



Delft University of Technology

Grafeen

Een zoektocht naar de toepassing

Vollebregt, Sten; Giesbers, Jos; Klootwijk, Johan

Publication date

2018

Document Version

Final published version

Published in

Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde

Citation (APA)

Vollebregt, S., Giesbers, J., & Klootwijk, J. (2018). Grafeen: Een zoektocht naar de toepassing. *Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde*, (September), 16-20.

Important note

To cite this publication, please use the final published version (if applicable). Please check the document version above.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download, forward or distribute the text or part of it, without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license such as Creative Commons.

Takedown policy

Please contact us and provide details if you believe this document breaches copyrights. We will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Green Open Access added to TU Delft Institutional Repository

'You share, we take care!' – Taverne project

<https://www.openaccess.nl/en/you-share-we-take-care>

Grafeen: EEN ZOEKTOCHT NAAR DÉ TOEPASSING

Grafeen bezit, net als andere tweedimensionale materialen, unieke fysische eigenschappen. Het is dus niet verwonderlijk dat de ontdekking ervan tot een ware grafeenrage heeft geleid onder honderden onderzoeksgroepen wereldwijd. De grafeenhype is inmiddels over zijn piek en meer en meer realistische toepassingen worden voorgesteld. In dit artikel laten we zien waar grafeen het moeilijk heeft en waar grafeen momenteel nog wel goede applicatiepotentie heeft op de korte tot middellange termijn (drie tot vijf jaar). We zullen starten met een blik op het fabricageproces van grafeen voor verschillende doeleinden. Vervolgens zullen we een aantal meer en minder succesvolle potentiële grafeentoepassingen de revue laten passeren.

Grafeenschilfers en composieten

Grafeenschilfers (poeder of in een oplossing) worden gebruikt om andere materialen zoals polymeren en composieten te voorzien van een aantal gewichtsprocenten grafeen. Dit kan potentieel zorgen voor sterkere of flexibeler materialen die mogelijk elektrisch en thermisch beter geleidend zijn. Om hiermee een product in handen te hebben moeten echter niet alleen de verbeterde materiaaleigenschappen worden beschouwd, maar ook de toegevoegde monetaire waarde van die eigenschappen. De marketingwaarde van het label 'grafeen' laten we hierbij voor het gemak buiten beschouwing.

Polymeren, bijvoorbeeld, kun je indelen in een waardepiramide (zie figuur 1). Onderaan staan de commoditypolymeren, dit zijn de goedkope veel gebruikte materialen zoals bijvoorbeeld pvc. Door grafeen aan deze categorie toe te voegen maak je ze beter maar ook duurder en schuiven ze omhoog in de waardepiramide. Het verbeterde materiaal concurreert nu met geheel andere (en potentieel betere) materialen. Je komt voor een grafeenpolymeer zo al snel in de top van de piramide terecht, waardoor de businesscase compleet verandert. De komende jaren zal duidelijk worden of grafeencomposieten zich staande houden in de top van de piramide en kunnen af dalen naar de meer commoditymaterialen [1]. Polymeercomposieten zijn overigens niet uniek in deze redenering. Ook andere toepassingsgebieden van grafeenschilfers zoals bijvoorbeeld in inktten volgen eenzelfde marktwerking.

Grafeendepositie op grote oppervlakten

Voor grafeentoeepassingen in de halfgeleiderindustrie is een nauwkeurige controle over de locatie, vorm en dikte van het grafeen cruciaal en voldoen schilfers niet. De afgelopen jaren zijn er twee schaalbare methoden voor grafeengroei ontwikkeld: epitaxiale groei van grafeen op siliciumcarbide wafers en chemische dampdepositie (CVD, *chemical vapour deposition*). De meest reële en breedst toepasbare techniek lijkt momenteel katalytische CVD (zie kader *Groei en transfer van grafeen*). CVD is een redelijk

volwassen techniek, met commercieel beschikbare apparatuur (figuur 2). Grafeendepositie heeft echter nog een lange weg te gaan om te kunnen concurreren met bestaande dunnefilmdepositietechnieken. Bedrijven zoals AIXTRON, maar ook de hier in Nederland gevestigde startup Applied Nanolayers (ANL) zijn goed op weg, maar de kwaliteit en reproduceerbaarheid moeten nog verder worden verbeterd. Denk hierbij aan bedekkingsgraad, uniformiteit, kristaldefecten en ruwheid. Daarnaast lijkt een transfertechniek van een depositie-substraat naar de daadwerkelijke wafer onvermijdelijk voor de bredere toepasbaarheid van grafeen. De eerste stappen om dit te automatiseren zijn recentelijk gestart, maar er moet nog veel werk gedaan worden. Daarbij ligt de geschikste techniek nog niet vast. De meeste transfertechnieken zijn voor de industrie geheel nieuw en zullen zich dus eerst moeten bewijzen op kwaliteit en (re)produceerbaarheid.

Grafeentransistor

Grafeen als materiaal sluit goed aan bij de planaire halfgeleidertechnologie. Mede daardoor werd initieel geclaimd dat grafeen wellicht silicium CMOS-transistors zou kunnen vervangen. De zeer hoge mobiliteit van elektronen in grafeen zouden traditionele processoren vele malen sneller maken. Echter, de afwezigheid van een goed gedefinieerde uitstand door de afwezigheid van een bandkloof maakt een transistorwerking in de praktijk erg lastig. Het structureren van grafeen in nanolinten creëert weliswaar een kleine bandkloof, maar geeft tevens een significant lagere mobiliteit van de elektronen. Zonder een doorbraak is het dan ook onwaarschijnlijk dat grafeen voor deze toepassing gebruikt zal worden. Eén significant betere eigenschap maak een nieuw materiaal dus niet direct concurrerend met gevestigde materialen.

Transparante elektrodes

De implementatie van een nieuw materiaal in een productieproces duurt al snel een decennium en vraagt om hoge investeringen. Daarnaast zullen marginale verbeteringen van een nieuw materiaal in een bestaande technologie



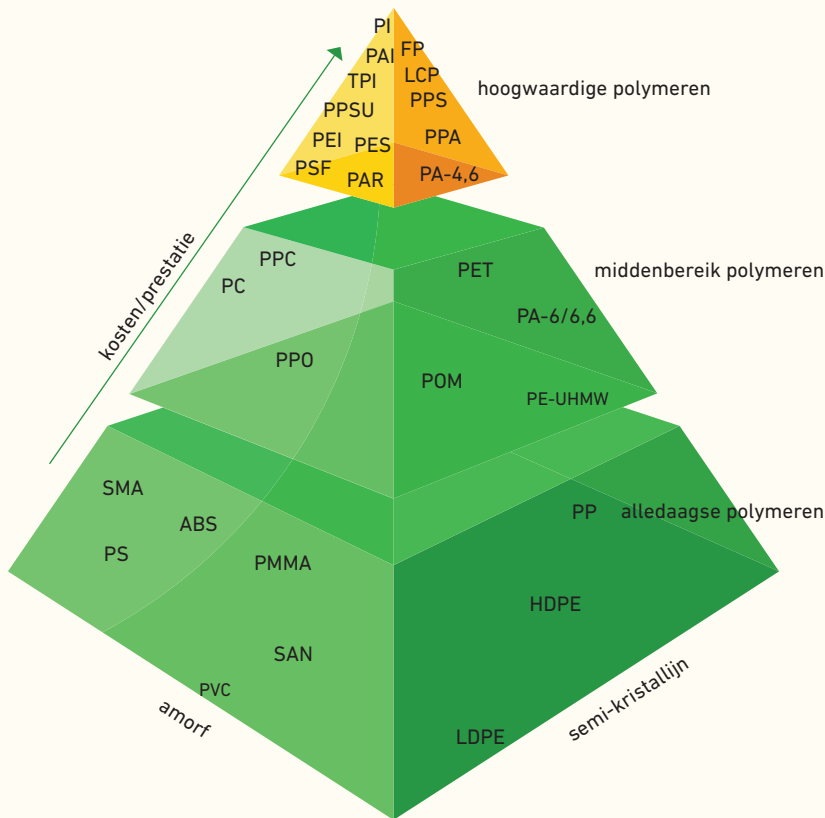
Sten Vollebregt is universitair docent in het Laboratory of Electronic Components, Technology and Materials van de TU Delft.



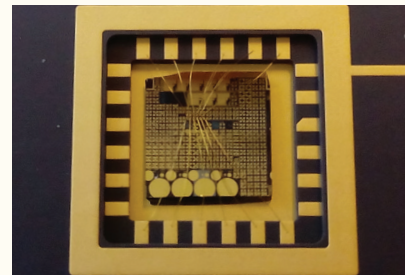
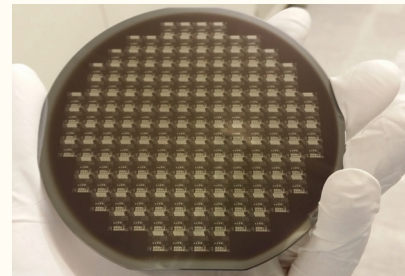
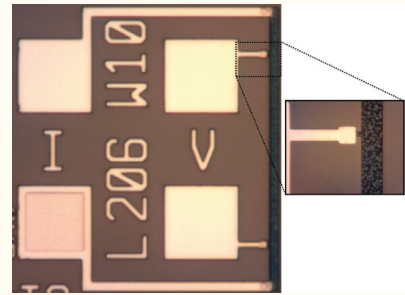
Jos Giesbers is senior development engineer bij Philips Innovation Services MEMS en Micro Devices.



Johan Klootwijk is senior scientist bij Philips Research in de Microsystems en Devices groep



Figuur 1. Waardepiramide voor polymeren [6].



Figuur 3. Boven: grafeengassensor (donkerblauwe strip met breedte van 10 μm) met goudcontacten. Midden: wafer met een diameter van 100 mm met 148 grafeengassensorchips. Onder: afgemonsterde gassensors.



Figuur 2. Commerciële apparatuur voor het groeien van grafeen door middel van chemische dampdepositie. Inzet: wafer met een diameter van 300 mm met grafeen gedeponeerd op een koperen katalysator.

snel tenietgedaan worden door verbeteringen in de huidige techniek. Het materiaal moet daarom grote voordelen (factor tien) hebben ten opzichte van reeds gangbare technologieën om het de hoge investeringskosten waard te laten zijn.

Op grafeen gebaseerde transparante touchscreens zijn een goed voorbeeld van wat kan gebeuren als de verbetering marginaal is. De transparante elektroden worden momenteel gemaakt van indiumtinoxide (ITO). Op papier zou grafeen met zijn hoge mobiliteiten, transparantie en sterkte de ideale vervanger zijn van het broze en schaarse ITO. Kijk je echter naar de huidige kwaliteit van grafeen dan ontloopt het ITO niet meer zo veel en wordt het kostenplaatje steeds doorslaggevend. Grote technologiebedrijven zoals Samsung hebben de afgelopen jaren aanzienlijke bedragen geïnvesteerd in de ontwikkeling van productiemethoden en de optimalisatie van transparante grafeen-elektroden. Voor de toepassing van grafeen in touchscreens is er echter (voorlopig) geen doorslaggevende businesscase. Additionele functionaliteiten zijn daarbij overwogen, zoals flexibiliteit, die niet doorslaggevend beter is, en de toepassing als barrièrelaag voor vocht, waar met de huidige kwaliteit grafeen significant slechter is dan bestaande barrièrelagen [2].

Sensoren

Op de vervangingsmarkt heeft grafeen het dus zwaar. Om toch succesvol te kunnen zijn zal grafeen een revolutionaire doorbraak moeten maken op een gebied waar andere materialen niet meer verder kunnen. Bijvoorbeeld door additionele functionaliteiten te bieden. Kosten zullen hier echter altijd een belangrijke rol blijven spelen.

Op het gebied van sensortoepassingen lijkt de toekomst van grafeen er beter uit te zien. Met name op niche- of onbegane markten. Als eerste voorbeeld nemen we optische of elektro-optische detectoren [3]. Grafeen bestaat voornamelijk uit oppervlak. Veranderingen aan dat

oppervlak zullen dan ook direct effect hebben op het grafeen. Met name variaties in elektrische lading kunnen een groot effect hebben op bijvoorbeeld de geleiding van het grafeen. Gebruik je nu grafeen in combinatie met een ander materiaal dat lading genereert als gevolg van een externe variatie dan kun je een zeer gevoelige sensor maken.

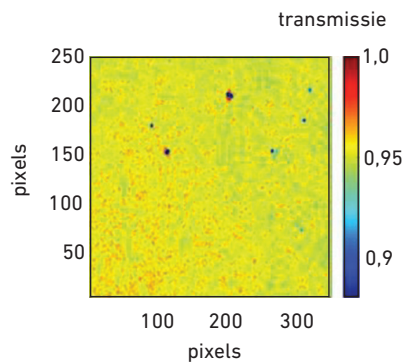
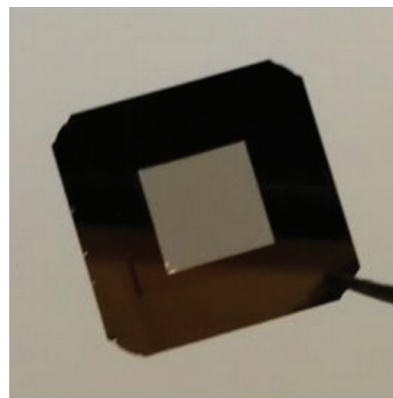
Dit generieke concept ligt in verschillende toepassingen dicht bij een echte applicatie. Zeker op het gebied van optische sensoren laten instituten zoals ICFO, AMO en startupbedrijven als Emberion duidelijk de potentie van grafeen zien. Alhoewel het succes hiervan nog bewezen moet worden zijn de vooruitzichten goed. De sensoren (bijvoorbeeld diepinfrarood-detectoren en bolometers) werken in een bereik waar alternatieven schaars en duur zijn. Bovendien voegen ze een extra voordeel toe zoals detectiesnelheid, een groter optisch bereik of functioneren bij kamertemperatuur. Alhoewel de initiële markten voor deze sensoren nog nichemarkten zijn, kan succes leiden tot grote markten als infraroodcamera's voor de automobiel- of mobielelefonie-industrie.

Ook als gassensor heeft grafeen potentie door zijn gevoeligheid voor oppervlakteveranderingen. Een lage concentratie geabsorbeerde moleculen kan al een meetbare verandering in geleidbaarheid veroorzaken op kamertemperatuur. Dit in tegenstelling tot traditionele metaaloxidesensoren die vaak op veel hogere temperaturen werken. Reproduceerbare detectie, op conceptniveau, van parts per billion-niveau (ppb) NO_2 is aangetoond (figuur 3) [4]. Maar voor toepassing op grote schaal moet er nog veel gebeuren.

Andere potentiële sensorapplicaties van grafeen zijn bijvoorbeeld magnetische sensoren gebaseerd op het Halleffect, onder meer recentelijk gepresenteerd door Bosch in samenwerking met het Max Planck Instituut. De hoge mobiliteit van grafeen resulteert in een veel hogere gevoeligheid en een lager verbruik ($1/\text{mobiliteit}$) dan conventionele sensoren. Dit kan

EIGENSCHAPPEN GRAFEEN

- Elektronenmobiliteit: $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
- Bandkloof: 0 eV (semimetaal)
- Thermische geleiding: $1500\text{-}2500 \text{ W/mK}$
- Optische transmissie: 2,3% per atoomlaag bij licht met een golflengte van 550 nm
- Elasticiteitsmodulus: 1 TPa
- Treksterkte: 130 GPa
- Specifiek oppervlak: $2630 \text{ m}^2/\text{g}$
- Laagdikte: één atoom



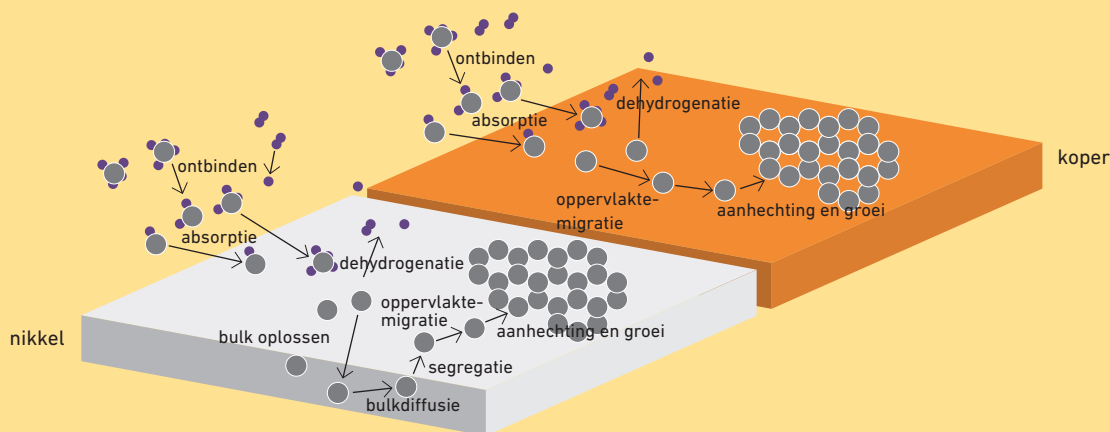
Figuur 4. Boven: een multilaagsgrafeen-membraan dat 8 nm dik is met afmetingen 11 mm bij 11 mm. Onder: euv-transmissiebeeld bij licht met een golflengte van 13,5 nm met 95% transmissie [5] (de spots zijn deeltjes).

GROEI EN TRANSFER VAN GRAFEEN

Bij grafeengroei wordt een metalen katalysator bij een hoge temperatuur (900-1100 °C) blootgesteld aan methaan dat typisch in argon en waterstof verdund is. Met behulp van de katalysator worden de waterstofatomen van het methaan verwijderd waardoor koolstofatomen overblijven die óf in de katalysator binnendringen (figuur 5 links) óf zich over het oppervlak verplaatsen (figuur 5 rechts). Het eerste gebeurt bij metalen zoals nikkel, het tweede bij onder andere koper. Bij koper lijdt dit onder de juiste omstandigheden tot een enkele laag van grafeen. Bij nikkel geeft dit overwegend meerdere grafeenlagen wanneer tijdens het koelen de koolstof uit de katalysator wordt gedruwd door de afnemende

oplosbaarheid van koolstof in het metaal. In beide gevallen is het grafeen niet één enkel kristal, maar een polykristallijn materiaal met vergelijkbare eigenschappen als kristallijn grafeen.

Na de groei kan het grafeen met behulp van een tijdelijke (polymeer)laag van het groeisubstraat verwijderd worden. Daarna wordt het geheel op een nieuwe wafer aangebracht en wordt het polymeer verwijderd. Vanuit industrialisatie-oogpunt staat dit proces nog in de kinderschoenen, met nog veel problemen wat betreft rimpels, scheuren, contaminatie en adhesie. Daarnaast wordt ook gekeken naar methodes waarmee een transfer volledig omzeild kan worden.



Figuur 5. Chemische dampdepositie van grafeen via bulksegregatie op nikkel en via oppervlaktereacties op koper [7].

potentieel zeer interessant zijn voor de mobiele telefonie markt. Daarnaast wordt er onder andere gekeken naar druksensoren, microfoons en biosensoren.

Pellicles

Buiten sensoren zijn er nog meer niche-applicaties waarin de unieke eigenschappen van grafeen wellicht voor een doorbraak kunnen zorgen. Een mooi voorbeeld hiervan zijn de zogenaamde pellicles die nodig zijn in euv (extrem uv, 13 nm golflengte) lithografie [5]. Een pellicle is een transparant vlies dat ervoor zorgt dat ongewenste stofdeeltjes niet op het fotomasker van een scanner terecht kunnen komen. Doen ze dat wel dan zouden deze deeltjes geprojecteerd worden in de fotogevoelige laklaag en uiteindelijk defecten in elke gefabriceerde chip veroorzaken. Voor deze

toepassing is een dun supersterk vlies nodig dat zo transparant mogelijk is voor de euv-golflengtes en tegelijkertijd intact blijft onder extreme omstandigheden. Grafeen lijkt te kunnen voldoen aan deze eisen (figuur 4).

Samenvatting

Samenvattend lijkt fabricage van grafeen op industriële schaal mogelijk, maar vergt het nog veel onderzoek en ontwikkeling om het volwassen te maken. Vele applicaties waarbij initieel geclaimd werd dat grafeen voor een revolutie zou zorgen zijn uitgebleven, vaak omdat in werkelijkheid het voordeel van grafeen te klein is ten opzichte van de impact op het productieproces. Momenteel is er in de meer nichetoepassingen nog voldoende potentie voor grafeen om zijn belofte waar te maken. Deze beperken zich niet alleen tot de bovengenoemde

toepassingen, maar denk bijvoorbeeld ook aan batterijen, filtratiemembranen en andere composieten.

REFERENTIES

- 1 M. Bhattacharya, Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers; *Materials* 9, 262 (2016).
- 2 A.J.M. Giesbers et al., Defects, a challenge for graphene in flexible electronics; *Solid State Communications* 229, 49-52 (2016).
- 3 F. H. L. Koppens et al., Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems, *Nature Nanotechnology* 9, 780-793 (2014).
- 4 F. Ricciardella et al., Effects of graphene defects on gas sensing properties towards NO₂ detection; *Nanoscale* 9, 6085-6093 (2017).
- 5 P. J. van Zwol et al., Pellicle films supporting the ramp to HVM with EUV, *Proceedings Volume 10451, Photomask Technology*; 104510O (2017). M. Nasalevich et al., Researching new EUV pellicle films for source powers beyond 250 watts, *Proceedings Volume 10032, 32nd European Mask and Lithography Conference*; 100320L (2016).
- 6 M. Rezakazemi et al., *Progress in Energy and Combustion Science* 66, 1-41 (2018).
- 7 C.-M. Seah et al., Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals, *Carbon* 70, 1-21 (2014).