原子
のみで構成
メタルフリー

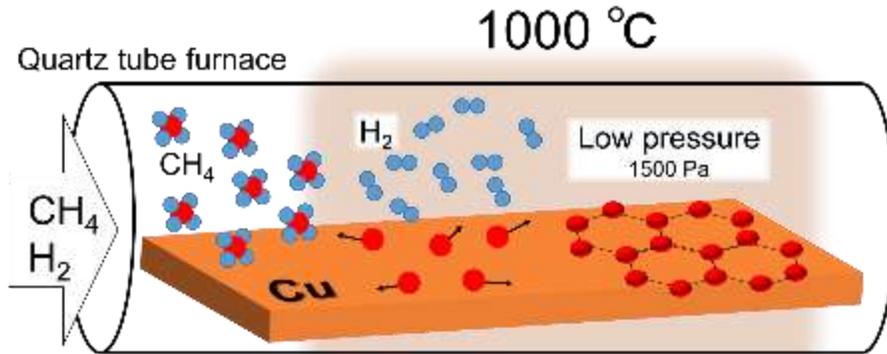
厚み原子1層
超軽量



導電率が変調可能

化学気相成長法：Cu箔上のCVD法

メタンガスと水素を原料とする結晶成長法
Cu箔上に単層グラフェンを成膜

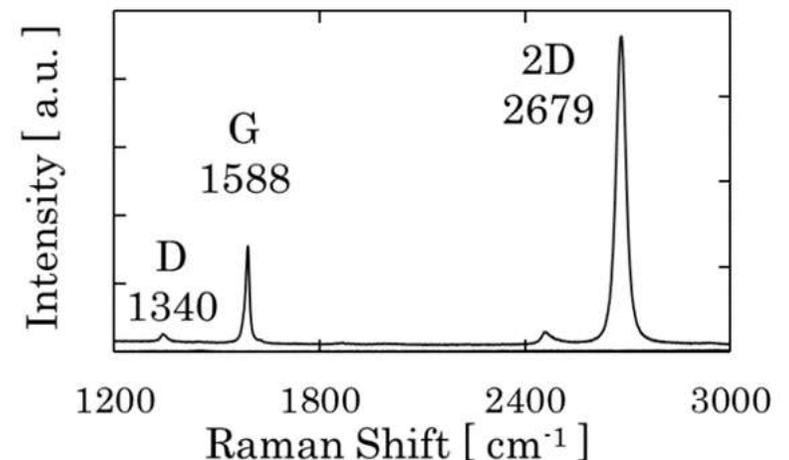


Cu触媒基板：

低炭素固溶度→1層成長後に成長停止
→単層が容易に得られる

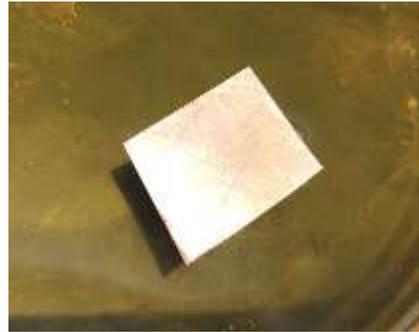
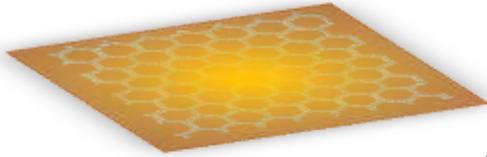
- スケーラブルな製造方法
- 大面積かつ高品質な単層グラフェン
- 転写グラフェン：一様な連続膜
半導体リソグラフィ技術を適用可
- 産業応用に適している

単層CVDグラフェンの
ラマンスペクトル（転写後）



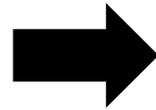
グラフェンの転写

支持材PMMA塗布

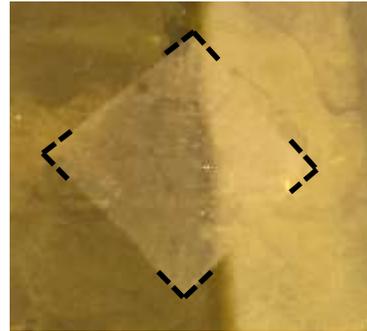
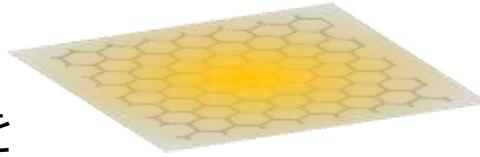


硝酸鉄九水和物水溶液

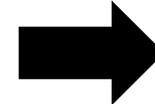
Cu箔を
エッチング



5 h

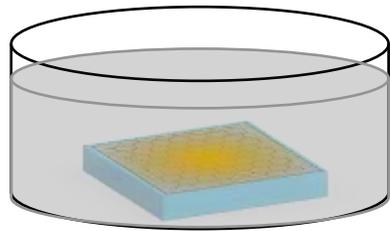
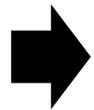
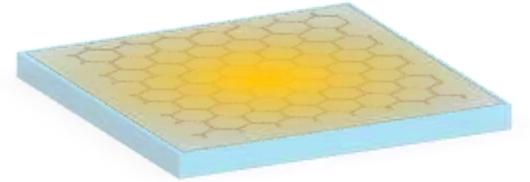


超純水
リンス

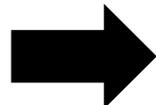


1 h×3

石英ガラス基板の上に転写

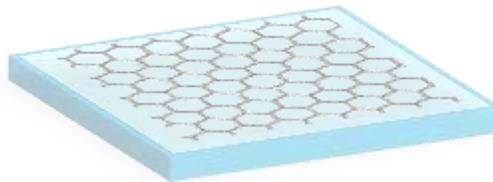


アセトンに浸漬
PMMA除去



12 h

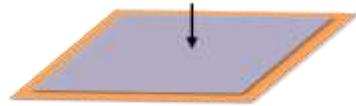
転写完了



Layer by Layer 法による積層転写

層間にPMMA残渣の無い3層グラフェンを作製可能

PMMA/単層グラフェン/Cu



CVD成長 (1層目)
PMMA塗布



Cuエッチング



Cuエッチング (2層)



Cuエッチング (3層)



CVD成長 (2層目)

転写



CVD成長 (3層目)

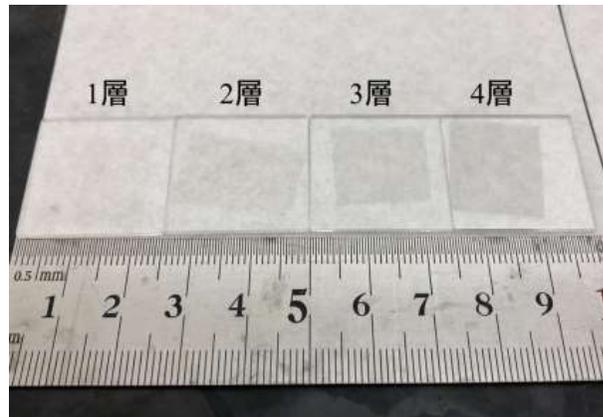
転写

3層グラフェン/石英ガラス



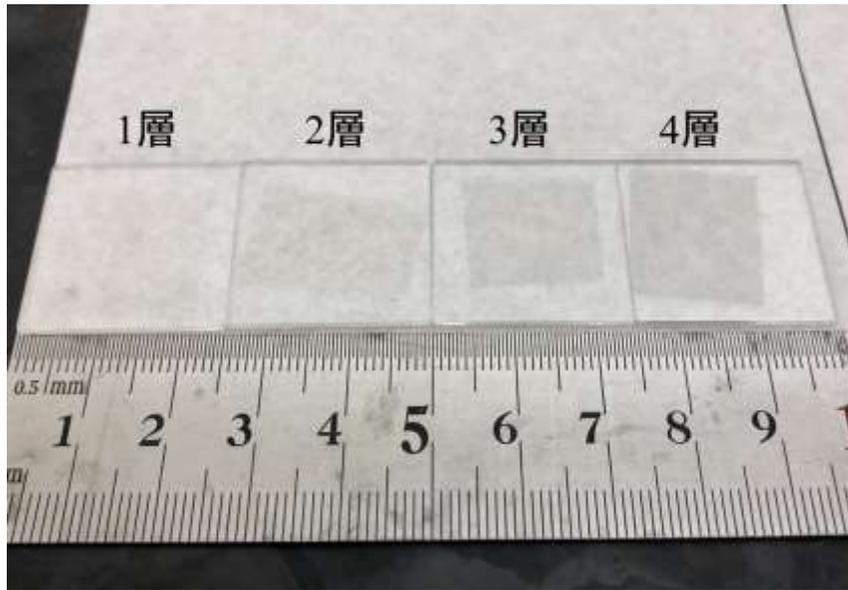
転写

PMMA除去

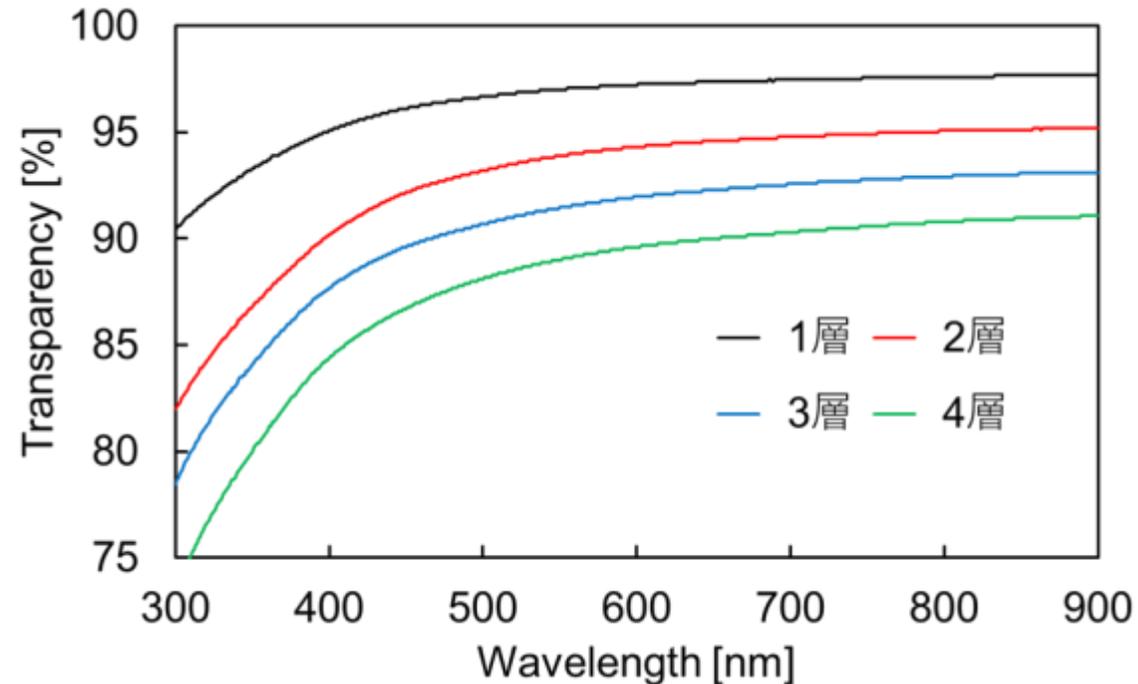


グラフェンの光学的透過率

石英ガラス基板上グラフェン
LBL転写によって積層化



光学的透過率
島津製作所 UV-1900で測定



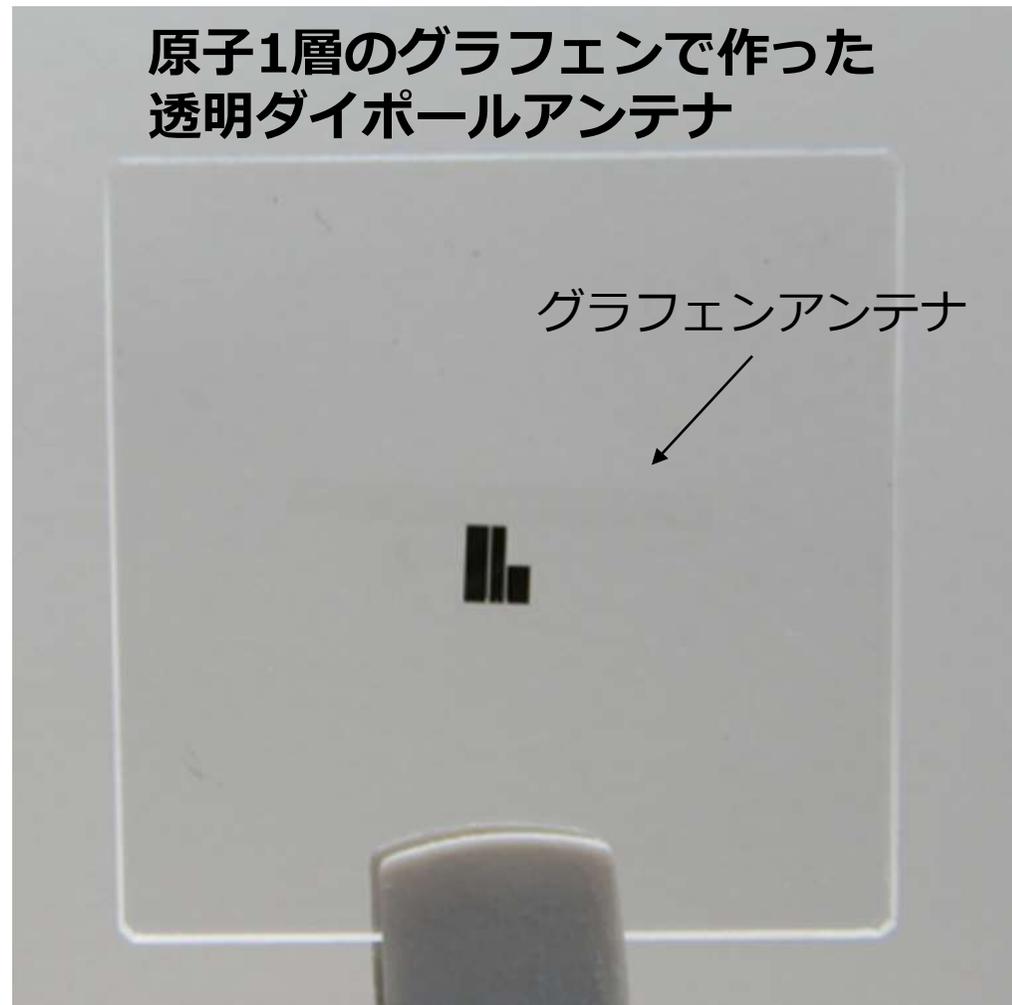
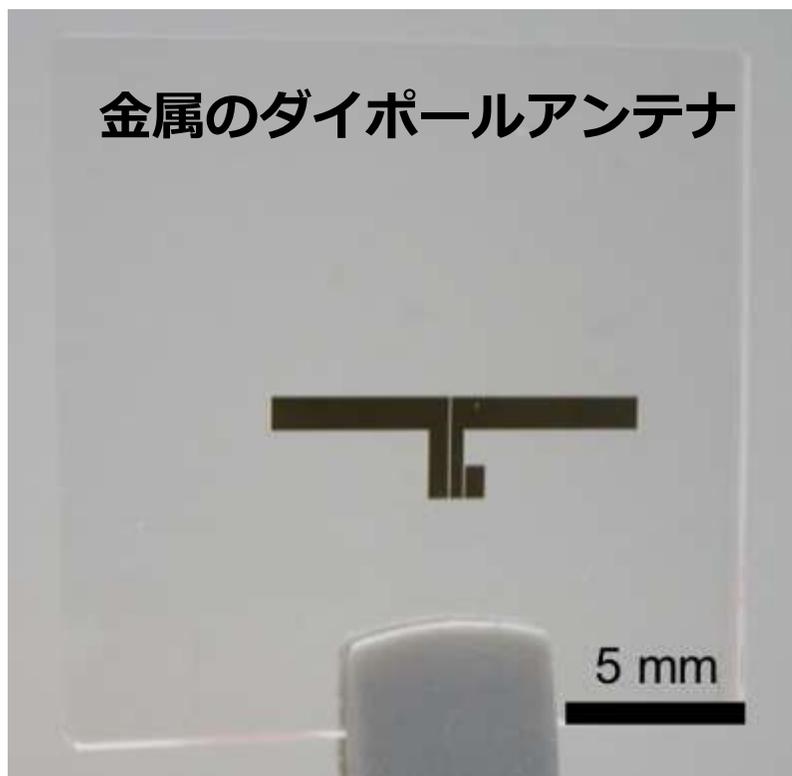
PET、PEN基板など
様々な基板に転写可能

単層の場合ほぼ理論値 ~97%
3層で 約90% (波長 550 nm)

CVDグラフエンを用いた透明アンテナ

単層CVDグラフェン透明アンテナ

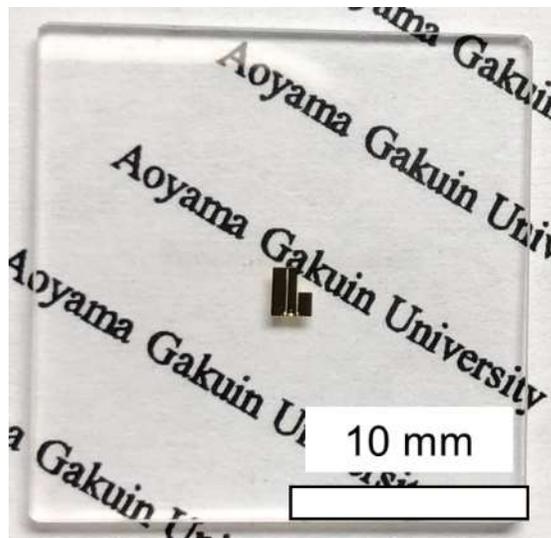
25



世界初の電波放射を実証

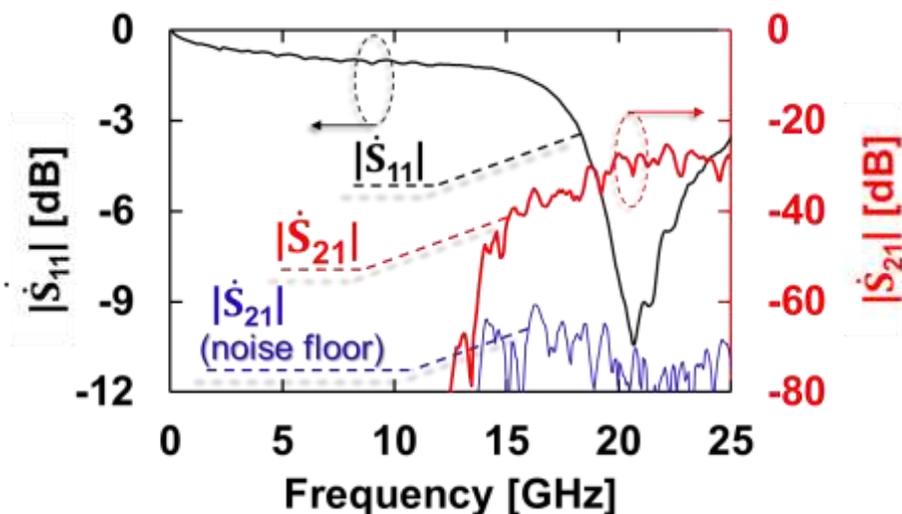
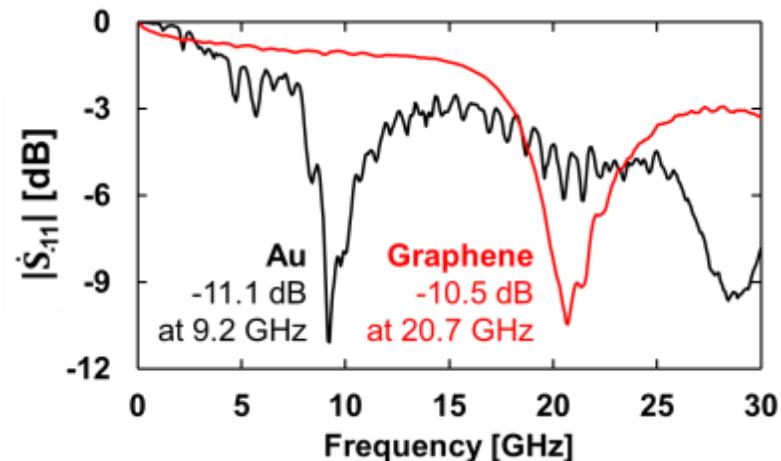
Shohei Kosuga, Ryosuke Suga, Osamu Hashimoto, Shinji Koh,
“Graphene-based optically transparent antenna”, Appl. Phys. Lett. **110**, 233102 (2017)

グラフェンダイポールアンテナの動作実証



20 GHz帯での電波放射を観測

金属アンテナと異なる特性
高いシート抵抗 $R_s \sim 750 \Omega/\text{sq}$



S. Kosuga, et al., Appl. Phys. Lett. **110**, 233102 (2017).

S. Kosuga et al., Microwave. Opt. Technol. Lett. **60**, 2992-2998 (2018).

S. Kosuga et al., 30th Asia-Pacific Microwave Conference, Kyoto, Japan, 7 Nov. (2018)

グラフェンの低抵抗化の指針

1. 積層による低抵抗化 *シート抵抗 $R_S = \rho/t$

* 積層によって光学的透過率は減少する

⇒ 透過率 90%以上の**3層積層**を採用

2. キャリア密度増大による低抵抗化

機能性分子 TFSA を用いた化学ドーピング

* 導電率 $\sigma = en\mu$

n : キャリア密度 μ : キャリア移動度

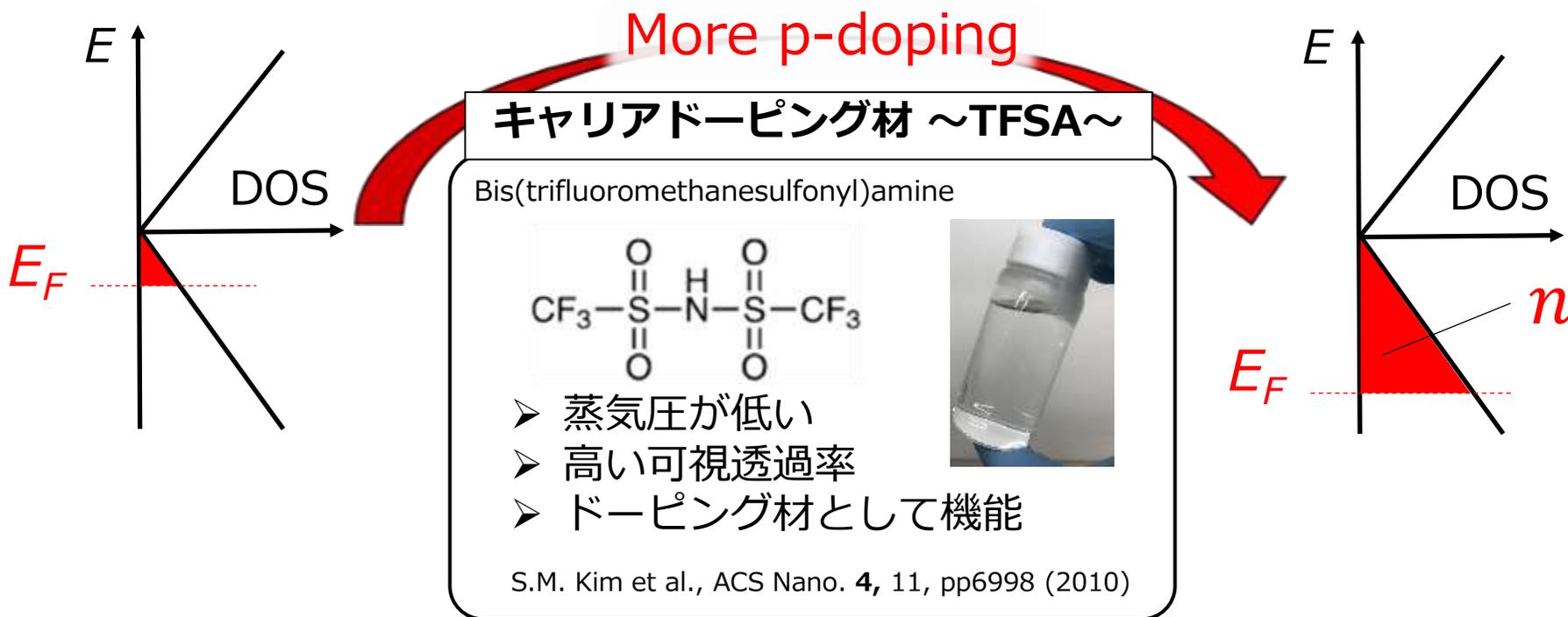
化学ドーピング～

グラフェンの導電率： $\sigma = q n \mu$

q : 電荷素量

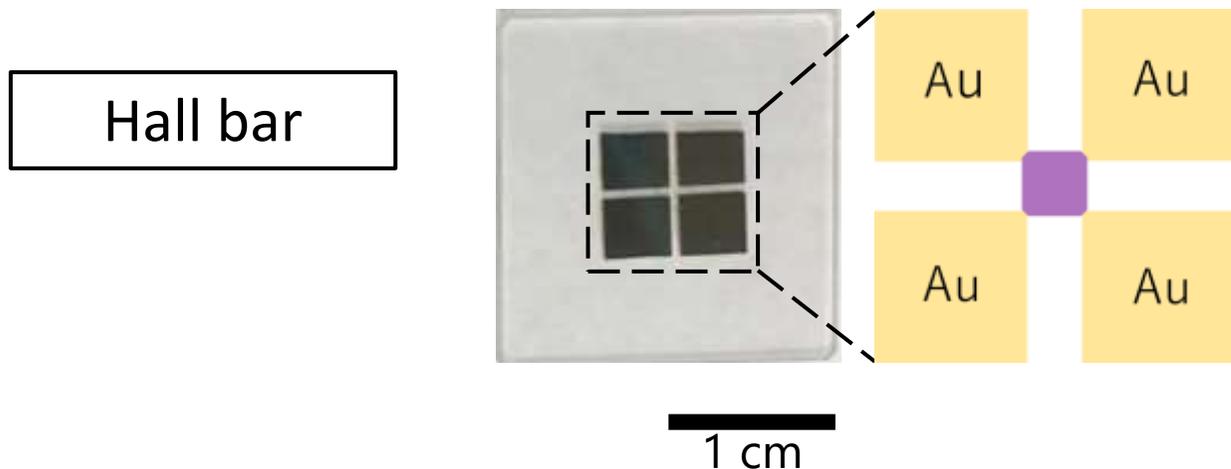
n : キャリア密度

μ : キャリア移動度



TFSA分子がグラフェンから電子を奪いキャリア密度が増大

グラフェンシートの低抵抗化 3層積層と化学ドーピング



チャンネル：単層、3層グラフェン
電極材料：Au

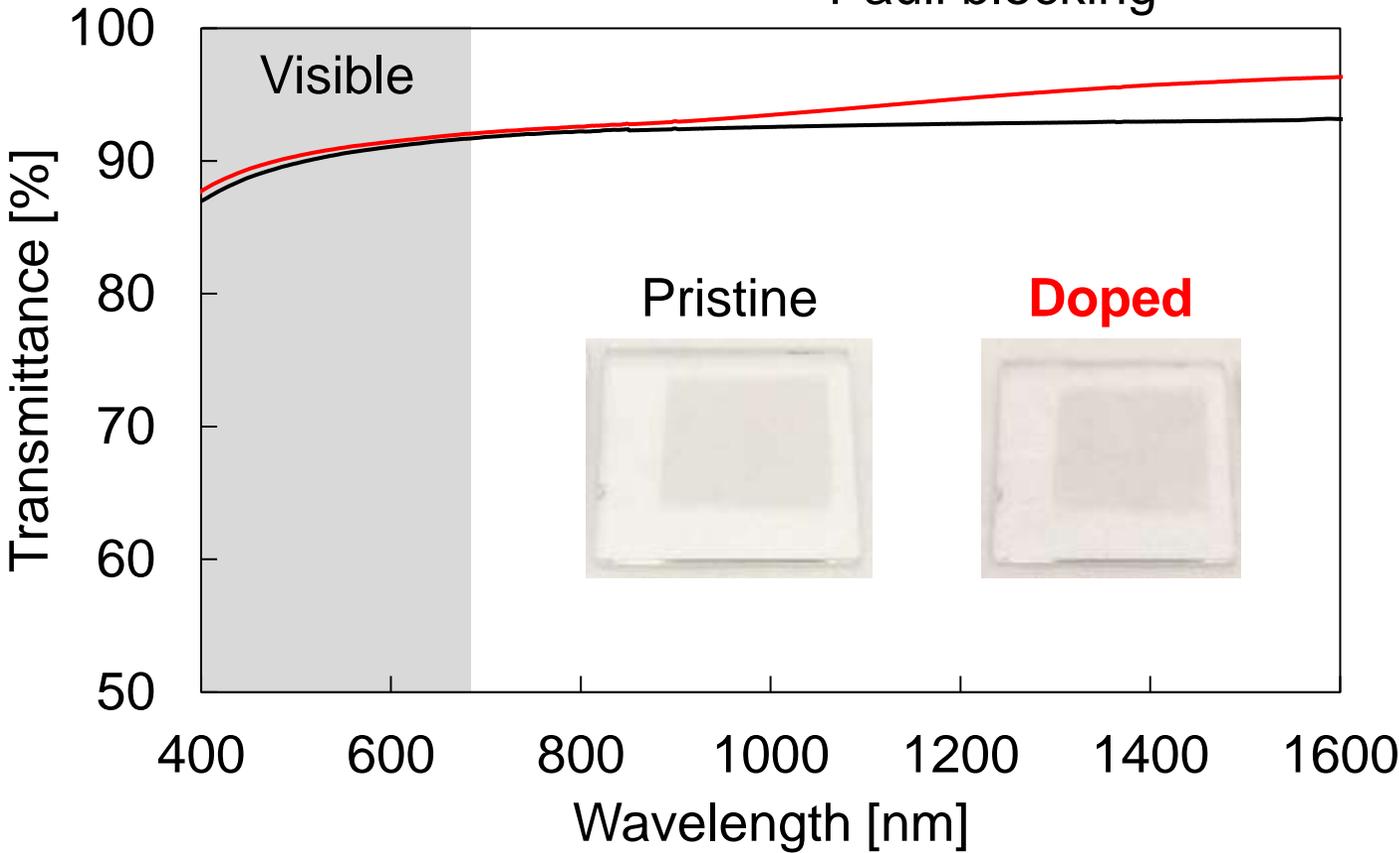
| | Pristine (single) | Pristine (three) | Doped (three) |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| Carrier density [cm^{-2}] | 5.2×10^{12} | 4.5×10^{12} | 6.6×10^{13} |
| Hall coefficient [m^2/C] | +120 | +138 | +9.52 |
| Carrier mobility [cm^2/Vs] | 1780 | 2380 | 1180 |
| Sheet resistance [$\Omega/\text{sq.}$] | 670 | 580 | 80 |

積層+TFSAドーピングによって **80 Ω/sq** を達成

石英ガラス上積層グラフェンの光学的透過率

可視光透過スペクトル
* グラフェン層のみの吸収を測定

← Pauli blocking →

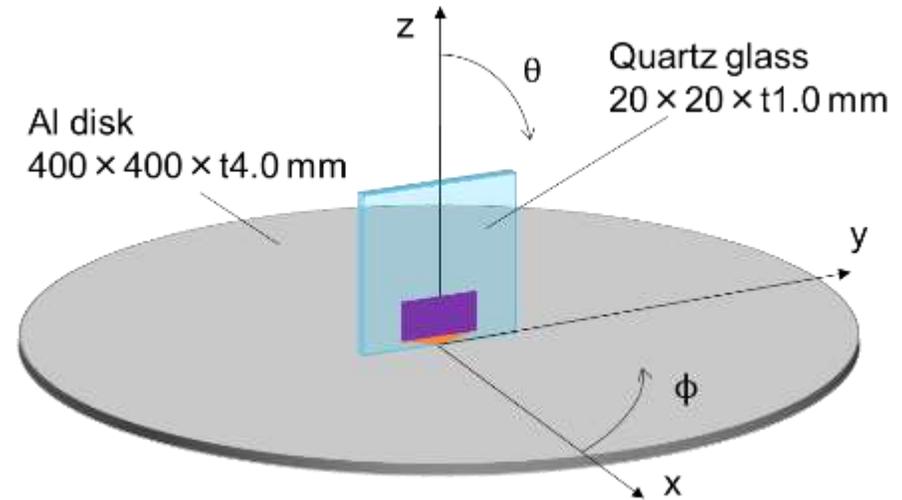
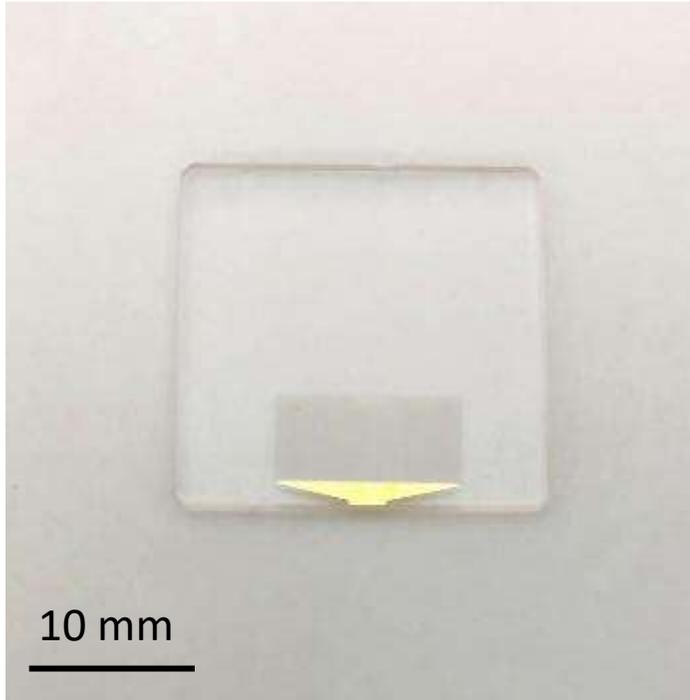


波長550 nmにおける
可視光透過率

| | |
|--------------------------|---------------|
| Pristine (3層) | 90.9 % |
| Doped (3層) | 90.6 % |

**3層積層、ドーピング後も90 %以上の高可視光透過率を維持
低抵抗化において透過率が低下しない**

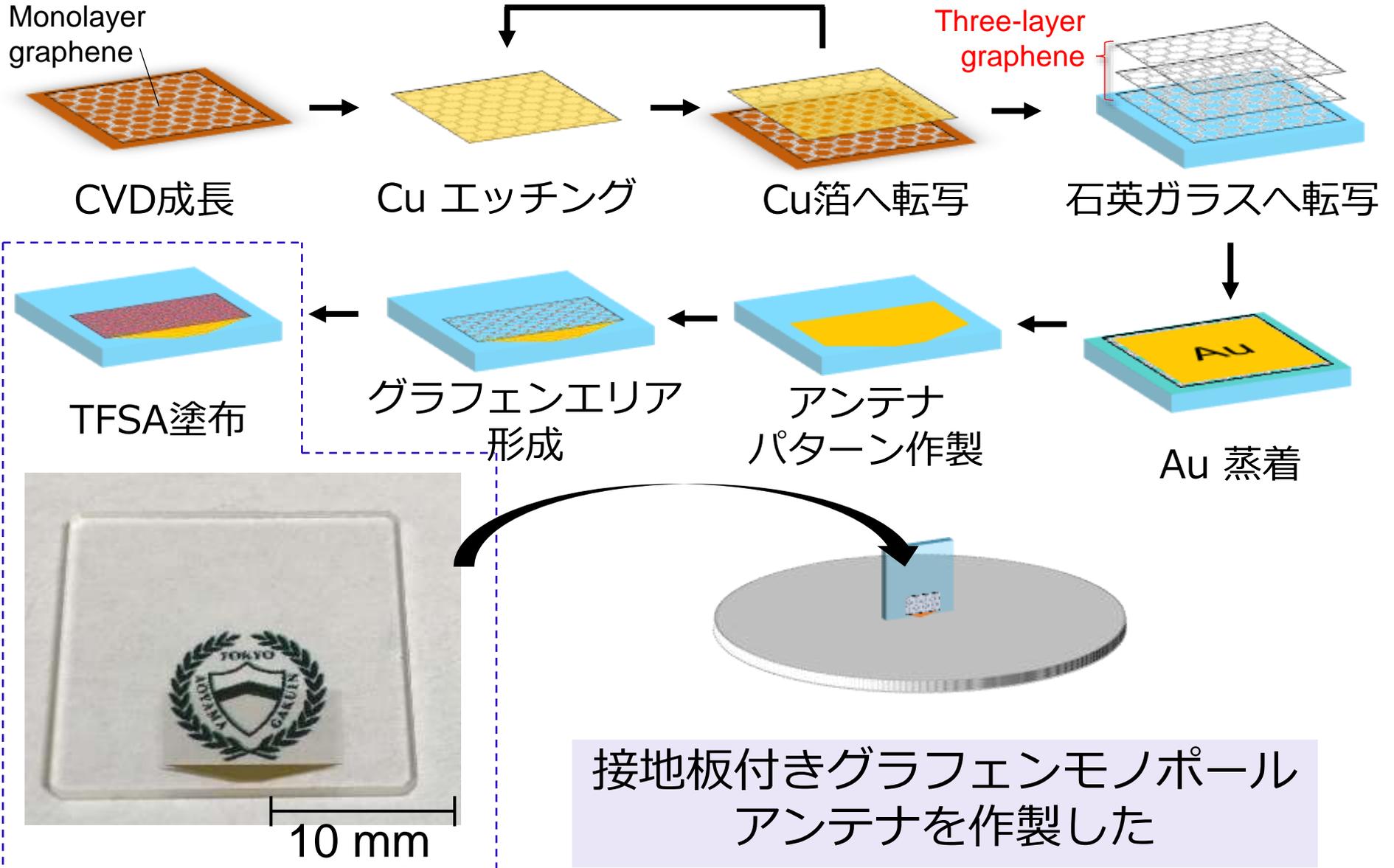
化学ドーピング3層グラフェンを用いた モノポールアンテナの作製と評価



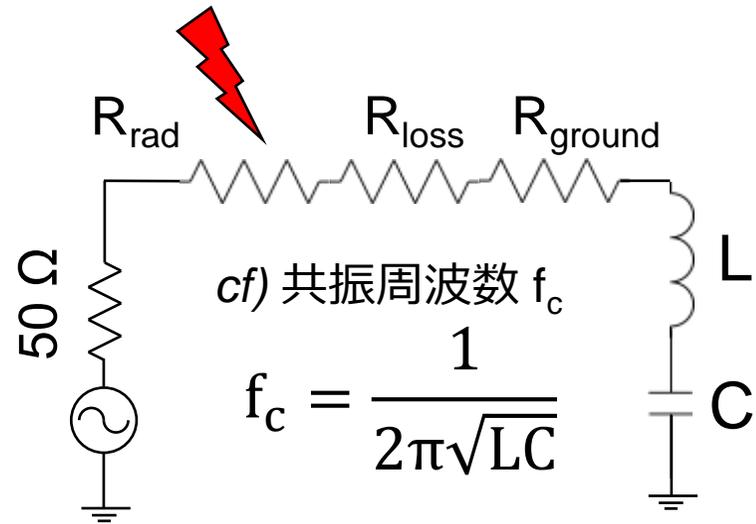
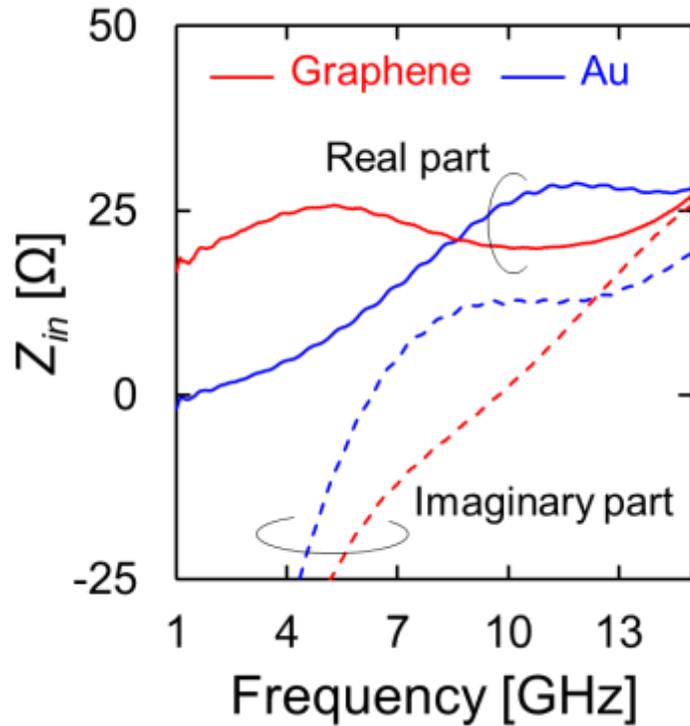
3層積層 + ドーピング
光学的透過率 ~90 %
シート抵抗 80 Ω/\square

Shohei Kosuga, et al. and S. Koh,
"Optically transparent antenna based on
carrier-doped three-layer stacked graphene,"
AIP Advances **11**, 035136 (2021).

グラフェンモノポールアンテナの作製



入力インピーダンス Z_{in}



- R_{rad} : 放射抵抗…電力放射量
- R_{loss} : 損失抵抗…電力損失
- R_{ground} : 接地抵抗…**ゼロとする**
- L : 直列インダクタンス
- C : 直列キャパシタンス

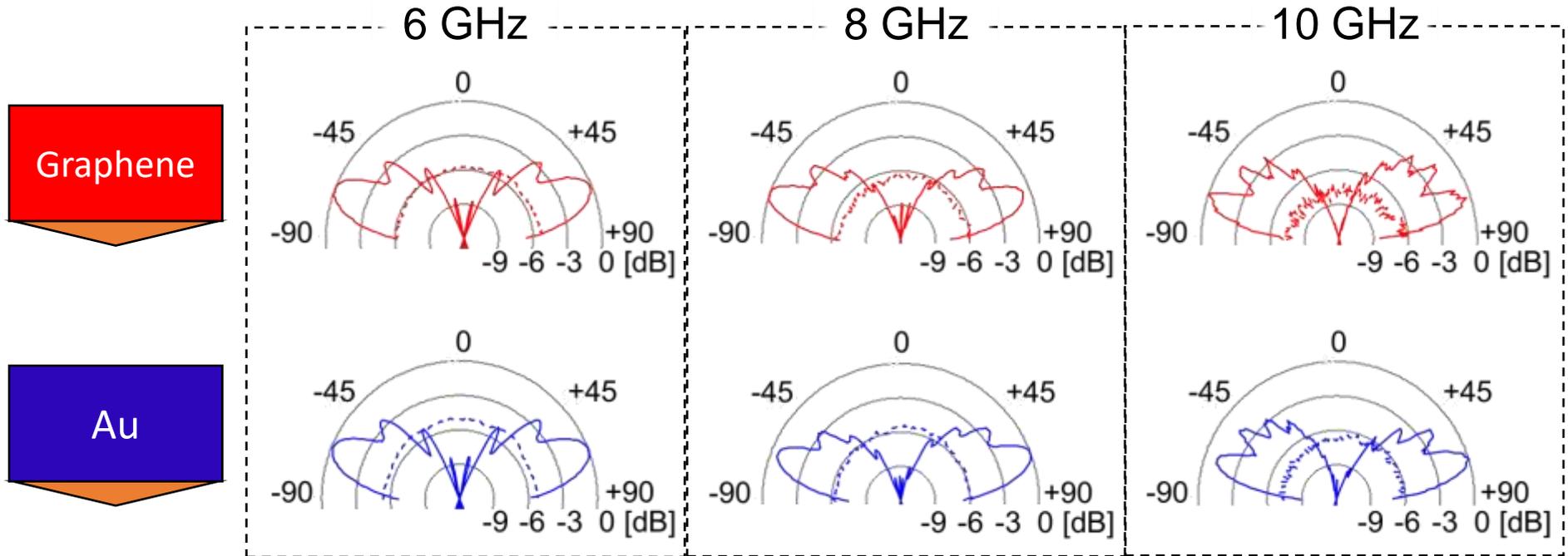
共振周波数

| | Graphene | Au |
|-------------------------|----------|------|
| Frequency [GHz] | 9.8 | 6.3 |
| $\text{Re}(Z_{in})$ [Ω] | 20.2 | 12.0 |

透明グラフェンアンテナの入力インピーダンスを測定し共振周波数を明らかにした

放射パターン：積層ドーパCVDグラフェン透明アンテナ

Solid lines : E-plane
Dashed lines: H-Plane

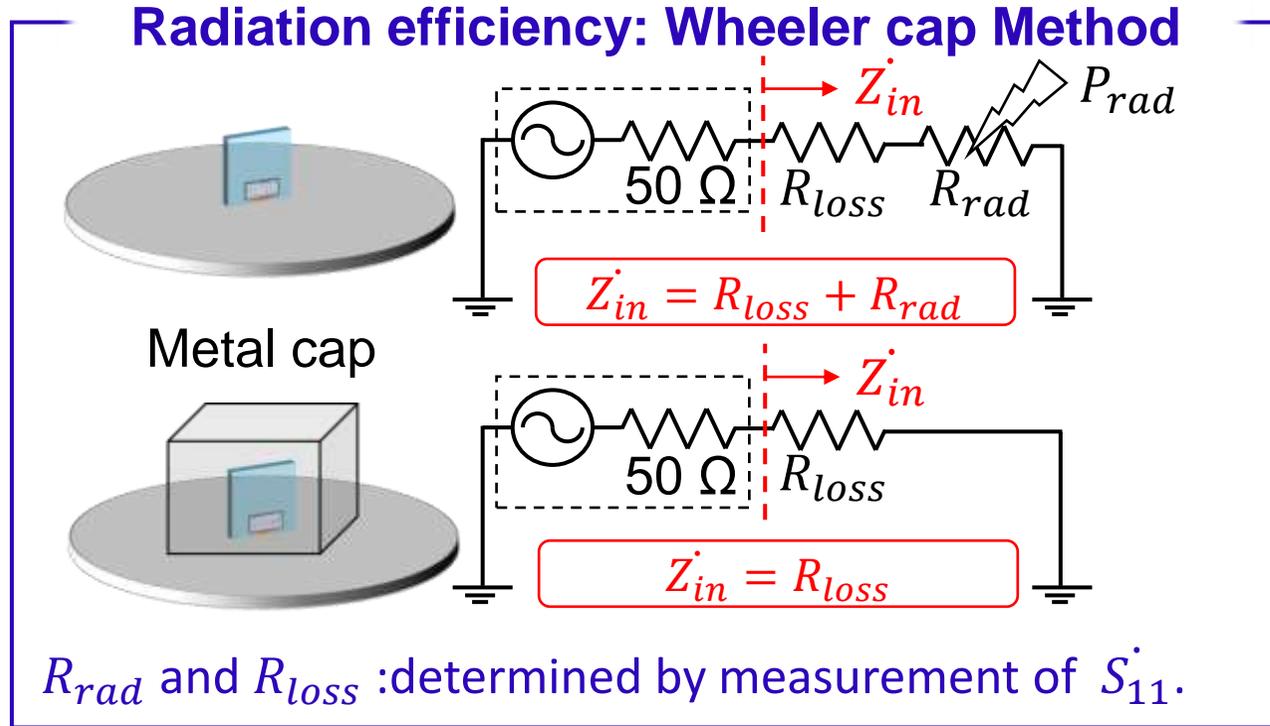


同周波数でのE面ローブ数が同じであるため波源数も同じ

グラフェン膜がアンテナの電極材料として**金属に近い振る舞い**

⇒**アンテナサイズの制御による動作周波数制御が可能**

⇒**5Gなどミリ波帯への応用が可能**



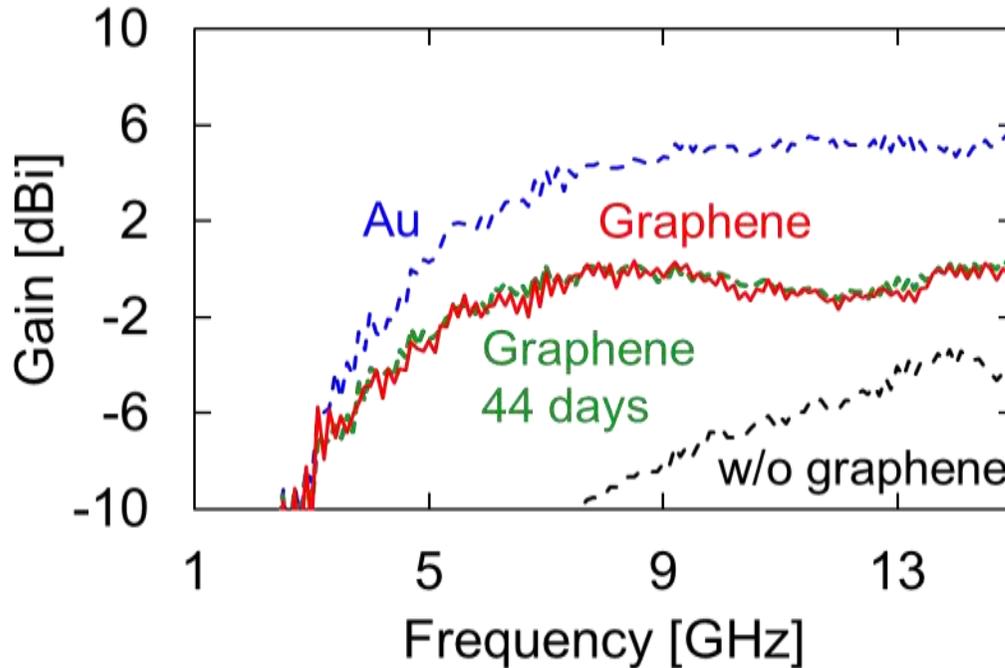
放射効率:

$$\eta = \frac{R_{rad}}{R_{rad} + R_{loss}} \times 100 [\%]$$

| | R_{rad} [Ω] | R_{loss} [Ω] | η [%] |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|-------------|
| Graphene (9.8 GHz) | 10.6 | 9.6 | 52.5 |
| Au (500 nm) (6.3 GHz) | 11.5 | 0.5 | 95.8 |

最大利得の測定結果

最大放射方向における利得を周波数毎に評価



グラフェンアンテナ
の最大利得
0.34 dBi at 8.5 GHz

| Gain 共振周波数 | |
|------------|----------------------|
| Graphene | -0.38 dBi 9.8 GHz |
| Au | 2.76 dBi 6.3 GHz |

- グラフェン膜からのマイクロ波電力の放射を確認
- 金属アンテナとの利得差 **~3 dBi**
- 44日経過後 (緑線) も利得の変化は無し *TFSAドーピングの安定性

CVDグラフェン透明アンテナ：まとめ

1. 単層 CVD グラフェン ダイポールアンテナ

高い可視光透過率 $\sim 97\%$

高いシート抵抗 $\sim 750 \Omega/\text{sq}$



2. 化学ドーピングした3層積層グラフェン モノポールアンテナ

シート抵抗 $80 \Omega/\text{sq}$

可視光透過率 90.6%

放射効率 52.5%



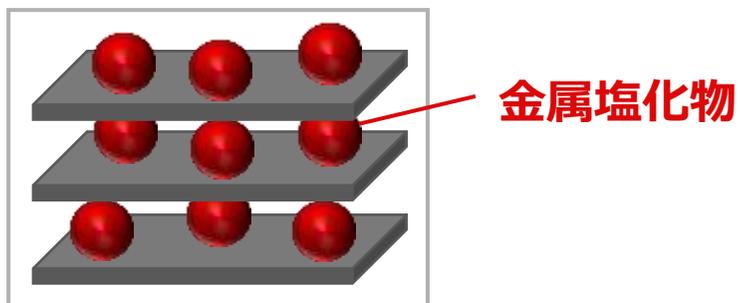
金属的な振る舞い⇒サイズ制御による動作周波数制御が可能
実用化の可能性を示した

今後の展開

インターカレーションによる低抵抗化 $\sigma = qn\mu$

更なる低抵抗化を目指して：

グラフェン層間へFeCl₃をインターカレーション

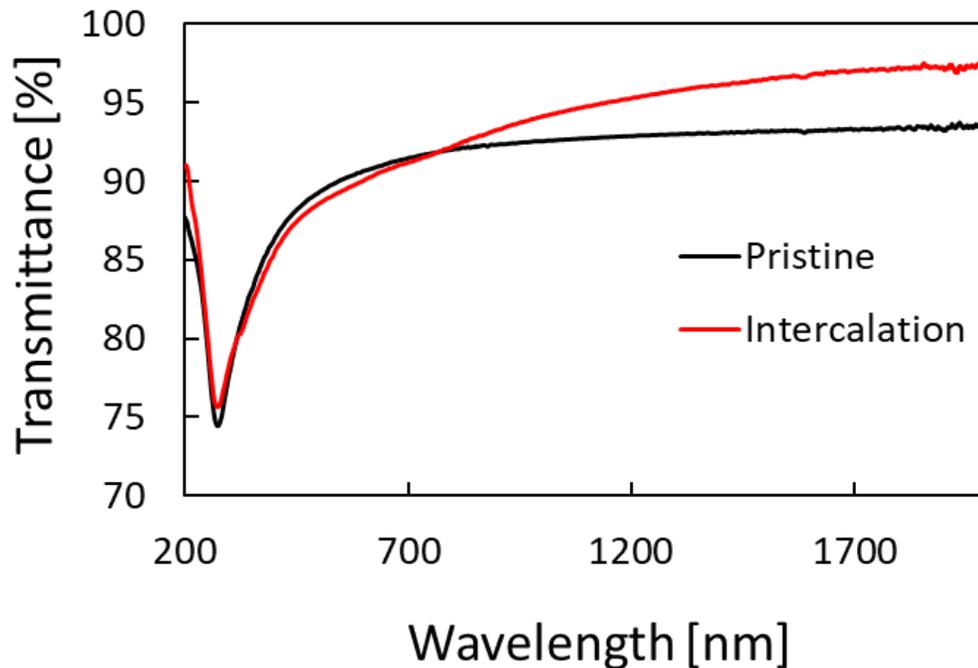
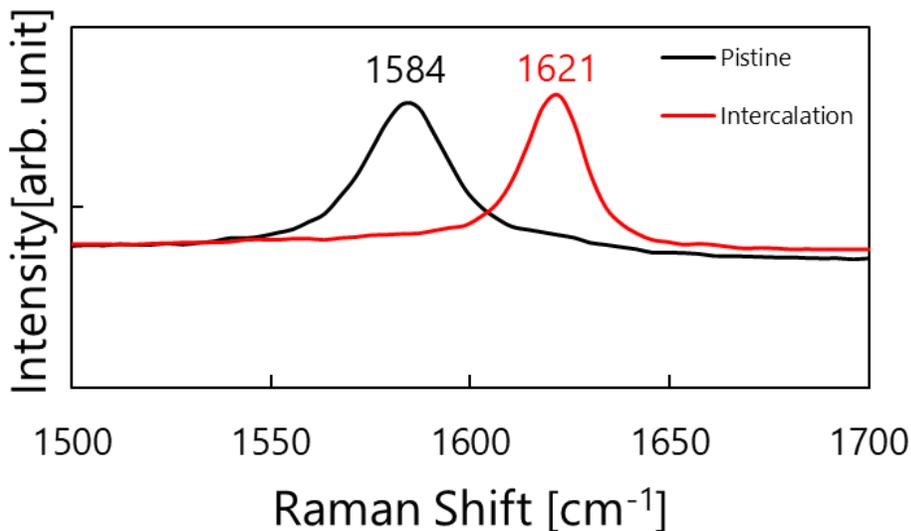


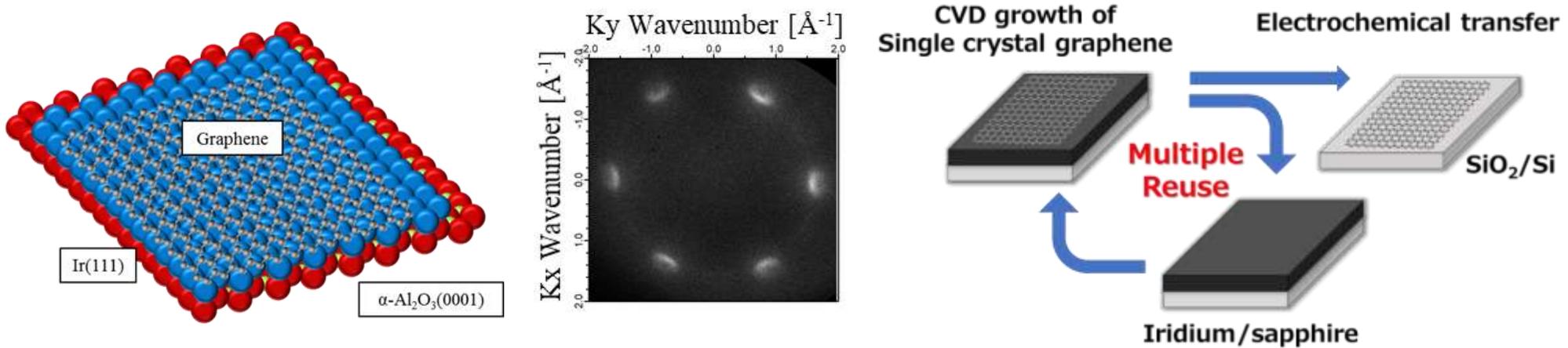
2022年秋季応物学会で発表 (9/21)
LBL法で3層積層転写したグラフェン
FeCl₃のインターカレーション

シート抵抗 **63 Ω /sq**

光学的透過率 **~90 %**

p型ドーピングによる
Gピークのシフト

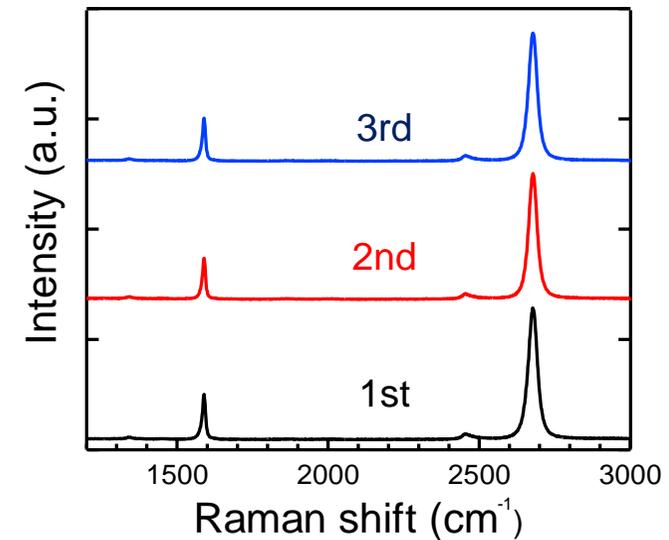




高い単結晶性：光電子分光による評価 (UVSOR)

基板の再利用性：複数回のCVD成長 + 電気化学転写

高いキャリア移動度の活用
積層構造の精密制御による低抵抗化



S. Koh, et al, Appl. Phys. Lett., **109**, 023105 (2016).

A. Sakurai et al, and S. Koh, Jpn. J. Appl. Phys., **59**, SIID01 (2020).

E. Hashimoto et al, Jpn J. Appl. Phys., **61**, SD1015 (2022).

まとめ：グラフェン透明アンテナ

1. 究極に薄く軽い
2. 化学的に安定 対候性
3. 機械的に強くフレキシブル
4. 化学修飾が可能 性質・機能を付与
5. 炭素のみ メタルフリー
6. 低抵抗化と透明化を両立できる



3層積層 + ドーピング $R_s = 80 \Omega/\text{sq}$ $T = 90\%$

アンテナ放射効率 $\sim 50\%$ を達成

実用化に向けて更なるシート抵抗の低減に挑戦します

日本板硝子材料工学助成会からの支援に心から感謝します。
科学研究費補助金 19J14640, 19K05218, 20H02209