

令和 4 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書
二次元機能性原子薄膜を用いた
革新的赤外線センサの研究

令和 5 年 5 月
富士通株式会社

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、富士通株式会社が実施した令和4年度「二次元機能性原子薄膜を用いた革新的赤外線センサの研究」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本委託業務では、室温動作・広帯域・高感度な赤外線センサを実現するための要素技術の確立を目指す。大きな方針としては、従来冷却が必要な量子型赤外線センサにおいてのみ実現されていた高い検出感度を、室温で実現することを目標とする。このような画期的な目標を達成するためには、新しい検出原理に基づくセンサが必要となる。

そこで我々は、グラフェンに代表される二次元機能性原子薄膜に注目した。炭素原子が蜂の巣状に結合した二次元材料であるグラフェンは、電子が散乱を受けにくく、バリスティック長（平均自由行程）が長いことや、バンドギャップがなく様々な波長の光を吸収できること等の、非常にユニークな特徴を持つ。本研究ではこのグラフェンを、赤外線吸収材料として採用する。グラフェンによる赤外線センシングは最近になり、特に短波長赤外線やテラヘルツ光領域での報告が増え始めているが、室温動作や広帯域という利点を有する一方で、感度については十分な性能を示していない。また、常温の対象からの放射量が多い、長波長赤外線に関する検知性能の報告も少ない。

どのような波長の光も吸収できる広帯域性はグラフェンの長所だが、赤外線センサとして応用先を広げる意味では、波長の選択性を付与することも重要な研究要素となる。本研究では、グラフェン赤外線センサに波長選択性を与えるため、別の二次元材料である遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC, Transition metal dichalcogenide)の活用を目指す。TMDCは遷移金属原子がカルコゲン原子に挟まれた形の構造を持ち、原子の種類や対称性によって電子状態が大きく変調されることや、格子整合度に左右されない積層（ファンデルワールスエピタキシ）が可能なことなど、材料設計の観点で非常に大きい自由度を持つ。本研究では異種のTMDCを積層して超格子を作製し、それを波長選択フィルタに活用するという、世界初の画期的な試みを行う。このような二次元材料によるフィルタは、グラフェンとの親和性が極めて高い。

このように本研究では、1-10 μm の短波長～長波長赤外線を対象とし、従来のグラフェン赤外線センサに比べて感度を10,000倍以上高め、現在量子型赤外線センサでのみ達成されている高速かつ高感度な撮像動作を室温で実現することを試みる。

本研究で開発する赤外線センサの、単素子としての最終的な目標性能は以下のとおりである。

- 動作温度： 室温(300 K)
- 感度（比検出能 D^* ）： 10^{10} - 10^{11} $\text{cmHz}^{1/2} / \text{W}$
- 対象波長域： 1-10 μm

- 時間応答： 10ns 以下

単一赤外線センサの性能向上に加えて、最終的には室温で動作する読み出し回路付き赤外線センサアレイの試作を行う。その際の検知性能 (NETD, Noise equivalent temperature difference) としては、現在の量子型センサの性能に匹敵する以下の値を目標とする。

- 検知性能 (NETD) : 0.05K 以下
- 画素数・画素ピッチ： 100 画素 (1次元アレイ)、50 μm

さらに、将来的な実用化を視野に入れると、大面積でセンシング材料 (ランダム積層多層グラフェン) を形成できることも重要となる。そのため、一般的な赤外線センサ材料のウェハーサイズ (直径4インチ) を上回る面積である、以下の値を最終目標とする。

- センシング材料形成面積： A5 サイズ (210mm \times 148mm) 以上

上記目標は非常にチャレンジングであり、実現できれば、まさに光波センシングの世界を変え得るものである。一方、本研究では、上記数値目標を追い求めるだけでなく、第一原理計算などを活用し、グラフェンによる赤外線センシングの背景にある「物理」をしっかり理解し、将来的な赤外線センシング研究の方向性を示すことを目標とする。

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

本研究において高い最終目標を実現するため、グラフェンの特異な物性に加えて、従来の赤外線センサでは使われていない光熱電効果を利用した、革新的赤外線センサの開発に取り組む。光熱電効果は、グラフェンのテラヘルツ光検知等で提唱された原理である [Nature Nano 9, 814 (2014)]。電子のバンド間遷移を利用するという意味では量子的だが、室温動作・広波長域・高速検知可能という点で、従来の量子型センサとは大きく異なる。後述する要素課題に関係するため、その原理を簡単に述べる。

光によってバンド間遷移したグラフェン中の電子は、電子間相互作用により電子温度を上昇させる。それらの電子は拡散により電極に到達するが、電極部分の電子は温度が低いため、電子のフラックスに差が生まれ、熱起電力を生じる。ここで、グラフェンの両端に設置された二つの電極が同じ材料の場合は、起電力が相殺されることになるが、種類が異なる場合には、電極のゼーベック係数の違いに依存した起電力が生じる。ただ

し、観測されている起電力の生成要因は、通常の光電変換効果の寄与もあると言われており、その効果の大きさも考慮に入れる必要がある。光熱電効果の利用は有望であるものの、上述のテラヘルツ光検知においてもまだ感度が不十分であること、一般的な熱赤外領域の応答、特に波長 10 μm 付近の応答が未知であること等、赤外線センサとしての実用化に向けて解明しなければいけない課題が多く残されている。

このようなグラフェンを利用した革新的赤外線センサにおいて、上述の最終目標を達成するために克服すべき課題は、以下のとおりである。

(1) グラフェンセンシング部の光吸収率の増大

グラフェンを利用した光センサはいくつか提案されているが、二次元原子層材料であるために、共通となる課題はその感度である。グラフェンは広い波長帯で光を吸収するが、一層あたりの吸収率は 2.3% 程度と低く、これを向上させる必要がある。

(2) 変換効率の増大

本研究で取り組むセンサでは、赤外光の吸収により上昇した電子温度を効率的に電気エネルギーへ変換できることが重要である。そのためには、光熱電効果を最大限活かせるように、電極の種類及び形成法も含めたデバイス構造の最適化を図る必要がある。

(3) TMDC の異種積層により発現する新規物性の解明

本研究では波長選択性の一つ的手段として、TMDC を異種積層して超格子構造を作ることにより、赤外領域の波長フィルタを作製することを目標としている。しかしながら、どのような TMDC 超格子を作製すれば適切な物性が得られるか、まだ十分な解明がされていない。第一原理シミュレーションによる予想と実験による検証等により、それらを明らかにする必要がある。

(4) TMDC 合成、積層技術の開発

グラフェンと比較して、TMDC の大面積合成技術は確立されていない。特に大きなグレインサイズを実現する技術は未確立である。さらに、TMDC はファンデルワールスエピタキシにより格子整合なしで積層できる可能性を秘めているが、その技術についても確立されておらず、開発が必要である。

(5) 赤外線センサ素子形成プロセスの開発

グラフェンなどの二次元材料を用いた赤外線センサは、原理検証の段階であり、赤外線センサ素子単体としても設計・作製・評価が不十分である。作製プロセス

は一般的な半導体プロセスに近い部分もあるが、二次元材料の転写やクリーニング等、独自の部分も多い。したがって、特性評価に向けた素子構造の設計及び素子形成のためのプロセスを確立する必要がある。

(6) イメージング・アレイ化技術の開発

グラフェン赤外線センサを用いたイメージセンサの開発に当たっては、以下の要素課題に対する取組が必要である。

- ・ グラフェン赤外線センサのアレイ化技術の開発
- ・ グラフェン赤外線センサから光熱電効果によるセンサ出力を読み取る、信号処理技術の開発
- ・ グラフェン赤外線センサアレイ及び信号処理回路を集積するハイブリッド実装技術の開発

1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

上記要素課題に取り組むために、富士通株式会社（以下「富士通」という。）では以下の実施項目(1)、(4)、(8)、(9)及び(10)を実施する。また、国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下「NIMS」という。）では実施項目(5)、(6)及び(7)に取り組む。さらに、株式会社エアメンブレン（以下「エアメンブレン」という。）では実施項目(2)及び(3)を行う。実施項目(1)、(2)及び(3)については、いずれかの優れた手法を中間評価時に選択することとする。以下に項目ごとの詳細を示す。

(1) ランダム積層グラフェン合成技術の開発（担当：富士通）

本実施項目は、要素課題(1)に対応する。

光吸収率の増大のため、これまでに様々な取組がなされているが、その多くは単層グラフェンの吸収率を上げることにのみ注力している。例えば、Safaei ら [Phys. Rev. B 96, 165431 (2017)] は、絶縁膜を金属薄膜とパターニングしたグラフェンに挟み込んでキャビティを形成することにより、赤外光照射時にプラズモンを誘起して吸収率を上げることに成功している。ただし、吸収率の増大が必ずしも光電変換効率の増大に結びつかないことには注意が必要である。プラズモンのエネルギーを電氣的に回収することは容易ではなく、それは Vicarelli ら [Nature Nano 11, 865 (2012)] のプラズモンを利用したテラヘルツ光検出における、低い応答感度が示唆している。

我々は、電気信号への変換効率が高いと考えられる光熱電効果を用いながら、同時に、光吸収率を上げるためにグラフェンを多層化することを試みる。単層グラフェンの光吸収率は 2.3%程度であり、単純に考えれば、100 層ほど重ねること

で100%に近い吸収率が得られる。ただし、グラファイトのように規則的に積層させるとバンド構造が変化し、グラフェンが本来持っている優れた特性を活かすことができない。

これを解決する方法は、結晶方位がランダムになるようにグラフェンを積層することである。ランダム積層であれば理想的なグラフェンのバンド構造を維持できることが、理論的には示されている[Hass et al., Phys. Rev. Lett. 100, 125 504(2008)]。本研究では、化学気相合成(Cheical Vapor Deposition, CVD)法によるランダム積層グラフェン合成技術の開発に取り組む。本研究に先立ち、富士通ではグラフェンを配線に応用する観点から、CVD法による多層グラフェンの合成に取り組んできた。その結果、センサ材料として用いるには低品質であるが、ランダム積層グラフェンの合成に成功した経験があり、触媒の種類及び合成時の温度プロファイルの調整が、ランダム積層の鍵であることを見出しつつある。例えば、触媒金属の選定については、同じコバルトを触媒として用いた場合、600℃程度の低温での合成でランダム積層グラフェンが得られ、1000℃程度の高温では高品質ではあるもののAB積層グラフェンが得られるトレードオフの関係があることが分かっている。本研究では、センサ材料として十分な高品質及びランダム積層を両立する条件を見出す方針である。

ランダム積層実現のための条件探索に当たっては、AB積層やランダム積層等の積層方式の評価と並行して、光吸収特性や品質の評価等が重要になる。本実施項目では、ランダム性や吸収率の検証にはラマン分光や赤外線透過・吸収測定等の光学的手法を、また高品質化の指標であるグレインサイズの解析には暗視野透過電子顕微鏡を用い、触媒の種類(鉄、ニッケル、コバルト、銅、及びそれらの合金)及び合成条件が、積層状況及び品質とどのような相関を持つのかを正確に見極め、合成技術を確立していく。

積層数の目標としては、中間評価までに100層の達成を目指す。高品質化の目標としては、中間評価までにグラフェングレインサイズとして10ミクロン以上、ラマンスペクトルのGバンド及びDバンドの強度の比として50以上を目指す。これらの積層数及び高品質化の目標値は、同時に研究課題終了時の目標値となる。なお、ランダム性及び高品質性の両者を鑑み、中間評価までにエアメンブレンのCVD手法(実施項目(2))及び転写による積層(実施項目(3))から最も優れたものを選択する。富士通のCVD手法が優れていると判断した場合は、その手法をエアメンブレンと共有し、その後の大面積化に繋げていく。

(2) ランダム積層グラフェン大面積合成技術の開発(担当:エアメンブレン)

本実施項目は、要素課題(1)に対応する。

エアメンブレンは、富士通と異なる方式のグラフェン合成装置を持っており、ランダム積層に関して富士通の方式とどちらが優位か現時点ではまだ判明していない。触媒の種類及び CVD 合成条件が積層状況及び品質に与える影響を調べ、結果を互いにフィードバックしながら最適な条件を見出して、高品質なランダム積層グラフェンの合成を短期間で実現することを目指す。また、大面積化に関してはエアメンブレンの装置が適しているため、アレイ化するための大面積多層グラフェンは、エアメンブレンの装置で実現することを想定し、技術移管を考慮しながら開発を実施する。アレイ化のフェーズにおいては、大面積化はエアメンブレンが中心に、また、多層グラフェンの評価及びアレイ化の開発の部分は、富士通が中心となっていく。

多層グラフェン合成の第一のポイントは、触媒金属の選定にある。これまでに銅箔を用いると単層グラフェンが、ニッケル箔を用いると厚膜グラフェン（グラファイト）が合成されることが報告されている。そこで本実施項目では、銅とニッケルの合金を触媒金属として検討し、本研究の目的とする層数及びランダム性を制御する手法を開発する。並行して積層方式（AB 積層、ランダム積層）の評価を行い、ランダム積層を実現するための条件を探索する。さらに、光吸収特性の積層方式依存性の評価を行い、吸収効率の高い赤外線センサ材料の確立に資する。

2018 年度は、多層グラフェンを合成するための触媒金属の検討を行い、可能性のある触媒金属の選定を目標とする。選定した触媒金属を用い、2019 年度は実際に多層グラフェンの合成技術開発に取り組み、100 層以上の積層実現を目標とする。中間評価の年となる 2020 年度はランダム積層制御法の開発に取り組み、100 層以上の積層でランダム積層度合の評価を行うことを、中間評価で達成すべき目標とする。2021 年度は積層構造の詳細を検討し、必要に応じてランダム積層度合の向上に取り組むとともに、大面積化に着手する。2022 年度は赤外線センサ材料としての多層グラフェンを確立する。このため、大面積かつ高スループットな合成法を開発し、A4 サイズ(297mm×210mm)を 1 時間で合成する手法の開発を、研究課題終了時の目標とする。

(3) 転写による多層化技術の開発（担当：エアメンブレン）

本実施項目は、要素課題(1)に対応する。

グラフェンの光吸収率向上のため、実施項目(1)、(2)のランダム積層合成とは別のアプローチも試みる。一つは転写によるグラフェンと六方晶窒化ホウ素(hBN)の積層構造の創生、もう一つは転写による単層(または2層)グラフェンの多数回積層による多層化である。優れた光吸収率を実現するためには、グラフェンの特性を保ったまま積層することが重要なことは前述のとおりであり、転写というアプローチも有望と考えられる。

転写による多層化の第一の手段として、グラフェンの層間に別の二次元材料である hBN を挟むことで、グラフェン間の相互作用を遮断しつつ積層することを試みる。hBN は絶縁体であり、赤外光に対しては透明である。さらに、グラフェンは一般的に隣接する材料の影響を受けて特性が変化（多くは劣化）するが、hBN はグラフェンの特性に悪影響を与えず、むしろ優れた特性を引き出すことが知られている。例えば、hBN にサンドイッチされたグラフェンにおいて、室温で $100,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度が報告されている。本研究では、hBN とグラフェンを交互に積層した構造を作製し、その赤外光吸収特性及び光電変換特性を検証する。本構造の作製に当たっては、大面積のグラフェン及び hBN を CVD 法で合成する技術を確認し、続いてそれらの大面積転写技術を開発する。2018 年度は CVD 法により hBN を合成し、高結晶性(ラマン分光測定でピーク半値幅 20cm^{-1} 以下)であることを確認する。2019 年度は、hBN 合成の大面積化に取り組み、1 センチ角以上の合成を実現する。中間評価の年となる 2020 年度は、hBN とグラフェンの多層積層技術の開発に取り組み、hBN/グラフェンの 5 回繰り返し積層構造の実現を、中間評価で達成すべき目標とする。2021 年度は、hBN/グラフェンの繰り返し積層構造における光学特性の評価を実施し、赤外センサ材料としてのポテンシャルを検証する。

転写による多層化のもう一つの手段として、大面積の単層(または 2 層)グラフェンを多数回連続転写することで多層化する手法を開発する。従来技術として、小面積のグラフェンを、中間支持犠牲層を利用した、あるいは液面浮遊グラフェン捕獲法を用いた多数回転写により、4-5 層積層した例は報告されている。しかし、100 層を同じ手法で積層することは非常に困難である。特に、液面浮遊グラフェン捕獲法では、1 回の転写に長時間を要するため現実的ではない。一方、中間支持犠牲層を利用する転写では、転写の自動化の開発及び支持犠牲層の粘着力の調整により、実現の可能性が残されている。転写を利用した手法では、理想的なランダム積層の実現が可能であり、赤外線センサ材料の高スループット製造法として有用な可能性がある。2018 年度は、グラフェンの繰り返し転写のための基本技術を検討する。2019 年度は、グラフェンを自動で転写する装置を開発する。中間評価の年となる 2020 年度は、自動転写装置を用いた繰り返し転写による多層グラフェン積層技術を開発し、10 層の積層を中間評価で達成すべき目標とする。2021 年度は、さらに積層数を増加する手法を開発し、100 層の実現を目標とする。また、転写で作製した多層グラフェンの光学特性(赤外吸収特性)の評価を実施する。2022 年度は、転写により作製した多層グラフェンを赤外センサ材料として確立するため、大面積化を行う。大面積化については、A5 サイズ($210\text{mm}\times 148\text{mm}$)の実現を研究課題終了時の目標とする。

(4) グラフェンへの低抵抗コンタクト形成技術の開発 (担当:富士通)

本実施項目は、要素課題(2)に対応する。

本研究では、赤外線検知の高感度化のため、多層グラフェン、あるいはグラフェン/hBN 積層構造を利用する。しかしながら、使用されるグラフェンの一層一層に対し、電極を構成する金属が良好なコンタクトを形成できないと、多層化の効果をうまく活かせない。しかし、一般的にグラフェンへの低抵抗コンタクト形成は非常に難しく、単層グラフェン及び金属のコンタクト抵抗は、何も工夫をしない場合は $1\text{k}\Omega\ \mu\text{m}$ 以上と高い。

しかし、近年になり、グラフェンやカーボンナノチューブ(CNT)等への低抵抗コンタクト形成に、エッジコンタクトが有効であることがわかってきた。CNT では、既に数 $10\Omega\ \mu\text{m}$ 程度のコンタクト抵抗が実現されている。グラフェンでは、エッジコンタクトを利用した場合でもまだ $200\Omega\ \mu\text{m}$ 程度の値しか得られていないが、100層の多層グラフェンにこの技術を適用することができれば、理想的には、さらに1/100までコンタクト抵抗を下げられる。

ただし、これまではグラファイトにおいてさえ、このような低いコンタクト抵抗は実現できていない。これは、すべてのエッジに均一にコンタクトさせることが困難なためだと考えられる。この問題を解決するため、本研究では、コンタクト用の微細ビアを電極下部の位置に多数形成する手法を検討する。ビア形成時は異方性エッチングではなく、酸素プラズマを利用した等方性エッチングを用いることで、すべての層のエッジを上方から見通せるようにする。この構造に電極材料を蒸着あるいはスパッタで形成するが、形成直前に表面のコンタミネーションや不要な修飾基等を除去するため、アルゴンミリングなどの前処理条件を最適化することが必須である。また、電極材料の選定も重要であり、本検出原理では左右の電極で、仕事関数が異なる材料を使用することが必須である。さらに、それらの材料は、良好なコンタクトの形成のため、カーバイド化しやすいものであることが望ましい。現在、片側の電極にはハフニウム、ジルコニウム、チタン等もう片側には、ニッケル、パラジウム、プラチナ等の採用を検討している。

本実施項目では、さらに、NIMS と協力しながら第一原理シミュレーションを活用し、コンタクト抵抗の理論的限界や最適な金属材料等について指針を得るとともに、実験へのフィードバックを行うことで、その開発を加速する。

中間評価までに、多層グラフェンにおいて $100\Omega\ \mu\text{m}$ 以下、研究課題終了時までには $50\Omega\ \mu\text{m}$ 以下の接触抵抗の実現を、達成すべき目標とする。

(5) グラフェンの光熱電効果シミュレーション (担当: NIMS)

本実施項目は、要素課題(2)に対応する。

ランダム積層グラフェン及びグラフェン/hBN 積層構造による多層グラフェンは、それぞれの層がファンデルワールス相互作用により結びついた構造であり、この構造のためバンド構造が理想的に保たれ、赤外線吸収率増大が期待される。本実施項目では、第一原理シミュレーションを駆使して光吸収した多層グラフェンの光熱電効果を解析し、その効果の大きさ及び検出感度の理論的限界を明らかにすると同時に、実験結果をフィードバックしながら高感度化の指針を示す。

具体的には、まず単層グラフェン及び多層グラフェンの原子構造や電子状態等を解析し、その赤外吸収特性を計算する。次に、電極まで含めたデバイス構造におけるゼーベック効果を解析し、理論的に得られる起電力を明らかにする。その際には、多層グラフェンと電極金属とのコンタクトについても、接合構造、電子状態、電子輸送等の影響まで含めて取り込む。最終的には、実際のデバイス構造を想定した際の検出感度をシミュレーションにより明らかにし、高感度化のための指針を示すと同時に、実験結果と相補的なフィードバックを行う。それ以外にも、層間膜として用いる hBN 層の厚みの最適化など、多層グラフェンの積層構造とその相互作用に関する検討も並行して進める。

中間評価までに、多層グラフェンの光吸収特性・熱電特性を解析するとともに、デバイス構造の熱起電力の解析手法を確立することを目標とする。また、2021 年度までに高感度センシングへの方向性の提示を目指す。

(6) TMDC 積層構造の物性の理論的解析 (担当:NIMS)

本実施項目は、要素課題(3)に対応する。

グラフェンを利用した赤外センサの光応答に波長選択機能を付加するには、グラフェンとの親和性が高い TMDC を利用したモノリシック型の波長フィルタが有望である。これは、単層 TMDC が $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-1}$ という極めて大きな光吸収係数を示し、極薄性や軽量性にも優れているためである。しかし、 MoS_2 や WS_2 等多くの TMD C 単体材料のバンドギャップは、可視～近赤外線域 (1 μm 付近) にあり、中波長～長波長赤外線域に吸収端を持たせることは難しい。

一方で、TMDC は異なる種類の層をその格子定数によらず互いに積層することが可能であり、エピタキシャル成長では不可能な多様な積層構造が作製できる。そのため、積層構造において TMDC 層の種類、組合せ、積層周期等を調整することにより、その電子状態を大きく変調させられることが期待できる。

そのため、TMDC 間のヘテロ接合のバンド配列が、タイプ II スタガード型あるいはタイプ II ブロックンギャップ型になるという理論計算に着目し、極薄の異種 TMDC を積層したタイプ II 超格子 (T2SL, Type-II Superlattice) と呼ばれる人工物質を創生することで、その構成材料及び周期により TMDC の吸収端を自在に制御し、赤外線領域の波長フィルタとして利用することを目指す。T2SL では、超格子

各層の伝導帯及び価電子帯が、それぞれトンネリングで共鳴して新たなエネルギーバンドを作るため、原理的には TMDC 各層の材料及び厚さを選べば、TMDC の光吸収端を自在に制御することが可能になる。

本研究では、TMDC の異種積層構造に関して、構造と対応する物性について理論的解析を行う。特に、TMDC 積層構造の電子状態及び光応答について、TMDC 層の種類、組合せ及び積層周期への依存性を第一原理シミュレーションにて解析する。この解析の際には、TMDC 積層構造の原子構造に関して、異なる種類の TMDC 層間での格子定数や層内方位等の違いを考慮した構造最適化に留意する必要がある。さらに、多様な TMDC 異種積層構造の中から赤外線フィルタに最適な積層構造を探索する。この際、ベイズ最適化等、マテリアルズ・インフォマティクス的手法を積極的に活用し、材料・構造の探索を効率化する。また、解析結果を基に実験的に作成した TMDC 積層構造に対する、単体でのフィルタ特性やグラフェンに積層させた場合の総合的な光吸収の波長依存性等の調査結果を、構造探索にフィードバックすることとする。さらに、TMDC 単体としての赤外吸収特性が、既存の量子型赤外線センサに対して優位性を持つか否かも、実験チームと連携しながら検証する。

TMDC 積層構造の光応答解析手法を確立するとともに、2 層の組合せによる光応答の依存性を明らかにすることを、中間評価で達成すべき目標とする。また、研究課題終了時までには赤外線フィルタに適した材料及び構造の提案を行うことを目標とし、実験チームと連携してその実現を目指す。

(7) TMDC 合成技術、積層合成技術の開発 (担当: NIMS)

本実施項目は、要素課題(4)に対応する。

実施項目(6)で説明した、TMDC の異種積層構造による波長フィルタの創製は、極めて斬新かつ挑戦的な取組であり、実施例がないばかりか、これを実現するための材料合成技術も充分揃っていない。現在、TMDC の大面積合成技術に関する開発競争が展開されているものの、決定打となる手法は依然として未確立である。TMDC の超格子に至っては、全く開拓されていない分野である。そこで、本研究では、原子層レベルの膜厚均一性及び大面積化に向けたスケラビリティを併せ持つ、有機金属気相成長(MOCVD, Metalorganic chemical vapor deposition)法に基づく独自の成膜技術の開発を進める。MOCVD 法では、遷移金属元素の原料ガス選定が極めて重要であり、蒸気圧や熱分解温度等に加えて、TMDC の二次元成長モードの促進及び不純物の少ない高品質な膜形成の可否の観点からも原料ガスの選定を行う。これにより、MOCVD で合成可能な TMDC 材料系の拡張を図り、多種多様な TMDC の二元系結晶や混晶等の合成技術を確立する。続いて、原子層単位で層数制御された、TMDC の大面積エピタキシャル単結晶の実現に向けて、SiO₂ 基板及び様々な格

子定数と面方位を持つ結晶基板を用い、TMDC の結晶核の密度やグレインサイズ、面内配向の制御技術の開発を行う。また、これと並行して、X線光電子分光装置、走査型トンネル顕微鏡、反射高速電子線回折装置等の表面分析ツールを備えた分子線エピタキシ(MBE, Molecular beam epitaxy)装置を使い、TMDC の成長素過程を原子レベルで観察・解析する研究を実施し、TMDC のエピタキシャル成長に関する基礎情報を収集するとともに、MOCVD 法による合成にフィードバックする。以上の研究から獲得した技術及び知見を基に、TMDC のヘテロ構造や超格子作製に必要な、いわゆるファンデルワールスエピタキシと呼ばれる異種の TMDC 間の合成積層技術の開発を進める。2020 年度の間評価時においては、異種 TMDC 材料の 2 層積層の実現を、達成すべき目標とする。2021 年度以降は、3 層以上の多層化に向けた課題抽出及びその克服のための技術開発を同時並行的に進め、2022 年度までにバンド計算や光吸収等の物性シミュレーションで設計された T2SL 構造を試作し、波長フィルタとしての動作確認を目指す。TMDC による世界初の T2SL を実証するため、超格子バンド形成及び二次元極薄性の両立が期待できる 5 層～11 層程度の積層技術、及び Type-II 型光学遷移に基づく波長 1 μm 以上での吸収端の実現を、研究課題終了時の目標にする。

(8) 赤外線センサ素子作製プロセスの開発と特性評価 (担当: 富士通)

本実施項目は、要素課題(2), (5)に対応する。

本実施項目では、赤外線センサ素子を作製するプロセスの要素技術開発に取り組み、そのインテグレーションによって実際に赤外線センサを作製し、その特性評価を行う。また、その評価結果をそれぞれの要素技術にフィードバックする。開発が必要な技術は、二次元材料合成技術、転写技術、積層技術、電極形成技術、二次元材料クリーニング技術、ドーピング技術、パッシベーション技術等である。

合成技術に関しては、富士通及びエアメンブレンが開発した技術の最適化を行う。転写技術及び積層技術は、主としてエアメンブレンが担当するが、富士通では、センサ特性への影響を最小限にする、クリーンな転写技術を評価法も含めて検討し、エアメンブレンに必要な応じフィードバックする。クリーンな転写には、支持膜として用いる膜の選定が鍵を握るため、通常の有機系ポリマー膜ではなく、金属膜など無機系膜の有効性を検証する。また、クリーニングのための適切な薬液及び条件の選定も実施する。パッシベーション技術では、hBN を用いる方法のほか、原子層堆積法により形成した、アルミナ、ハフニア等の各種酸化膜の特性への影響を調査し、最適な手法を検討する。ドーピングに関しては、まずは単層グラフェンにおいて、センシング特性のバックゲート依存性からドーピングの影響を調査し、ドーピングの必要性を検証する。必要と判断した場合には、多層グラフェンへのドーピング方法を開発する。ドーピングの一つの手法として、例えば、

ハロゲン系分子などのインターカレーションによるドーピングを試みる。グラフェン/hBN 積層構造においては、hBN の末端にアミノ基に似た修飾基を持つ、自己組織化単分子膜(SAM, Self-assembled monolayer)を修飾し、修飾基からグラフェンへの電荷移動でドーピングを行うことを試みる。

上記技術を組み合わせることにより、中間評価までに、これまでグラフェンの光熱電効果を利用したセンサが THz 帯で達成した感度の約 100 倍である、 $D^* = 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 以上の感度を目指す。

単体の赤外線センサの評価においては、その感度及び分光特性に加えて応答速度も重要な指標になるため、高速な評価系の構築を行う。応答速度として、中間評価までに 100ns 以下であることを確認する。また、センサ特性の温度依存性も調査し、検出メカニズムの検証や特性改善等に役立てる。さらに、得られたセンサ特性からアレイ化の際の適切な素子構造を提案する。これらに加えて、TMDC の積層構造で形成する予定のフィルタ特性についても調査し、グラフェン赤外線センサ及び TMDC フィルタをインテグレーションしてその特性を検証する。

研究課題終了時には、応答速度 10ns 以下の確認、及び感度（比検出能 D^* ） $10^{10} - 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2} / \text{W}$ の達成を目標とする。

(9) イメージング・アレイ化技術の開発（担当：富士通）

本実施項目は、要素課題(6)に対応する。

多数のグラフェン赤外線センサをアレイ状に配置し、このアレイ配置面を結像点とする光学系により入射赤外線を投影することで、赤外線イメージセンサが実現される。本研究では、グラフェン赤外線センサのイメージング応用への有用性に関し、小規模アレイの試作を通じた基礎検証に取り組む。小規模アレイは、グラフェン赤外線センサアレイと信号処理回路の接続・実装形態及び回路構成の自由度が高いことを考慮し、1次元アレイを用いた方式で開発する。また、1次元アレイにミラー光学系による機械光学走査を組み合わせ、イメージングの検証を進める。なお、アレイ化技術については、中間評価終了後の 2021 年度から取り組む。

小規模アレイの試作に向け、以下の三つの要素技術を開発し、赤外線イメージセンサのモジュール開発を目指す。研究課題終了時には、最終目標である以下の性能の実現を目指す。

- ・ 検知性能 (NETD) : 0.05K 以下
- ・ 画素数・画素ピッチ : 100 画素 (1次元アレイ)、 $50 \mu\text{m}$

[9-1] グラフェン赤外線センサのアレイ化技術

アレイ化されたグラフェン赤外線センサ素子群と多数のセンサ出力を処理する信号処理回路を接続するため、絶縁性基板上に出力の取出し配線パターンを作製

し、配線の片側の末端に、グラフェン赤外線センサを接続可能な電極ランドを設けるとともに、この電極ランドとグラフェン赤外線センサを一体素子化する素子プロセス技術の開発を行う。赤外線イメージセンサの画素サイズは、本研究で探求するセンサ原理・デバイス構造の観点及びイメージング応用での光学設計の観点から検討して策定し、それに合わせた配線パターンやランド配置等の設計を行う。プロセスの単純化を図るため、1画素に対してグラフェン赤外線センサを1個配置することが基本構成となるが、グラフェン赤外線センサの最適デバイス構造に依存して、例えば、1画素内に複数のグラフェン赤外線センサを造り込む複雑な素子プロセスが必要となることも考えられる。この他、グラフェンにコンタクトを取る2種の電極材料（一般的な配線金属材料とは異なる）及び配線パターン側の電極間を低抵抗で接続させる必要があるなど、各種の課題に対して高度なプロセスインテグレーションを進めて解決を図り、グラフェン赤外線センサのアレイ化のプロセス基礎技術を立ち上げる。本技術の立ち上げを2021年度に完成させ、2022年度はアレイ化の試作開発に注力する。

[9-2] 光熱電効果センサの出力を読み取る信号処理技術

アレイ状に多数配置されたグラフェン赤外線センサの各画素からの出力を個別に読み取り、外部へイメージング情報出力として取り出すための信号処理回路である、読み出し回路(ROIC, Read-out integrated circuit)を開発する。富士通では、化合物半導体による赤外線センサ素子を用いた赤外線イメージセンサの研究開発・製造を実施している。その際、ROIC部分にはCMOS-LSIを用いていることから、本研究においてもその知見を活かして同様の集積回路の開発を目指す。化合物半導体赤外線センサの場合には、センサ素子からROICへの入力が光電流であるのに対し、グラフェン赤外線センサからは起電力が発生するため、入力信号が電圧になると想定される。この電圧信号を、極力ロスなくCMOS回路の画素内に伝播させて保持し、各画素で保持された出力電圧を増幅しながら走査読出しする回路を構築する。グラフェン赤外線センサの電気特性（入力インピーダンス等）に応じたCMOS回路入力部の方式の検討や、多数の画素を順次マトリックススイッチで切り替えて走査読出しする際の低雑音化等に配慮した設計を行う必要がある。また、今回の基礎検討では、一次元リニアアレイの試作を目指す。この際、光学走査方向の複数の画素出力を時間遅延積算し、赤外線イメージセンサ出力のS/N向上を狙うことも可能である。このようなROIC及びその制御機構の開発に取り組み、グラフェン赤外線センサによる初めての赤外線イメージングの実現を目指す。2021年度に設計及び一次試作による検証を終え、2022年度には一次試作の結果をフィードバックしてアレイ化に最適な設計及び試作を行う。

[9-3] グラフェン赤外線センサアレイと信号処理回路を集積するハイブリッド実装技術

絶縁性の配線パターン基板上に形成されたグラフェン赤外線センサアレイと、CMOS-LSI である ROIC は別個に製作されるため、両者をハイブリッド接続する実装技術が必要となる。この技術課題についても、化合物半導体赤外線センサ素子によるアレイ化で培った、インジウムバンプ電極を用いたフリップチップ接続技術を活用し、グラフェン赤外線センサ及び処理回路部分にダメージのない、フリップチップ実装が容易に実施できる実装プロセスの開発に取り組む。2021 年度に配線パターン、グラフェン赤外線センサ及び ROIC の構成検討並びに要素技術の開発を行い、2022 年度にアレイ化に向けて微細素子の実装形態を設計し、試作検証を行う。

(10) プロジェクトの総合的推進（担当：富士通）

本実施項目は、研究代表者が責任をもって行う。原則として、月に 1 回進捗報告会議を開くとともに、半期に 1 回全研究員参加の成果報告会を開催し、全体の進捗確認に加え、各研究機関及び各研究員の目標達成状況をチェックし、状況に応じた適切な助言や、施策等を行う。また、外部発表及び知的財産権の取得についても、年ごとに計画を立て、達成状況を四半期ごとにチェックし、必要に応じて適切な対策を行う。さらに、研究代表者及び各機関の代表者は、必要に応じて会合を持ち、全体の進捗に影響を与える問題及びそれらに対する対策について、速やかに手を打つこととする。

本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本プロジェクトでは、高温動作・広帯域・高感度な赤外線センサを実現するための研究を実施した。そのような高い最終目標を実現するため、グラフェンの特異な物性を、従来の赤外線センサでは使われていない光熱電効果を利用した、革新的赤外線センサの開発に取り組むこととした。このような革新的赤外線センサにおいて目標を達成するために克服すべき課題（実施項目）は、以下のとおりである。

- (1) ランダム積層グラフェン合成技術の開発
- (2) ランダム積層グラフェン大面積合成技術の開発（株式会社エアメンブレン）
- (3) 転写による多層化技術の開発（株式会社エアメンブレン）
- (4) グラフェンへの低抵抗コンタクト形成技術の開発
- (5) グラフェンの光熱電効果シミュレーション（国立研究開発法人 物質・材料研究機構）
- (6) TMDC 積層構造の物性の理論的解析（国立研究開発法人 物質・材料研究機構）
- (7) TMDC 合成技術、積層合成技術の開発（国立研究開発法人 物質・材料研究機構）
- (8) 赤外線センサ素子作製プロセスの開発と特性評価
- (9) イメージング・アレイ化技術の開発
- (10) プロジェクトの総合的推進

研究期間を通して、要素技術としてのグラフェン合成技術、グラフェン評価技術、デバイス作製技術、積層転写技術、素子評価技術の開発を着実に進めた。その結果、標準的なバックゲート構造を基本とした異種電極金属構造や部分ゲート構造のセンサ素子の試作・評価を行い、先行報告の赤外領域の感度 ($D^* = 10^3 \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$) に比較し、2桁程度の高感度化を達成することができた（実施項目（8））。

その一方で、当初の計画にはなかった新たな方法による高感度化の検討、要素技術開発を進めた。これは、本研究において実施した詳細な理論検討により、吸収率向上のため多層グラフェンを検出部に採用したとしても、標準的な素子構造の光熱電効果によるセンサでは目標感度 ($D^* > 10^{10} \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$) には及ばないことが明らかとなったからである。新たな施策としては、プラズモン共鳴を利用した光吸収や、キャビティ構造による光吸収増強などについて、理論、実験の両面から研究開発を進めた。リボンやアンチドットなどのグラフェンナノ構造において中赤外線のプラズモン共鳴光吸収を確認したほか、グラフェンナノ構造とキャビティを組み合わせることで入射光の大部分を吸収可能であることを理論的に示した。また、このような吸収が実現できれば、 $10^7 \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ を超えるような感度が実現可能であることを明らかにした。さらに $10^{10} \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 以上

の感度を達成するためには、グラフェンの電子-フォノン間相互作用を抑制する特別な工夫が必要であることを理論的に明らかにした。

その他のグラフェンに関する実施項目である（１）から（５）については、当初設定していた研究目標を達成しただけでなく、工業利用に繋がるグラフェンの自動転写技術や自動積層技術の開発など多くの目標外の成果を得ることができた。

実施項目（６）に関するシミュレーションでは、TMDCの吸収端を赤外線領域にシフトさせる構造を探索し、原子欠陥、ドーピングによって可能であることを電子状態、光吸収スペクトルの計算により見出した。特にドーピングについては密度に大きく依存し、MoS₂では吸収端が1.6eVから0.1eVにまで長波長化することを明らかにした。

実施項目（７）のTMDCの合成技術については、ファンデルワールスエピタキシによるヘテロ積層に関する基礎検討を進め、MBE法によるMoSe₂とWSe₂の単層膜ヘテロ構造の作製技術の開発から、世界で初めて6層のヘテロ積層構造の形成に成功した。また、オキシクロライドCVD法では、Type-II型の単一ヘテロ接合部に形成される層間励起子を使った中赤外域の室温高感度光検出器の開発を目的にWS₂/SnS₂系に着目し、WS₂のドメインサイズ増大化の手法とSnS₂成膜技術を新たに開発してWS₂/SnS₂ヘテロ構造を実現した。WS₂の単結晶ドメインサイズとしては150 μmを達成し、これは世界最高レベルである。加えて、CVD合成したWS₂と結晶剥離により得られたSnS₂を組み合わせた同ヘテロ構造をチャンネルとしたトランジスタを試作し、良好な電気特性が得られたほか、赤外線センサ（光学フィルタ）としての評価も進めた。

さらに、グラフェンを利用したイメージング・アレイの開発を目指し各種の要素技術の開発を進め、グラフェンセンサ素子を50 μmピッチで200画素配置した一次元センサ小規模アレイの試作を行った（実施項目（９））。その結果、一次元センサアレイの製造と駆動回路へのハイブリッド化は問題なく実施できることが確認できた。

本プロジェクトの主要な期間に渡ってコロナ禍という厳しい環境下ではあったものの、富士通株式会社と再委託先である国立研究開発法人 物質・材料研究機構と株式会社エアメンブレンがオンライン会議等を積極的に活用して密にコミュニケーションを取ることで、相互に補完しながら各実施項目における課題を克服し、プロジェクトを完了させることができた（実施項目（10））。プロジェクトの開発成果として、2次元機能性原子薄膜に関する学術論文13件、学会発表41件、特許出願43件、プレスリリース3件等を行い、本プロジェクトの学術的成果を世界に幅広くアピールすることができた。なお、最終報告書提出後にも、投稿中の2件を含めさらに10件以上の学術論文を投稿予定である。

さらに、学術分野以外でも、プロジェクトで開発した、グラフェンの大面積合成技術やグラフェン積層転写技術（株式会社エアメンブレン）、そしてTMDC合成技術（国立研究開発法人 物質・材料研究機構）に関しては、産業界からすでに多くの注目を集めており、今後の応用展開が期待される。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

本節では、委託業務「二次元機能性原子薄膜を用いた革新的赤外線センサの研究」において実施した、実施項目①～⑨の研究について、その詳細を以下の順序で報告する。

3.1 ① ランダム積層グラフェン合成技術の開発	18
3.2 ② ランダム積層グラフェン大面積合成技術の開発	39
3.3 ③ 転写による多層化技術の開発	55
3.4 ④ グラフェンへの低抵抗コンタクト形成技術の開発	92
3.5 ⑤ グラフェンの光熱電効果シミュレーション	111
3.6 ⑥ TMDC積層構造の物性の理論的解析	126
3.7 ⑦ TMDC合成技術、積層合成技術の開発	149
3.8 ⑧ 赤外線センサ素子作製プロセスの開発と特性評価	232
3.9 ⑨ イメージング・アレイ化技術の開発	304

3. 1 ①ランダム積層グラフェン合成技術の開発

3. 1. 1 はじめに

炭素の原子膜であるグラフェンに発現する特異な電子物性が発見されて以来、その基礎物性やデバイス応用が盛んに研究されている。当初、グラフェンの作製方法はバルク結晶である高結晶性グラファイト (HOPG) からスコッチテープを用いて単層のグラフェンを基板上に剥離・転写することで作製されていた[1]。この作製法は安価、且つ、極めて簡便であり、非常に高品質なグラフェンが作製できるという利点がある一方で、剥離されるグラフェンの層数や位置制御は難しく、得られるグラフェンのサイズも数十ミクロン程度に限られる。このような背景の中、グラフェンを直接合成する取り組みが盛んに行われ、最近ではその手法が確立しつつある。主な手法としては、熱分解法と熱化学気相堆積 (CVD) 法が挙げられる。表①-1 にそれぞれのグラフェン作製方法と特徴、課題をまとめる。SiC の熱分解法では、高温に加熱した基板から Si 原子が脱離することで基板表面に高品質なグラフェンが形成する[2]。加熱時間や温度に応じて層数をある程度制御することが可能であるが、SiC 基板は高価であることと、ウエハサイズは 4~6 インチが主流であり Si ほどの大口径サイズにはまだ対応できていない。また、グラフェンを基板から剥離することが難しく、転写法は確立していないことも課題である。一方、熱 CVD 法では、比較的高温に加熱した金属触媒基板上に炭素源を供給することでグラフェンを合成することができる。高温の金属中に拡散した炭素原子が冷却過程において基板表面に析出してグラフェンを形成する、というのが大まかなメカニズムであるが、金属触媒に応じて炭素固容量が異なるため、選定する金属の種類によって形成するグラフェンの層数に差が出るのが特徴として挙げられる。例えば、固容量の小さい銅

表①-1 グラフェン製造法の比較

作製方法	実験手法	温度	利点	課題・問題点
剥離法	スコッチテープで HOPG から剥離	室温	簡便、安価 高品質	層数、位置制御が困難 サイズが小さい
熱分解法	SiC 基板加熱	>1100℃	高品質 層数制御可 (数層程度)	高温、高価格 剥離・転写が難しい
熱 CVD 法	触媒付き基板上に炭素源を供給	600-1050℃	高品質 大面積可 層数制御可 (数層程度)	高温、真空装置 層数制御、転写が必要

(Cu) では均一な単層のグラフェンが得られることが知られている [3]。逆に比較的炭素固容量が大きい鉄 (Fe) やニッケル (Ni) では多層グラフェンが得られるため[4, 5]、目的に応じて金属触媒を使い分けることで、得られるグラフェンの厚みを変えることができる。触媒金属は基板上の薄膜や箔などその形態を問わないため、基材によっては大面積合成が可能である。一方で、触媒金属表面の平坦性や結晶性の均一性がグラフェンの層数や膜質のバラつきに大きく影響することが分かっており、それらの厳密制御は未だ達成されていない。また、デバイス応用には絶縁性基板などに転写する必要があり、転写法を含めたデバイスプロセスの開発・改善は未だ発展途上にある。以上のように、合成手法ごとにそれぞれ一長一短があるが、研究の目的や用いるグラフェンの用途に合わせて最適な手法を選定することが重要である。

本研究では、大面積、且つ、高品質なグラフェンが得られる熱 CVD 法を用いることで、ランダム積層した多層グラフェンの合成を目指し条件探索に当たった。これに先立ち、富士通ではこれまで配線応用の観点から多層グラフェンの合成に取り組んできた。その過程において、低品質ではあるが、ランダム積層の多層グラフェンの合成に成功した経緯があり、グラフェンの積層構造制御には金属触媒の種類や合成温度条件の調整が鍵であることを見出しつつある。例えば、コバルト (Co) 触媒においては、比較的低温の合成ではランダム積層が得られるものの膜質が悪く、逆に高温合成では高品質ではあるが AB 積層になる、というトレードオフの関係があることが分かっている。そこで、2018 年度では、まずこれまで富士通で取り組んできた低温での多層グラフェン合成技術を背景に、最もランダム積層に適した合成条件の検討を行う。具体的には、Fe、Ni、Co などの触媒を基本として、各種金属膜を用いて従来実施していた合成条件を適用して多層ランダム積層グラフェン合成の再現性を確認する。また、そこで新たに得られた知見とこれまでの経験を指針として、各種金属とこれらの合金も考慮した最適な触媒膜の選定を行っていく。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov¹, A. K. Geim¹, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva¹, A. A. Firsov, *Science* **306** (2004) 666.
- [2] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 19912
- [3] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **324** (2009) 1312.
- [4] D. Kondo, K. Yagi, M. Sato, M. Nihei, Y. Awano, S. Sato, N. Yokoyama, *Chem. Phys. Lett.* **514** (2011) 294.

[5] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Nano Lett. **9** (2009) 30.

3. 1. 2 多層グラフェンの合成と光学特性評価 ～従来条件の再現性確認～

多層グラフェンの合成は熱 CVD 法により行った。原料となる炭化水素ガスの流量はグラフェンの結晶成長密度やグレインサイズに直接関わる合成パラメータであり、グラフェンの品質に大きく影響すると考えられる。本項では合成時における炭化水素ガスの流量比や成長時間、触媒膜厚を変化させることで、グラフェンの品質に対する影響を調べた。ラマン分光による解析の結果、ランダム積層した多層グラフェンが触媒膜上に成長していることが示唆され、これをもって合成実験の再現性が確認された。

3. 1. 3 多層グラフェンの合成と光学特性評価 ～合成条件最適化に向けた取り組み～

本項では、各種合成条件を変えることで形成するグラフェンにどのような影響が生じるかを調べた。具体的には、合成に用いる炭化水素ガスの種類を変えてグラフェン成長への影響を評価した。また、用いる金属触媒の種類と形成するグラフェンとの相関について調べた。これらの結果を踏まえてランダム多層グラフェンに最適な合成条件の検討を行った。今後、これらの知見が合成条件最適化に向けた重要な指針になると考える。

3. 1. 4 多層グラフェンの層数評価

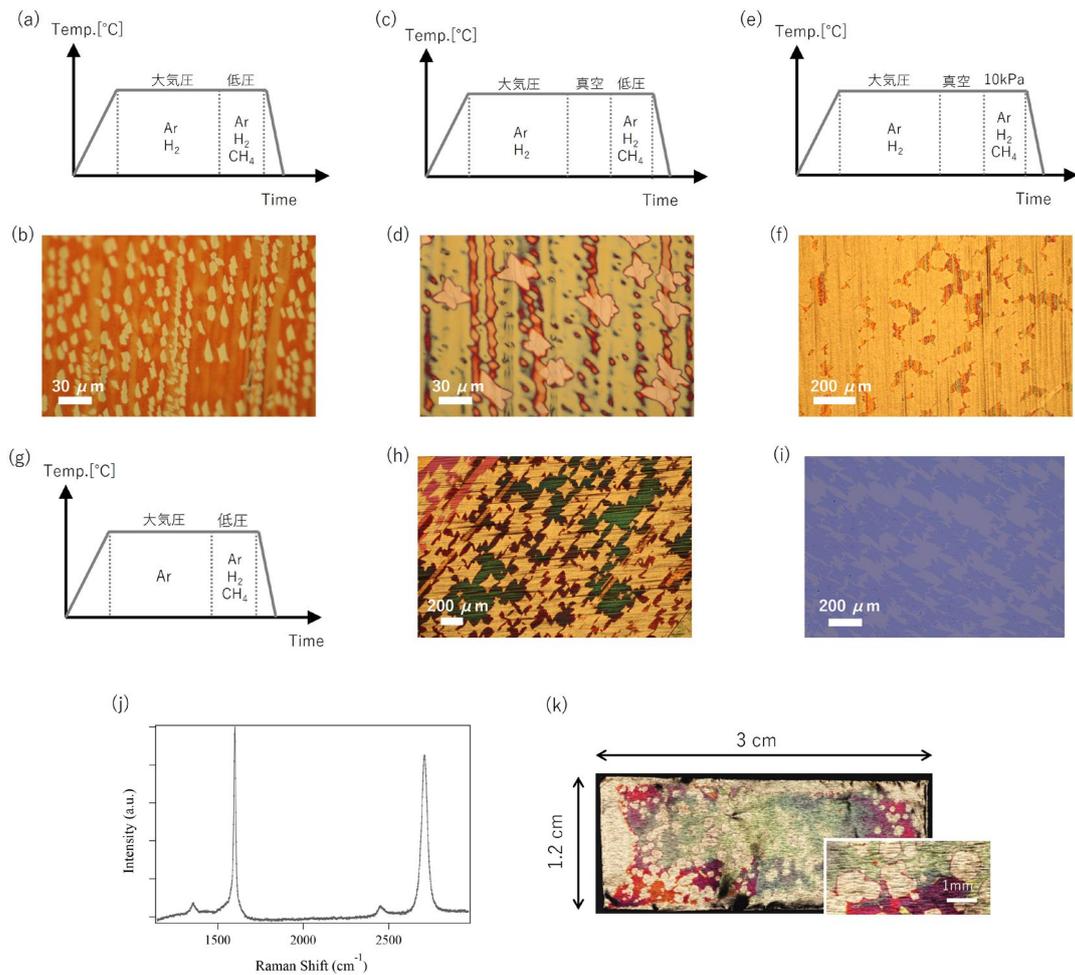
100 層以上の多層グラフェンを合成することを課題に挙げた。そこで、触媒膜上に合成したランダム多層グラフェンの層数を断面 TEM (透過電子顕微鏡) 観察により評価した。TEM 像の計測から多層グラフェンが 30 nm 以上の厚みを持つことが分かった。グラフェンの層間距離が 0.335 nm であることを考慮すると、層数はおよそ 100 層程度であることが示唆された。

3. 1. 5 多層グラフェンの合成と光学特性評価 ～品質向上に向けた取り組み～

これまでに得られた知見を基に、ランダム積層を有する高品質多層グラフェンの合成に取り組んだ。100層以上の厚いグラフェン膜が得られる条件を基に、触媒膜の前処理や合成プロファイルを再検討した結果、Gバンド及びDバンドのピーク強度比(G/D比)が50以上の高品質なグラフェンが合成できていることが確認できた。また、ラマン分光測定により多層グラフェンはランダム積層構造を有していることが示唆された。

3. 1. 6 単層グラフェンの合成

これまでに得られた知見を基に、高品質単層グラフェンの合成に取り組んだ。触媒金属として銅を選定し、Alfa Aesar社製の銅箔(純度99.8%、厚さ20 μm)を用いた。銅箔は前処理としてアセトンとIPAによる有機洗浄を行ったのち、酢酸に一晩浸漬させて表面の自然酸化膜を除去している。従来の合成では、図①-1(a)に示す合成プロファイルの通り、予備アニールと成長の2つのプロセスで構成される。アニールプロセスは表面不純物の除去、酸化銅の還元、および、再結晶化プロセスによる銅箔の結晶性向上の効果があり、合成されるグラフェンの品質に関わるプロセスである。合成には3ゾーン式の石英炉を用いている。合成前には必ず炉内を真空排気したのち、Arガスによるサイクルパージを数回繰り返すことで残留酸素濃度を低減させている。その後、水素(H_2)とアルゴン(Ar)の混合ガスで炉内を大気圧に満たしたのちに昇温を開始する。設定温度(1035 $^{\circ}\text{C}$)まで到達したら、1時間程度同温度に保持して銅箔の予備アニールを行う。合成プロセスでは真空排気しながらAr/ H_2 混合ガスにグラフェンの原料となるメタン(CH_4)を加えてグラフェンを成長させる。尚、今回示すグラフェンの合成時間は20分で統一している。図①-1(b)に標準的な条件でグラフェン合成した後の銅箔表面の顕微鏡像を示す。ここでは、グラフェンの核形成密度や結晶サイズが確認できるよう成長の途中で合成を終了させている。また、銅箔を大気中で加熱し露出している銅表面のみ酸化銅の膜を形成させることで、グラフェン島を可視化させている。写真に見える赤色の表面部分が酸化した銅箔表面、明るい箇所がグラフェン島である。グラフェンはまだ成長途中ではあるが、この合成条件でのグラフェンのグレインサイズは10~20 μm 程度と見積もられる。過去の報告において、グラフェン合成中に銅箔表面が酸化することでメタンの分解が促進され、かつ、核形成密度が低減することでグラフェンのグレインサイズが増大することが報告されている[1]。そこで、予備アニールと合成プロセスの間に真空中加熱プロセスを入れることで、残留酸素による銅箔表面の酸化を促し、グラフェン島の成長に影響を及ぼすかどうかを調べた。図①-1(c)と(d)にその合成プロファイルと形成したグラフェン島の写真を示す。合成条件は真空中加熱プロセスを導入したこと以外は標準条件と同じである。核形成密度は1/10以下に、グレインサイズは30 μm に



図①-1 (a), (c), (e), (g) CVD 合成の温度プロファイル. (b), (d), (f), (h) 合成後の銅箔表面の光学顕微鏡写真. (i) SiO₂/Si 基板上に転写した CVD 単層グラフェンの光学顕微鏡写真. (j) 転写後の単層グラフェン(i)のラマンスペクトル. (k) 銅箔上に形成したミリサイズのグラフェンの写真.

増大している。真空中加熱による銅箔表面の酸化の効果が得られたと考えられる。しかし、グラフェンの表面被覆率は低減した。次に、核形成密度を抑制したまま成長速度を増大させることを目的に、合成プロセス時の圧力を上げて成長したグラフェンの写真を図①-1(f)に示す。合成時圧力は 10kPa、合成時間は(c)と同じだが、グラフェンの成長が促進され被覆率は 90%に、グレインサイズは 100 μm まで増大した。

グラフェンの核形成を抑制しつつ更にグレインサイズを増大させるために、銅箔を予め大気中で加熱し、表面に酸化膜を形成させた状態のものをグラフェン合成に用いた。図①-1(g)、(h)に合成プロファイルと形成したグラフェンの写真を示す。ここでは銅箔

表面の酸化膜を残すため、予備アニールの段階で H_2 は導入していない。同じ合成時間で、200 μm に達するサイズのグラフェン島が得られた。まだ成長途中の段階であるため、単層グラフェンの全面成長が実現した際にはより大きなグレインサイズになることが期待できる。図①-1(i)、(j)に SiO_2/Si 基板上に転写した後の写真と取得したラマンスペクトルを示す。均一な単層グラフェンが形成していることがコントラストから分かる。スペクトルにはわずかに D バンドが観測されたが、比較的高品質のグラフェンが合成できていることが示唆された。最後に、同じ条件で合成プロセス時の圧力を 10 kPa に上げたときの銅箔の裏面に成長したグラフェンの様子を図①-1(k)に示す。表面には 1 mm 大のグラフェンが複数形成していた。このような大きいサイズのグラフェン成長の要因はまだ明らかではないが、台座に用いている石英板 (SiO_2) からの酸素供給が一因である可能性が考えられる。

今回の実験では、合成中、および、合成開始前の銅箔表面の酸化状態がグラフェンの核形成密度と成長速度に大きく影響を及ぼすことが確認され、結果的に最大の素子サイズを超えるグラフェンの合成に成功した。また、特殊な条件の下では、ミリサイズを超える単結晶グラフェンを短い合成時間で得ることができた。今後はグラフェンのグレインサイズを保持しつつ、さらに膜質を向上させられるよう合成条件の最適化を継続的に続けていく。

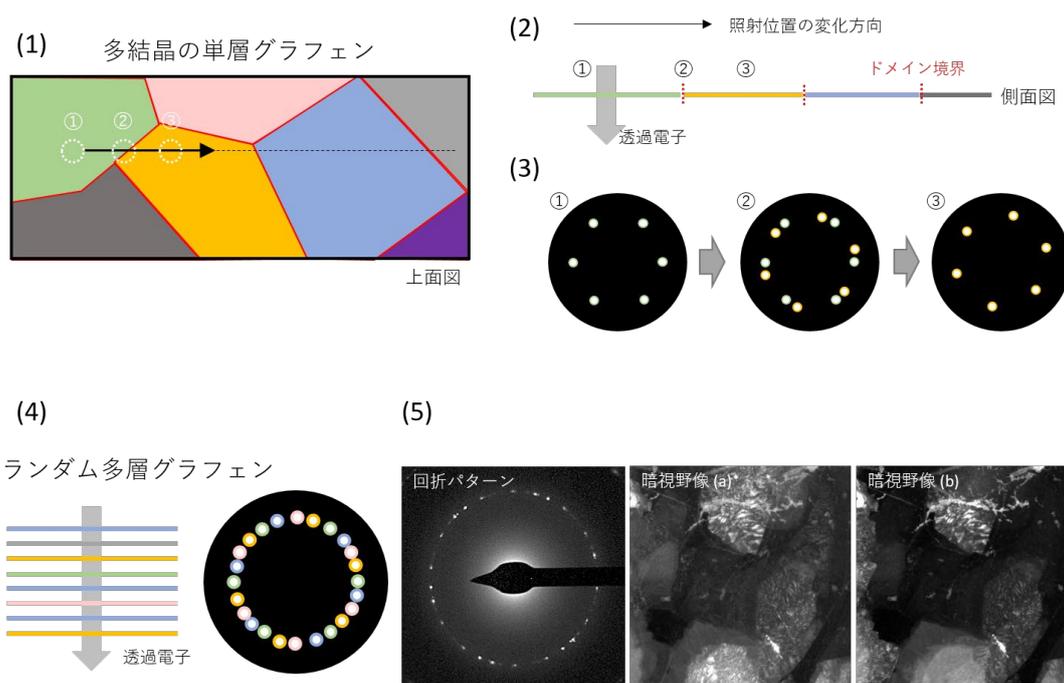
参考文献

[1] Xiaozhi Xu, Zhihong Zhang, Lu Qiu, Jianing Zhuang, Liang Zhang, HuanWang, Chongnan Liao, Huading Song, Ruixi Qiao, Peng Gao, Zonghai Hu, Lei Liao, Zhimin Liao, Dapeng Yu, Enge Wang, Feng Ding, Hailin Peng and Kaihui Liu, Nat. Nanotechnol., **11** (2016) 930.

3. 1. 7 多層グラフェンのグレインサイズ評価法の検討

ランダム積層多層グラフェンのグレインサイズの評価方法はまだ確立されていない。本項目では、まず TEM を用いたグラフェンのグレインサイズ評価手法について概説したのち、ランダム多層グラフェンを評価する際の問題点を述べる。次に、この課題を克服するための方法について検討し、実際の実験結果を基に議論していく。

グラフェンのグレインサイズ評価には TEM を利用した方法が広く採用されている。但し、通常（明視野像）の低倍率観察では各グレインの結晶配向の違いやグレイン境界まで見ることができないため、多結晶のグラフェンでも全体が 1 枚のシートに見えてしまう。そこで、グラフェンによる電子線回折スポットから結像された暗視野像を取得することで、その電子回折に寄与するグラフェンのグレインを可視化する手法が行われている。図①-2 にその模式図を示す。(1)に示すように、多結晶の単層グラフェンは、面内

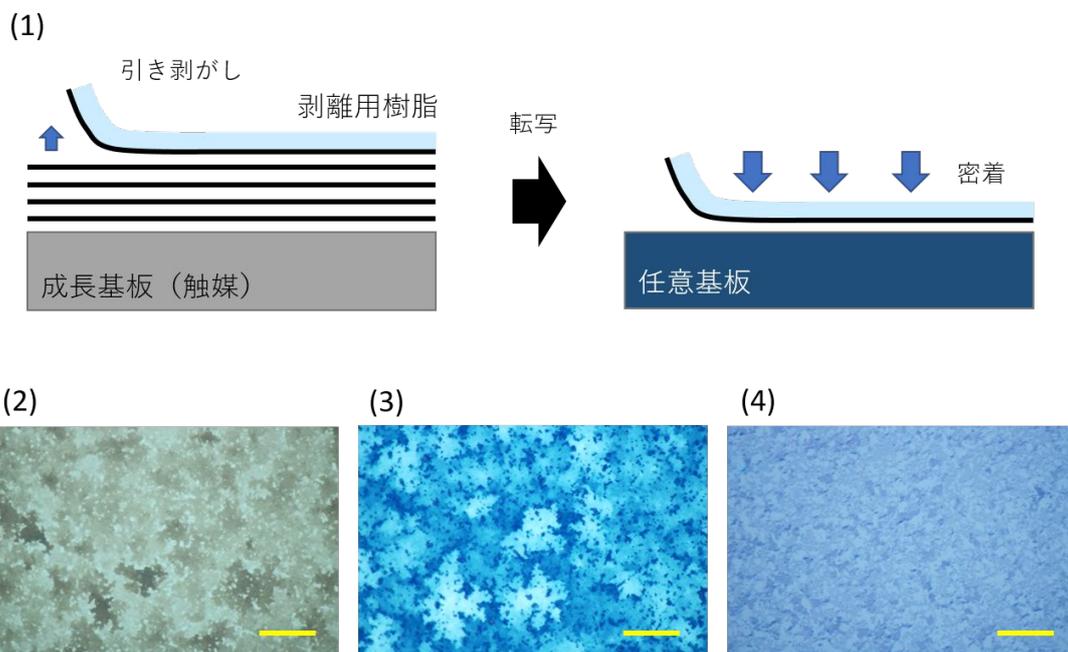


図①-2 TEM によるグレインサイズ評価手法の模式図。単層の多結晶グラフェンの (1) 上面図と (2) 点線に沿った断面図、および、(3) 得られる回折パターン。(4) ランダム多層グラフェンの側面図と回折パターンの模式図。異なる回転方位に配向したグラフェン層とそれに対応する回折パターンをそれぞれ異なる色で表現している。(5) 実験により観察されたランダム多層グラフェンの回折像と、異なるスポットから得られた暗視野像。

回転した複数のグレインがグレイン境界（赤線）を介して接している。模式図では結晶配向の異なる（互いに回転した）グレインをそれぞれ違う色で表現している。1つのグレインのサイズが電子線の照射面積より十分大きい場合、電子線をこのようなグラフェン上の任意の1点（①）に垂直に照射したとき、スクリーン（CCD検出器）上にはいま照射されているグレインの配向方位を反映した透過電子回折パターンが映し出される。グラフェンの場合、(3)のように honeycomb 結晶構造に由来した6つのスポットが1セットとして観測される。このとき、①に映し出された電子線スポットの位置にアパーチャーを合わせ、そこから取り込まれる回折電子を結像させると、いま照射している（回折電子に寄与する）緑色のグレインのみが明るく見える暗視野像が得られ、その面積を見積もることができる。サンプルを徐々に左に動かしていく（相対的に電子線の照射位置が右に動く）と（②）、電子線が結晶粒界にかかった時点で2種類のパターンが重ね合わさった回折像が得られる。これは配向方向が異なる緑と黄のグレインからの回折パターンを同時に見ていることを意味する。さらに照射位置が右に動いていくと（③）、黄のグレインのみからの回折パターンだけが見えるようになる。このようにしてサンプル（照射）位置を動かしながら、変化する回折パターンから暗視野像を結像させつつ各グレインを可視化することでグレインの形状やサイズの計測を行うことができる。

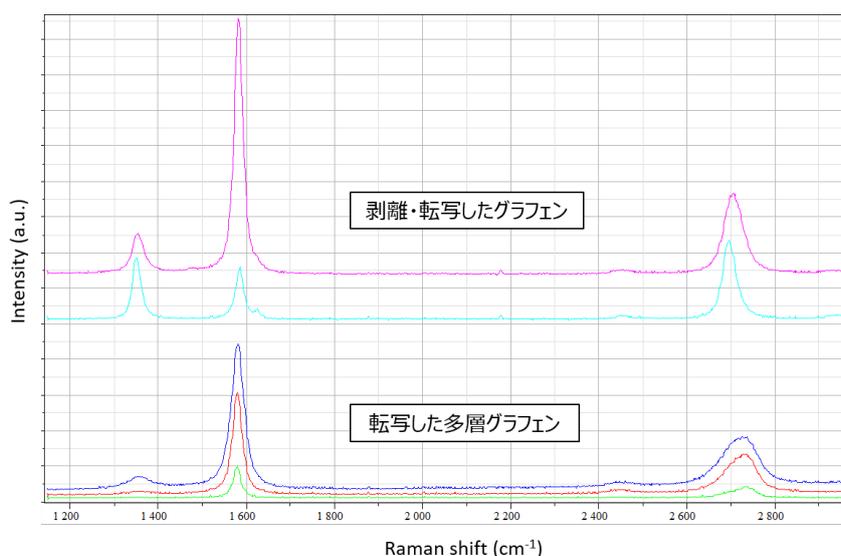
これと同じ手法をランダム多層グラフェンに適用しようとしたとき、解析上大きな問題が発生する。(4)にランダム多層グラフェンとそこから得られる回折パターンの模式図を示す。ランダム積層の場合、多層グラフェンを構成する各層のグラフェンは互いに回転した関係になっている。よって、それら全ての層を透過した電子線による回折パターンは、異なる回転方位に配向した層の数と同じだけの回折パターンが重なって投影されたものになる。実際にランダム多層グラフェンのTEM観察から得られた回折パターンを(5)に示す。任意の1点に照射した場合でも、互いに密接した多数の回折スポットが観測された。これは、異なるスポットから暗視野像を取得しても同じ領域が明るく見える、つまり、各層のグラフェンのグレインが全て重なって見えてしまうことを意味する。現在の装置では透過電子から情報を層の深さ方向に分解して解析することができないため、各層のグレイン境界を個別に判別することは非常に困難である。暗視野像(a)、(b)はそれぞれ異なる回折スポットから実際に取得したものであるが、互いに多くの領域が同様に明るく（白く）表示されていることが分かる。これらの像からは、明るく見える領域が同じ層で繋がった同一のグレインなのか、または、たまたま近い回転方位に配向したグレインがそれぞれ別の層に存在しているのか判別することができず、厳密なグレインサイズを見積もることができない。

上記の理由から、TEMにより各層のグレインサイズを見積もるには、多層グラフェンから単層、あるいは、解析可能な範囲の層数分だけを剥離・分離したのちに分析する方法が考えられる。そこで、まずは多層グラフェンから単層、または数層グラフェンを剥離する手法の検討を行い、実際に実験を試みて本手法の可能性を検証した。



図①-3 (1)剥離転写プロセスの模式図. (2)CVD 合成した触媒金属基板上的多層グラフェン、(3)転写した多層グラフェン、(4)剥離転写したグラフェン、の顕微鏡写真. スケールバーは 20 μm .

図①-3 に実際に行ったグラフェンの剥離プロセスの模式図を示す。まず、CVD 合成した多層グラフェン試料を用意する。多層グラフェンは基板に堆積させた金属触媒膜上に形成している。この上に、剥離基材となる樹脂シートを密着させる。この時、樹脂の種類や硬さに応じて適宜圧力や熱を加えることによって、樹脂とグラフェンとの密着性を向上させる。その後、試料（成長基板）を固定した状態で樹脂を引き剥がすことで、樹脂との界面近傍のグラフェンを物理的に多層グラフェンから剥離する。樹脂側に密着した状態のグラフェンを、グラフェンが下向きにある状態で任意の基板上に載せ、ここでも適宜圧力や熱を加えて基板とグラフェンとを強く密着させる。最後に樹脂を基板から剥がすと、基板上に転写されたグラフェンが得られる。このようにして実際に転写試験を行い、得られた結果を示す。(2)は元の多層グラフェンの顕微鏡写真である。層数の異なる多層グラフェンのグレインが基板表面全体に成長しており、それらが濃淡の違いとして見えている。(3)は、この多層グラフェンの膜全体を従来の方法[4]で SiO_2/Si 基板上に転写したものであり、比較として載せている。元基板と同様の模様がグラフェン層の厚みの違いに応じた濃淡として見えている。そして、今回検討したプロセスにより多層グラフェンの表面からグラフェンを剥離・転写した後の基板の写真を(4)に示している。多層グラフェン全体を転写した基板と比較して剥離・転写したグラフェンの色合



図①-4 (上) 剥離転写したグラフェン、および、(下) 転写した多層グラフェンのラマンスペクトル. 明瞭にするため、縦方向に各スペクトルをオフセットさせて表示している.

い(基板と干渉色)が十分に薄いことから、表面近傍の一部のグラフェン層のみが転写できていることが分かる。図①-4 にラマンスペクトルを示す。下が転写した多層グラフェン(図①-4 (3))、上が剥離転写したグラフェン(図①-4 (4))から得られたスペクトルである。転写した多層グラフェンからはAB積層に由来した多層グラフェンのスペクトルが観察された。また、厚みのばらつきに応じたシグナル強度の差も見られた。一方、剥離転写したグラフェンからは、濃淡に応じておおまかに2種類のシグナルが観察された。1つは比較的干渉色が濃い箇所測定したピンク色のスペクトルで、2Dバンド(2700 cm⁻¹付近)よりGバンド(1600 cm⁻¹付近)の強度が大きいことから、そのグラフェンが複数層であることを示唆している。もう1つは干渉色が最も薄い箇所測定したスペクトルで、水色で示している。こちらは逆に2Dバンドの方がGバンドより強度が大きく、2Dバンドも左右対称の形を示していることから単層のグラフェンであると考えられる[3]。以上の結果から、CVDで合成した多層グラフェンの表面から1層~数層のグラフェンを剥離し、別基板に転写できることが確認された。一方で、SiO₂/Si基板表面が露出している箇所も多く見受けられた。樹脂側には剥離したグラフェンがほとんど残されていないことが確認されたため、剥離の際に所々グラフェンが千切れていることが示唆された。転写した多層グラフェンと比較して、剥離転写したグラフェンのスペクトルでDバンド(1350 cm⁻¹付近)が大きいのはこのようなダメージに由来していると考えられる。成長後の多層グラフェンには層数の異なるグレインが点在しており、

表面には層数のばらつきに応じた原子レベルの凹凸があると考えられる。よって、多層グラフェンと樹脂との間にわずかな隙間が生じ、密着が不十分な箇所では剥がれや千切れの原因になっていると考える。TEMによるグレインサイズ評価を目的として本剥離転写を行う場合、少なくともグレインサイズよりも大きい面積のグラフェンを切れ目のない状態で剥離しなければならないため、この対策については今後さらなる検討が必要になる。まずは、密着性向上のためにプロセスの最適化や見直しを図っていくことが一つの方針となる。また、より硬度の低い樹脂を用いて微小な凹凸に沿って密着させたり、樹脂をゲル状の状態ではグラフェン表面に塗布・硬化することで隙間が生じないようにしたりなど、プロセスのみならず材料から見直す必要もある。

参考文献

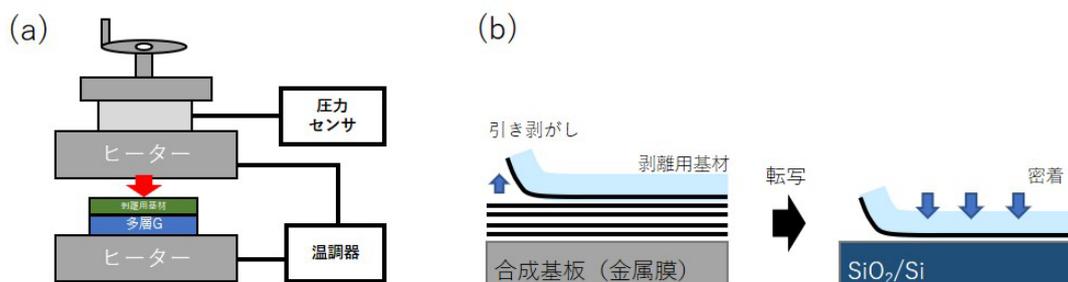
- [1] D. A. Porter, K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Chapman & Hall (1992).
- [2] J. Hass, F. Varchon, J. E. Milla' n-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, Phys. Rev. Lett., **100** (2008) 125504.
- [3] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 187401.

3. 1. 8 グレインサイズ評価サンプルの作製

前項では、ランダム積層多層グラフェンのグレインサイズの評価方法はまだ確立されていないこと、また、一般的に用いられている TEM による評価手法での問題点について説明した。本項ではこれらの課題を克服すべく開発を行っている、多層グラフェンからの引き剥がし転写について概説する。その後、新たに開発した剥離転写法の結果を示すとともに、最終的に作製したグレインサイズ評価用 TEM サンプルについて説明する。また最後に、TEM に代わる評価手法についても検討する。

図①-5に実験に用いたグラフェン剥離転写装置とプロセスの模式図をそれぞれ示す。装置はヒーターを内蔵した上下のプレートと温調器、圧力センサで構成され、ハンドル操作で上下プレート間に圧力を掛けることができる。ヒーター温度は温調器により制御でき、圧力はセンサによりモニターされている。剥離元の基板として鉄膜上に CVD 合成した多層グラフェンを用いた。また、引き剥がし用の剥離基材にはジメチルポリシロキサン樹脂シートを用いた。手順はまず(a)に示すように多層グラフェンの上に剥離基材となる樹脂シートを密着させる。その後プレートにより樹脂/グラフェン間に圧力を掛けながら加熱をすることで両者の密着性を向上させる。今回、押しつけ圧力を $0.5 \sim 20 \text{ N/mm}^2$ 、加熱温度は室温 $\sim 160^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて剥離できるグラフェン膜の密度やサイズ、厚みの違いを調査した。その後、剥離元基板を固定した状態で樹脂シートを引き剥がすことで、樹脂との界面近傍のグラフェンを物理的に多層グラフェンから剥離する。グラフェンが密着した状態の樹脂を、グラフェンが転写先の任意の基板側に向いている状態で基板表面に載せ、ここでも圧力や熱を加えて基板とグラフェンとを強く密着させる。最後に樹脂を基板から剥がすと、基板上に転写されたグラフェンが得られる。

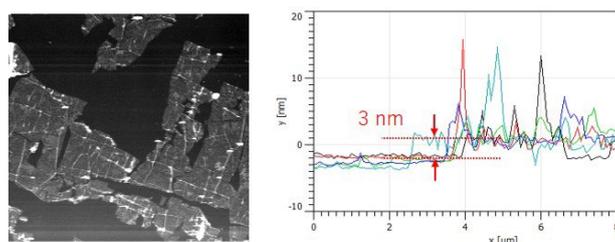
加熱温度を上げると剥離基材の樹脂がグラフェン剥片表面に残りやすくなる傾向がみられた。図①-6に剥離した単層グラフェンの原子間力顕微鏡 (AFM) 像とラインプロファイルを示す。ラマン測定によりこのグラフェンの G バンドのピーク強度は 2D バン



図①-5 (a) グラフェン剥離転写装置、および、(b) 剥離転写プロセスの模式図。

ドのそれと比較して 1/2 程度と小さく、かつ、2D バンドの形状がシングルピークであることを確認した。図①-7(d)にそのラマンスペクトルを示す。これは典型的な単層グラフェンのスペクトル形状である[1]。しかし、AFM 測定の結果、その厚みが約 3 nm であることが分かった。SiO₂/Si 基板上でのグラフェン単層の厚みは 0.3 nm 程度であることが報告されており[3]、この厚みの違いは剥離基材の残渣によるものであると考えられる。TEM 分析においてこの程度 of 非晶質性の残渣は電子線回折に寄与しないため、今回の目的であるグラフェンのグレインサイズ評価にはほとんど影響を及ぼさないと考えられる。しかし、ラマン分光や電気特性評価においてはシグナルのバックグラウンドの増大やグラフェンへのドーピングなどを引き起こす恐れがある。

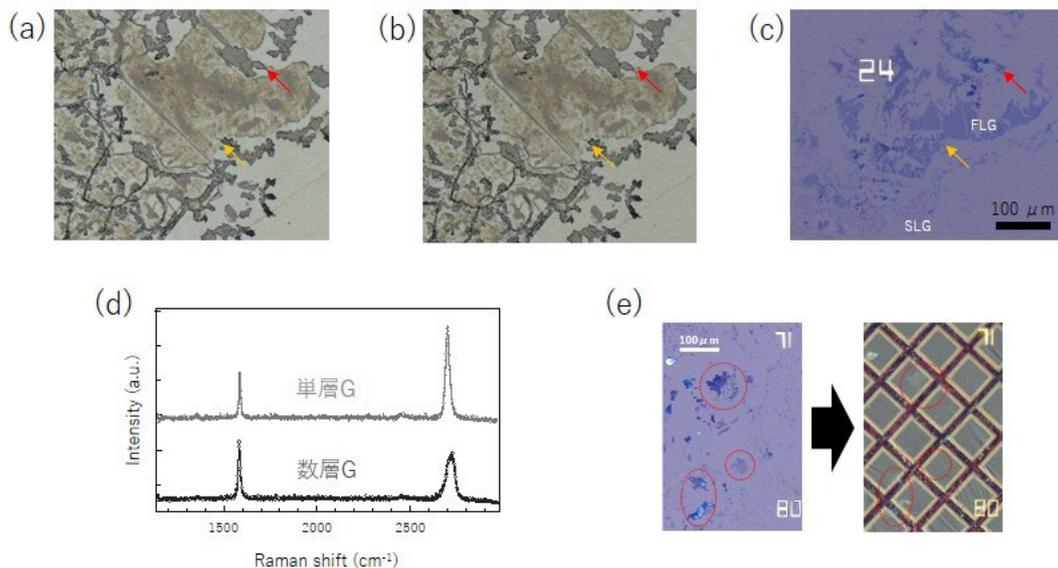
上記のような手順・条件で剥離・転写した SiO₂/Si 基板上のグラフェン剥片と剥離前後の Fe 膜上の CVD 多層グラフェンの光学顕微鏡写真をそれぞれ図①-7 に示す。両基板とも層数の異なるグラフェンは色の濃淡の違いとして見えている。剥離・転写後のグラフェン剥片はコントラストが非常に薄く、層数としては単層～数層がおもであり、50 μm を超えるサイズのものが得られている。また、剥離転写したグラフェンのラマンスペクトルを見ても明瞭な D バンドが観測されないことから、剥離によるダメージ無いたことが確認された。(a)と(b)は剥離した後のグラフェン剥片(c)が元々あった場所の剥離前後の Fe 膜上多層グラフェンの写真であるが、剥離後の基板上には多層グラフェンが変わらず残存していることが確認でき、またコントラストもほとんど変化していないことから表面の数層のみを剥離できていることが分かる。(e)は予め合わせマークを形成してある SiO₂/Si 基板上に転写したグラフェン剥片と、それを TEM グリッド上に転写した後の顕微鏡写真である。ここでの転写は、従来から知られているポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いた転写法を採用した[4]。具体的には、グラフェン剥片が転写された SiO₂/Si 基板上に PMMA をスピコートにより堆積させ、加熱乾燥後に基板を HF (フッ化水素酸水溶液) に浸漬させて SiO₂ を除去させた。これにより PMMA 膜に支持されたグラフェン剥片を SiO₂/Si 基板から分離し、TEM グリッド上へと載せ替えることができる。このようにして合わせマークと共にグラフェン剥片がカーボン被膜付き TEM グリッド上にそのまま転写できていることが確認できた。今後は、こうして剥離・転写したグ



図①-6 単層グラフェンの AFM 像 (左) とラインプロファイル (右) .

ラフェン剥片の TEM 分析を行い、グレインサイズ評価を進めていく予定である。

TEM 分析以外にも、グラフェンのグレインサイズを評価できる方法がいくつか報告されている。1つは液晶分子を用いたグレインの可視化である。液晶をグラフェン表面にスピコートにより塗布すると液晶分子がグラフェンの結晶方向に沿って配向することを利用するもので、偏光を用いた顕微鏡観察において偏向角度に応じて個々の回転グレインの明暗が変化して見える[5]。この手法の利点としては、グラフェンの転写を必要としない点や光学顕微鏡といった簡便な設備で観察できる点である。一方で、可視化できるのは最表面のグラフェン層のみで、層内部のグレインサイズを調べることができないという問題がある。もう1つの手法は TEM と同じく電子線回折を利用した低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) である[6]。TEM は数十～数百 keV 程度の高いエネルギーの電子線により観察するのに対し、LEEM は数～数十 eV 程度の非常に低いエネルギーの電子線を用いており、エネルギーを変えることで表面近傍のグラフェン層のグレインサイズを深さ方向を変えながら調べることが可能である。この手法もグラフェンの転写を必要としないためサンプル準備が容易である。しかし、LEEM は広く用いられている分析手法ではないため、本装置を所有している研究機関は非常に少ない。そこで、我々は汎用性



図①-7 剥離転写前(a)と後(b)の Fe 膜上多層グラフェン、および、SiO₂/Si 基板上に転写されたグラフェン剥片(c)の光学顕微鏡写真。写真の中の赤と黄色の矢印は剥離転写前後での同一の場所(グラフェン剥片)を示している。(d)剥離転写後の単層および数層グラフェンのラマンスペクトル。明瞭にするため、単層グラフェンのスペクトルは縦方向にオフセットさせて表示している。(e)SiO₂/Si 基板上から TEM グリッド上へと転写したグラフェン剥片の顕微鏡写真。赤丸で囲んだ部分は同一のグラフェン剥片を示している。

が高く幅広い分野で使用されている TEM を用いた評価方法を採用し、サンプル作製法の検討と開発を進めた。

参考文献

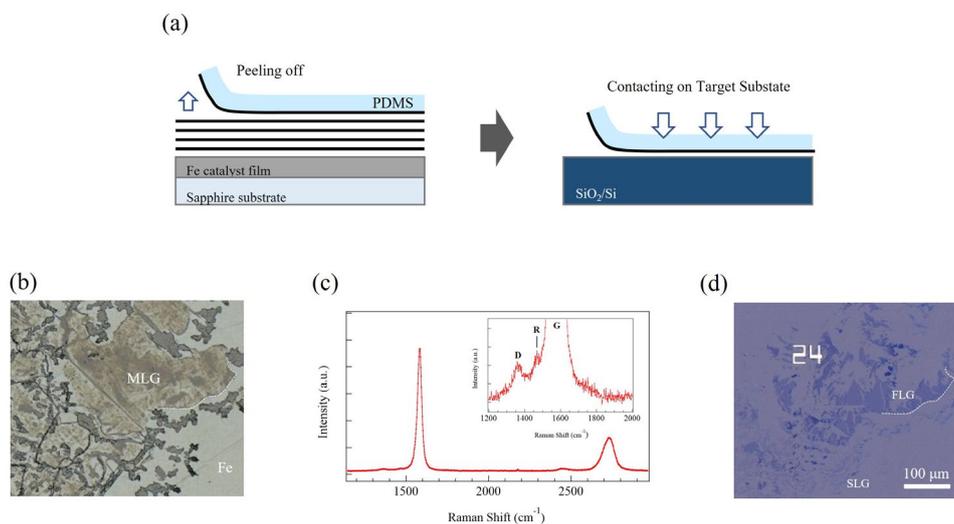
- [1] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 187401.
- [2] L.M. Malarda, M.A. Pimentaa, G. Dresselhaus b, M.S. Dresselhaus, *Physics Reports*, **473** (2009) 51.
- [3] Li Tao, Caiyu Qiu, Fang Yu, Huaichao Yang, Minjiang Chen, Gang Wang, and Lianfeng Sun, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 10079.
- [4] Alfonso Reina, Hyungbin Son, Liying Jiao, Ben Fan, Mildred S. Dresselhaus, Zhong Fan Liu, and Jing Kong, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 17741.
- [5] Dae Woo Kim, Yun Ho Kim, Hyeon Su Jeong and Hee-Tae Jung, *Nat. Nanotechnology*, **7** (2012) 29.
- [6] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075413.

3. 1. 9 CVD 多層グラフェンからのグラフェン剥離による TEM サンプル作製とグレインサイズ評価

2020 年度に引き続き、2021 年度はグレインサイズ評価を目的とした TEM サンプルの作製を行った。これまでの取り組みでは、グラフェン剥離転写装置の導入により温度と圧力を制御することで CVD 多層グラフェンから数層のグラフェン剥片を剥離することに成功している。また、ラマン分光分析の結果、剥離されたグラフェンにはダメージが入っていないことも確認している。一方で、剥離できたグラフェン剥片の形やサイズはランダムであった。2021 年度は、剥離する前の CVD グラフェンにパターニングを実施し、上記課題の改善に取り組んだ。また、TEM グリッド上に転写することで TEM 観察サンプルを作製し、グレインサイズの解析も行った[1]。

試料となるランダム積層の多層グラフェン は CVD により合成した。触媒にはサファイア基板にスパッタリング法により堆積させた 500 nm 厚みの Fe 膜を用いた。サンプルを水素とアルゴンの混合ガス雰囲気において 1035°C まで昇温し、大気圧で 1 時間加熱した。次いで、10 kPa に減圧したのち、少量のメタンを導入しながら 20 分保持したのち、室温まで冷却した。

剥離転写装置はヒーターを内蔵した上下のプレートと温調器、圧力センサで構成され、ハンドル操作で上下プレート間に圧力を掛けることができる。ヒーター温度は温調器に

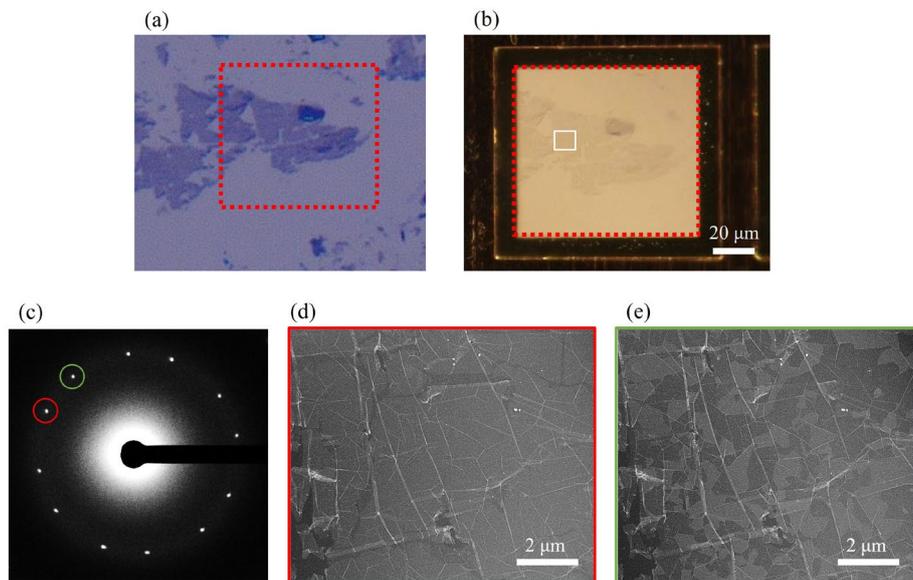


図①-8 (a) 剥離転写プロセスの模式図、(b)剥離前の Fe 膜上の多層グラフェン (MLG)、(c)多層グラフェンのラマンスペクトル、(d)SiO₂/Si 基板上に転写した剥離グラフェン。

より制御でき、圧力はセンサによりモニターされている。引き剥がし用の剥離基材にはジメチルポリシロキサン樹脂シート(WF film from Gel-Pak, retention level X4, gel thickness 1.5 mil)を用いた。図①-8(a)にプロセスの模式図を示す。剥離基材をCVD 多層グラフェン表面に密着させ、80°Cに保持させた状態で 0.3 N/mm² の圧力で 30 sec 保持させたのち、基板から引き剥がした。その後、剥離されたグラフェンが密着している側の剥離基材の面を、酸素プラズマクリーニングした SiO₂/Si 基板表面に密着させて 80°Cで 60 分保持させてのち、ゆっくり基板から剥がした。以上の操作により、SiO₂/Si 基板上に剥離されたグラフェン剥片が得られる。TEM グリッドへの転写はポリメチルメタクリレート (PMMA, 950K A4, MicroChem) を支持膜に用いた従来の転写法を用いて行った[2]。剥離したグラフェン剥片が転写された SiO₂/Si 基板上に PMMA をスピンコート (3000 rpm) により塗布し、150°Cのベーキングにより乾燥させた。その後、サンプルをバッファードフッ化水素酸に浸水させて SiO₂ 膜をエッチングし、水面に浮いた PMMA 支持膜を水洗したのち TEM グリッド基板に載せた。TEM グリッドには Au 製のカーボン被膜付きグリッドを用いた。

グラフェンのパターニングは従来のフォトリソグラフィにより行った。CVD 多層グラフェンが合成された基板上にレジストを塗布し、ライン&スペースのパターン加工によりリボン形状のパターニングを施した。次に露出した箇所のグラフェンを酸素プラズマによりエッチングし、最後にレジストを有機洗浄により除去した。剥離プロセスはパターニングが無い場合の手順と同じである。TEM 観察は Hitachi H-9500 を用いて加速電圧 100 kV の条件で行った。ラマン分析は Horiba Jobin Yvon LabRAM HR-800 により、488 nm レーザーを用いて行った。

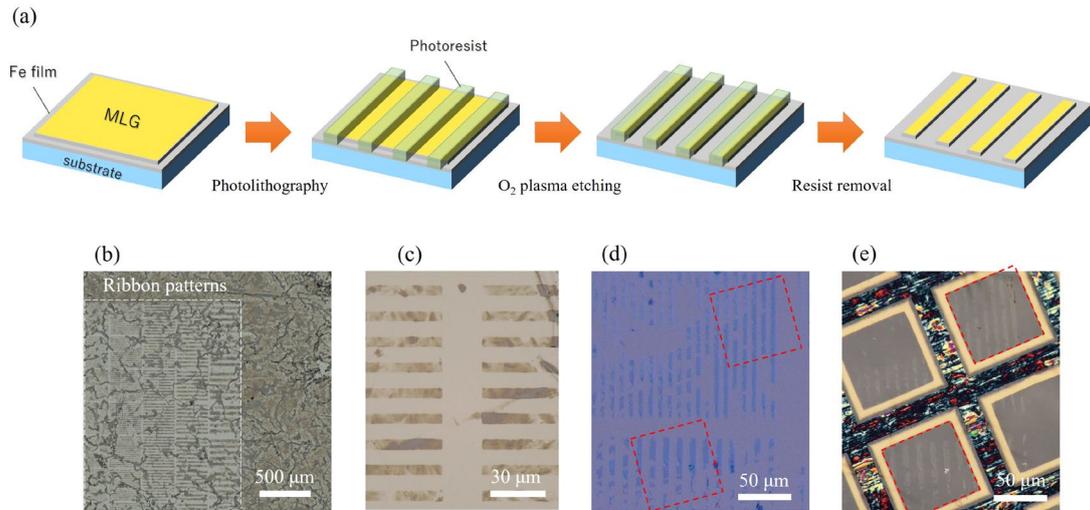
図①-8(b)に引き剥がしに用いた CVD 多層グラフェンの写真を示す。グラフェンは場所によって色味が異なっており、これは形成している層数の違いによるコントラスト差に起因する。ラマンスペクトルを取得すると 2D バンドは対称的なピーク形状であり、D バンドと G バンドの間に回転角度に依存してラマンシフトが変化する rotation mode (R) [3-5]が確認されることから、ランダム積層であることが示唆された(図①-8(c))。 (d)は剥離したグラフェンをマーカー付きの SiO₂/Si 基板に転写した後の写真であり、(b)に示す箇所から剥離されたものである(白線は同一箇所を示している)。コントラストの薄い数十ミクロンサイズの単層~数層のグラフェン膜が多層グラフェンから得られていることが分かる。このようにして得られた数層から成る薄いグラフェン剥片を TEM グリッド上に転写した。図①-9(a)は SiO₂/Si 基板上に得られたグラフェン剥片、図①-9(b)はそれを TEM グリッド上に転写した後の写真である。TEM グリッドへの転写前後でグラフェン剥片には変化は見られず、そのままの形状を保持したまま転写されていることが分かる。(b)の四角で囲んだ領域で取得した制限視野回折 (SAED) パターンを図①-9(c)に示す。パターンからはグラフェンの結晶格子を反映したヘキサゴナルスポットが 2 セット観察された。これは剥片が 2 層のグラフェンで構成されていることを示



図①-9 (a) SiO₂/Si 基板上に剥離転写したグラフェン剥片、(b)TEM グリッド上に転写した(a)のグラフェン剥片. 赤い点線は転写前後の同一のグラフェン剥片を表している、(c)グラフェン剥片の SAED パターン、(d) (c)の赤丸で囲んだ回折スポットから得られた暗視野像、(e) (c)の緑丸で囲んだ回折スポットから得られた暗視野像.

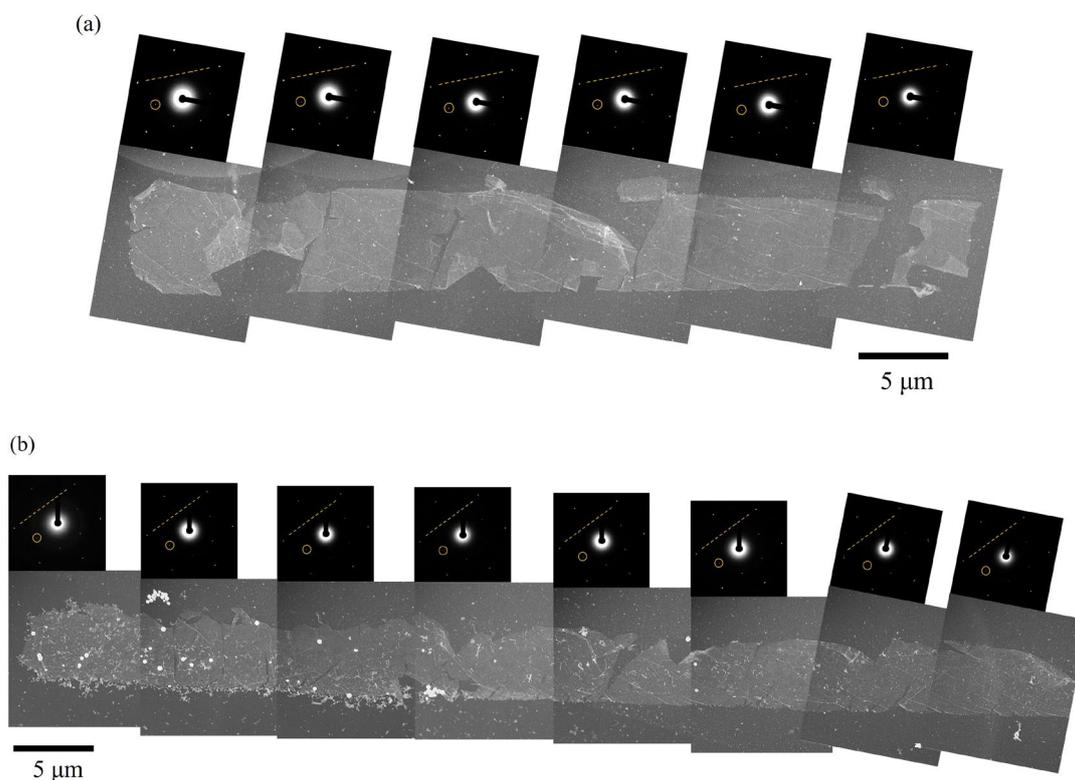
唆している。赤と緑の丸で囲った回折スポットを結像することで得られた暗視野像を、それぞれ図①-9(d)と(e)に示す。明るく見えている領域が、そのスポットに由来するグラフェンであることを示している。赤い回折スポットから得られた暗視野像からは均一なグラフェン膜が観察された。これは視野全体に亘って同一方位に配向した結晶膜、すなわち、単結晶のグラフェンが存在していることを意味している。一方、緑の丸で囲んだ回折スポットから得られた暗視野像では、不定形の断片的なグラフェンが観察された。これは、剥離の際に元々1枚に繋がっていたグラフェンが多くの箇所でも局所的に千切れながら引き剥がされたことを示唆している。このような結果は表面近傍のグラフェン層がCVD多層グラフェンから不均一に剥がれていることに起因するが、この理由としてはグラフェンのエッジが金属触媒膜と強固に結合していることが考えられる[6]。この対策として、グラフェンが剥がれ始める最初の起点となるエッジを人工的に作ることが効果的であると考えられる。そこで、合成後の as-grown 試料の多層グラフェン表面にフォトリソグラフィによってレジストをパターンニングし、リボン形状にグラフェンを加工した。

図①-10(a)に加工工程の模式図を示す。レジストパターンニングは通常のフォトリソグ



図①-10 (a) 多層グラフェン (MLG) のリボン加工工程の模式図、(b)リボン形状にパターニングした Fe 膜上の多層グラフェンの顕微鏡像、(c)拡大した(b)の顕微鏡像、(d) (b)の多層グラフェンから剥離し、 SiO_2/Si 基板上に転写した後のグラフェンの顕微鏡像、(e) (d)のグラフェンを TEM グリッド上に転写した後の顕微鏡像。赤い点線は転写前後の同一のグラフェンリボンを表している。

ラフィにより行い、レジストを太さ (幅 5、7、10、15、20、30 μm) の異なるリボン形状にパターニングした。グラフェンのエッチングは酸素プラズマによって行った。多層グラフェンのパターニング後の基板表面の写真を (b) と (c) に示すが、コントラスト差によるグラフェンの有無が明瞭に確認でき、エッチング箇所のグラフェンが完全に消失していることをラマンにより確認した。この基板から剥離したグラフェンを SiO_2/Si 基板上に転写した写真を (d) に示す。パターニングされた多層グラフェンと同じ形状のグラフェンリボンが基板上に転写できていることが確認できる。得られたグラフェンリボンの長さは 50~100 μm に達し、コントラストは一様であることから、均一な層数のグラフェン膜が得られていることが分かる。(e) は (d) に示す箇所のグラフェンリボンをカーボン被膜付きの TEM グリッド上に転写した後の写真であるが、 SiO_2/Si 基板上と同じ配置のままグラフェンを転写できていることが分かる。グレインサイズ評価は電子回折パターンから得られた暗視野像から見積もった。装置仕様により暗視野像の視野サイズは数ミクロン角に制限されるため、暗視野像をリボンの方向に沿ってパノラマ撮影的に取得することで広範囲を観察した。図①-11 (a) にはグラフェンリボンの SAED パターンとそれぞれ対応した暗視野像を繋げたものを示す。グラフェンの一部は捲れたり亀裂が入っていたりするものの、リボンの形状を保持していることが分かる。全ての SAED パターンからは 1 セットのヘキサゴナルスポットが得られた。グラフェンがランダム積層し



図①-11 (a), (b)剥離したグラフェンリボンのSAEDパターンと暗視野像

ていることを考慮すると、この結果は剥離されたグラフェンが単層であることを示している。また、リボン全長に亘ってすべてのSAEDパターンの配向が揃っていることから、少なくとも観察視野内のグラフェンは単一グレインであり、そのサイズは50 μm を超えることが明らかになった。他のグラフェンリボンの観察結果を図①-11(b)に示す。こちらでも70 μm におよぶグラフェンリボンが得られており、同様にすべてのSAEDパターンのorientationが揃っており、観察視野内においてグラフェンリボンが単一グレインであることが示された。これらの結果から、我々が合成したFe膜上のランダム積層グラフェンのグレインサイズは少なくとも50~100 μm 程度であることが分かった。また、今回の引き剥がしの手法がランダム積層多層グラフェンのグレイン構造解析において有用であることが示された。

参考文献

[1] Kenjiro Hayashi, Naoki Fushimi, Masako Kataoka, Daiyu Kondo and Shintaro Sato, *Nanotechnology*, **34** (2023) 055701.

- [2] Alfonso Reina, Hyunbin Son, Liying Jiao, Ben Fan, Mildred S. Dresselhaus, Zhong Fan Liu, and Jing Kong, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 17741.
- [3] Rui He, Ting-Fung Chung, Conor Delaney, Courtney Keiser, Luis A. Jauregui, Paul M. Shand, C. C. Chancey, Yanan Wang, Jiming Bao, and Yong P. Chen, *Nano Lett.*, **13** (2013) 3594.
- [4] V. Carozo, C. M. Almeida, B. Fragneaud, P. M. Bedê, M. V. O. Moutinho, J. Ribeiro-Soares, N. F. Andrade, A. G. Souza Filho, M. J. S. Matos, B. Wang, M. Terrones, Rodrigo B. Capaz, A. Jorio, C. A. Achete, and L. G. Cançado, *Phys. Rev. B*, **88** (2013) 085401.
- [5] Umesha Mogera, Radhakrishnan Dhanya, Rajashekhar Pujar, Chandrabhas Narayana, and Giridhar U. Kulkarni, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (2015) 4437
- [6] Joseph A. Garlow, Lawrence K. Barrett, Lijun Wu, Kim Kisslinger, Yimei Zhu & Javier F. Pulecio, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 19804.

3. 1. 10 まとめ

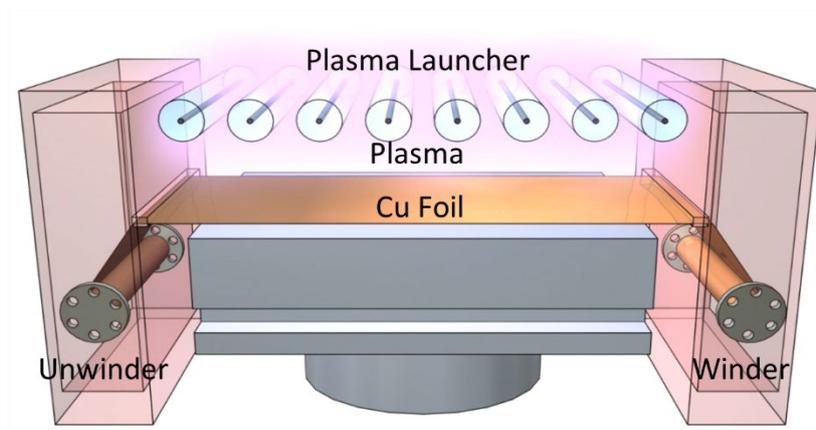
ランダム積層多層グラフェンの品質向上を目指した条件最適化に取り組んだ。予備加熱および合成温度を上げることで触媒膜とグラフェンの結晶性を向上させつつ、合成終了後の炉内温度の急冷により AB 積層を有するグラフェン形成の抑制を図った。その結果、今期の実施目標であった G/D 比として 50 以上を達成することができた。また、単層グラフェンの合成に関しては、グレインサイズ増大を目的とした条件最適化に取り組んだ。合成時における銅箔表面の酸化状態がグラフェン核形成の抑制と成長速度に大きく影響することが分かった。結果として、最大の素子サイズである 200 μm を超える大きさのグラフェングレインが得られた。また、特定の条件下に置いては mm サイズのグラフェンの短時間合成にも成功した。

グレインサイズ評価を目的とした TEM サンプル作製では、予め多層グラフェン膜にパターンニングを施すことで、100 μm を超える長さのグラフェン剥片が、パターンニング形状・配置を保持した状態で得られた。これを TEM グリッド上に転写し TEM 観察試料を作製した。SAED パターンから得られた暗視野像解析により、少なくとも 70 μm を超えるサイズにおいてグラフェンが単結晶であることが分かった。これは素子サイズと同等であることから、我々が合成した多層グラフェンは赤外センサ素子の材料候補として有望であることがいえる。

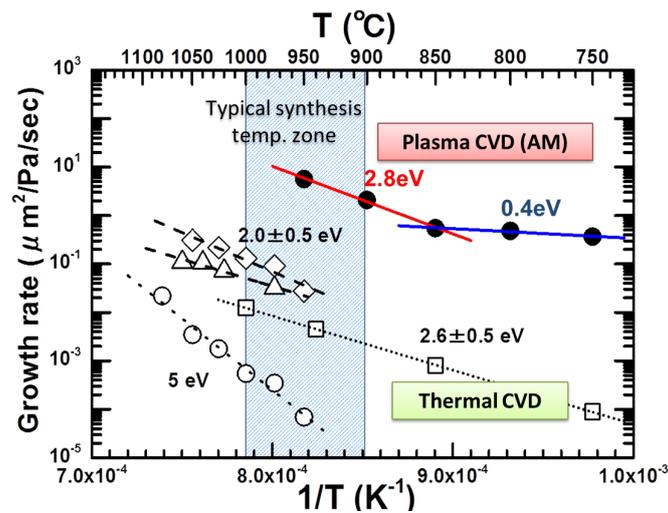
3. 2 ②ランダム積層グラフェン大面積合成技術の開発

3. 2. 1 はじめに

(株)エアメンブレンは、グラフェンの合成手法として大面積合成に有利なプラズマ CVD 技術 (図②-1、2) を有している(1~4)。これは富士通の合成手法と異なるものであり、本研究ではランダム積層多層グラフェン膜の合成に関して富士通方式と並行して検討を進めた。多層グラフェンの CVD 合成のための触媒の種類及び合成条件が積層の状況及び品質に与える影響を調査し、結果を相互にフィードバックしながら最適な条件を見出していくという方式を採用した。これにより高品質なランダム積層グラフェンの合



図②-1 グラフェン合成のための大面積プラズマ CVD 装置



図②-2 グラフェンの二次元成長レート、プラズマ CVD(黒、エアメンブレン方式)と熱 CVD(白抜き)の比較。

成を短期間で実現することを目指した。また大面積化に関してはエアメンブレンの装置が適しているため、センサ素子をアレイ化するための大面積多層グラフェンはエアメンブレンの合成装置で実現することを想定し開発を実施した。アレイ化のフェーズにおいて、大面積化はエアメンブレンが中心に、また多層グラフェンの評価及びアレイ化の開発の部分は、富士通が中心となって行った。

多層グラフェン合成の第一のポイントは、触媒金属の選定にある。これまでに銅箔を用いると単層グラフェンが、ニッケル箔を用いると厚膜グラフェン（グラファイト）が合成されることが報告されている。そこで本実施項目では触媒金属選定の出発点として、銅とニッケルの合金をまず検討し、本研究の目的とする層数及びランダム性を制御する手法としての可能性を探索した。そしてその結果を受けて最適な触媒金属を選定するという進め方を採用した。並行して積層方式（AB 積層、ランダム積層）の評価を行い、ランダム積層を実現するための条件を探索した。さらに、光吸収特性の詳細な評価を実施し、吸収効率の高い赤外線センサ材料の確立に資することを目標とした。

表②-1 は本実施項目の年度展開である。2018 年度は銅とニッケルおよそ 1 対 1 合金

表②-1 本実施項目の年度展開

	2018 年度	2019 年度	2020 年度	2021 年度	2022 年度
(2)ランダム積層グラフェン大面積合成技術の開発	可能性のある触媒金属の選定	100 層以上の多層グラフェンの合成	100 層以上の積層でランダム積層度合の評価	ランダム積層度合の向上、大面積化に着手	大面積(A4 サイズ)及び高スループット化(合成時間 1 時間))

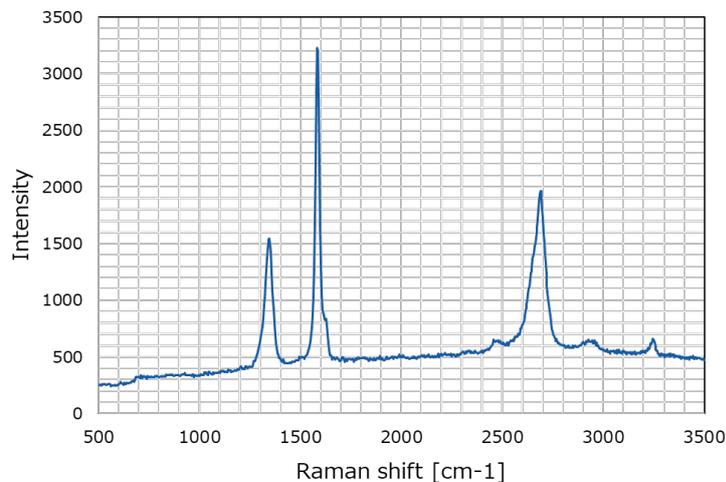
を触媒金属選定の出発点として、多層グラフェン合成試験を実施した。それによりある程度可能性のある触媒金属を絞り込み、多層グラフェン合成により適した触媒金属の選定を行った。2019 年度は選定した触媒金属を用い実際に多層グラフェンの合成技術開発に取り組み、100 層以上の積層を実現した。さらに中間評価の 2020 年度はランダム積層制御法の開発に取り組み、100 層以上の積層でランダム積層度合の評価を行うことを目標として進めた。2021 年度は多層グラフェン合成の大面積化に着手し、2022 年度は大面積かつ高スループットな合成法を確立し、A4 サイズ(297mm×210mm)を 1 時間以内で合成する手法を開発した。

3. 2. 2 多層グラフェン合成のための触媒金属探索

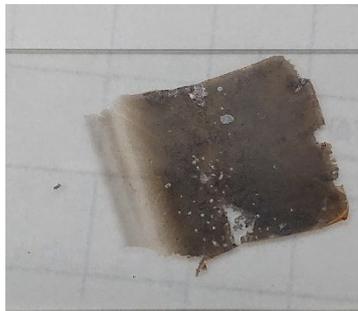
本研究では多層グラフェン合成のための触媒金属探索においてニッケル 49%銅 51%合金を出発点とした。多層グラフェンの均一な合成のため、合金箔表面を化学機械研磨 (CMP) により表面粗度 1nm 以下に仕上げた。合成試験に用いた合金箔の大きさは 50 mm×20 mm、厚さは 27 μ m であった。合成にはプラズマ CVD 法を用いた。合金箔基材を合成チャンバーにセットし、予備排気を行った後、合金箔基材を 950~1000°C に加熱する。温度一定 (950~1000°C) で水素メタンで 10 分間プラズマ処理を行う。その後 800°C まで合金箔基材を冷却する。800°C に温度が下がったところで、プラズマ処理と基材加熱を停止する。以上が成膜のプロセスである。銅 100% の基材であれば、銅箔基材中に溶解する炭素成分はごくわずかであるが、ニッケル-銅合金では炭素成分の溶解が発生し、冷却工程で溶解した炭素成分が表面へ析出し多層グラフェンが形成される。

図②-4 は合成した多層グラフェンを合金基材にのった状態で測定したラマンスペクトルである。ラマンシフト 1600 cm^{-1} および 2700 cm^{-1} あたりにグラフェン (グラファイト) の G バンドおよび 2D バンドのピークが観測され、結晶性のグラフェン (グラファイト) 膜が形成されていることを確認した。また 1340 cm^{-1} あたりのピークは欠陥による D バンドである。このようにこの成膜条件では D バンドの強度が比較的大きく、グラフェンのグレインサイズが小さいことを示唆している。

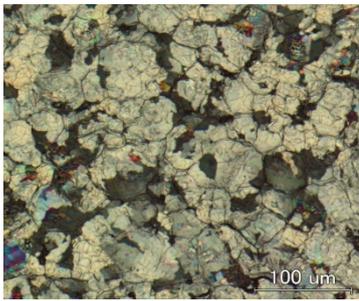
次に合金基材をエッチングで溶解し、膜を取り出してスライドガラス上へ転写することを試みた。図②-5(a) はスライドガラスへ転写した膜の写真であるが、金属光沢を有する茶褐色の膜であった。図②-5(b) は光学顕微鏡写真である。金属光沢は確認できるが、緻密性に欠ける膜であった。図②-5(c) はこの膜のラマンスペクトルである。合金基材上での測定で確認できた 2D バンドが確認できず、1400 cm^{-1} 付近を中心とするブロードな



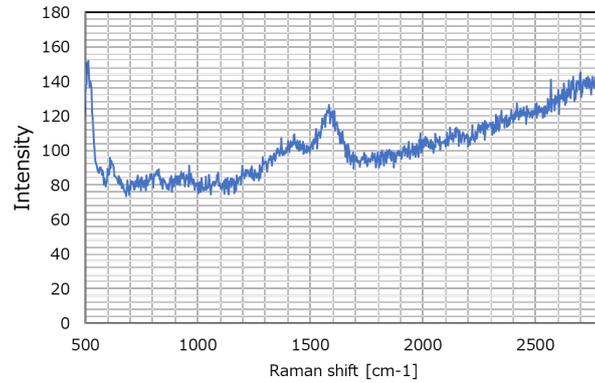
図②-4 合成した多層グラフェンのラマンスペクトル



(a)



(b)

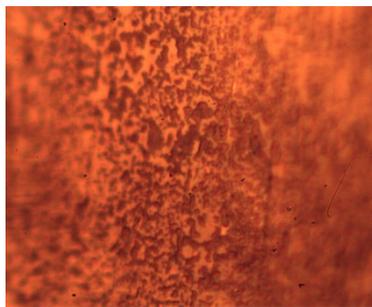


(c)

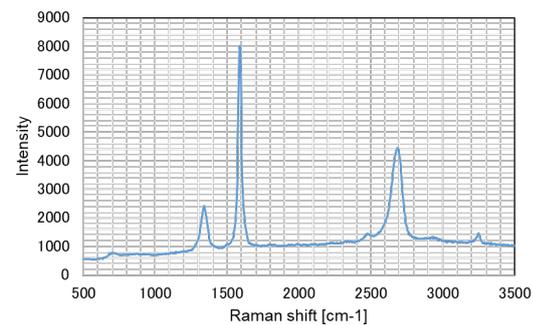
図②-5 基材をエッチングで除去し取り出した多層グラフェン膜。(a)スライドガラス上での写真、(b)光学顕微鏡写真、(c)ラマンスペクトル図②-2 グラフェンの二次元成長レート、プラズマ CVD(黒、エアメンブレン方式)

ピークと、おなじくブロードな G バンドで構成される、非晶質炭素膜に特徴的なラマンスペクトルであった。これは転写工程で合金箔基材表面に形成された多層グラフェン成分が焼失し、合金箔基材中に残存した非晶質成分が残った結果と推定される。この膜のシート抵抗は 151Ω と高抵抗で、この点からも結晶性のグラフェンではないといえる。

上記の結果は合金箔の銅とニッケルの割合が不適切であったことを示唆している。そこでニッケル 30%銅 70%の合金箔、およびニッケル 100%の箔を基材として多層グラフェン膜のプラズマ CVD による合成試験を行った。1000℃まで 10 分間で基材を加熱

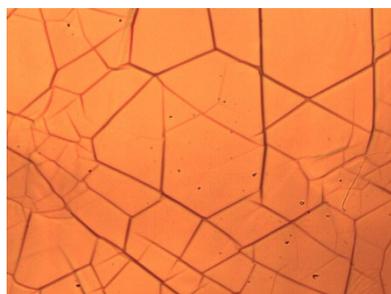


(b)

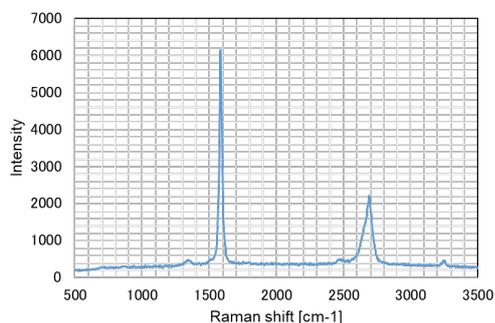


(c)

図②-6 Ni30%Cu70%合金箔を基材に用いた多層グラフェン合成。(b)光学顕微鏡写真、(c)ラマンスペクトル



(b)



(c)

図②-7 Ni(100%)箔を基材に用いた多層グラフェン合成. (a)プロセスチャート、(b)光学顕微鏡写真、(c)ラマンスペクトル

し、その後温度一定でメタン+水素プラズマ処理を 20 分間行った。図②-6(b)は基材上の膜のラマンスペクトルである。ニッケル 49%銅 51%合金基材と同様のスペクトルが得られ、多層グラフェン膜が形成されたことがわかる。一方図②-6(c)はこの膜の光学顕微鏡写真であるが、このように合金基材が露出した部分が多く、基材表面に対する膜の被覆率が小さいことが分かった。

次にニッケル(100%)箔を基材とする合成試験を実施した。図②-7(b)はニッケル箔基材にのった状態で測定した膜のラマンスペクトルであるが、とてもシャープな G バンドと 2D バンドが観測され、一方 D バンドの強度はとても小さかった。このようにこれまで試験した基材の中では最も結晶性に優れた多層グラフェン膜が形成されたことがわかる。図②-7(c)は基材にのった状態で測定した膜の光学顕微鏡写真であるが、試験した 3 種類の基材では最も表面平坦性が良好であった。

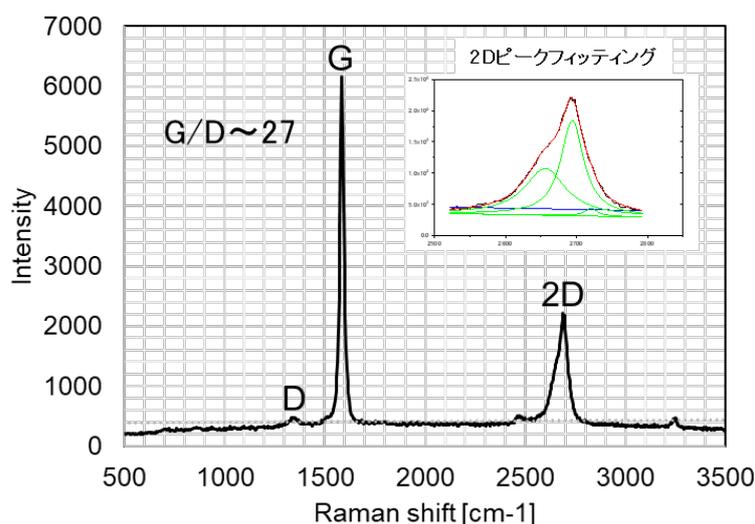
以上、本項目ではニッケル 49%銅 51%合金箔、ニッケル 30%銅 70%合金箔、ニッケル(100%)箔を基材としてプラズマ CVD による多層グラフェン合成試験を行い、結晶性の高い多層グラフェン膜合成にはニッケル(100%)箔を利用することが最適であった。

3. 2. 3 純ニッケル箔を基材とする層数 100 層以上の多層グラフェン合成

上記のように多層グラフェンの合成用触媒金属として純ニッケル箔が最適であることを見出した。これに基づき 100 層以上の多層グラフェン膜を、純ニッケル箔を触媒金属として合成することを試みた。使用した純ニッケル箔は株式会社ニラコ製ニッケル純

金属箔（厚さ $30\ \mu\text{m}$ 、純度 99+%）であり、鏡面仕上げが施されている。購入した純ニッケル箔を $70\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ 程度に切り出して合成装置にセットした。有効合成領域は箔の中央部 $50\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ 程度である。合成にはプラズマ CVD 法を用いた。純ニッケル箔基材を合成チャンバーにセットし、予備排気を行った後、基材を 1000°C 程度に加熱した。その後温度一定（ 1000°C ）で水素とメタンの混合ガス雰囲気中で 3 分間プラズマ処理を行う。その後プラズマ処理と基材加熱を停止し、室温まで急冷した。このプロセスでは、メタンが分解して生成した炭素成分が純ニッケル箔に一旦溶解する。続く冷却工程で溶解した炭素成分の純ニッケル箔表面へ析出する。

図②-9 は合成した多層グラフェンを純ニッケル箔基材にのった状態で測定したラマンスペクトルである。ラマンシフト $1590\ \text{cm}^{-1}$ および $2700\ \text{cm}^{-1}$ 近辺にグラフェン（グラファイト）の G バンドおよび 2D バンドの励起ピークが観測され、結晶性のグラフェン



図②-9 合成した多層グラフェンのラマンスペクトル。

（グラファイト）膜が形成されていることが確認できた。また $1340\ \text{cm}^{-1}$ あたりのピークはグラフェンの欠陥から励起した D バンドである。D バンドと G バンドの強度比がグラフェン（グラファイト）の結晶品質の指標となる。この合成品で [G バンドの強度] / [D バンドの強度] = 27 であり、結晶品質良好な膜ができているといえる。また同図中に 2D バンドのピークをフィッティングによりピーク分離したスペクトルを挿入してある。AB 積層した多層グラフェンでは A 層と B 層との電子的な相関が強いため 4 つのピークに分離されることが知られている⁽⁵⁾。一方本合成品の 2D ピークは二つのピークに分離され、完全な AB 積層から崩れていることを示唆している。

本合成品の厚さを測定するために、純ニッケル箔基材から多層グラフェン膜の分離を試みた。多層グラフェンが析出した純ニッケル箔基材を過硫酸アンモニウム溶液に浸漬して純ニッケル基材を溶解した。多層グラフェン膜を溶液面に浮いた状態で過硫酸アン

モニウム溶液を純水で置換し、多層グラフェン膜を洗浄した。洗浄後の多層グラフェン膜を石英基板ですくい取り、石英基板上に積層した。石英基板に積層した多層グラフェン膜を用いて、表面段差計（小坂ラボ製表面粗さ測定装置サーフコーダー）で膜厚測定を行った。20 mm角程度の膜の平均膜厚はおよそ 300nm であった。ラマン分光測定により本サンプルは品質の多層グラフェン（グラファイト薄膜）であることが分かっている。AB 積層のグラファイトの層間距離は 0.335nm、乱層（ランダム）積層の層間距離は 0.344nm であることが知られている。したがって本合成品の層数は 880 層程度であり、100 層以上の多層グラフェンの合成に成功した。

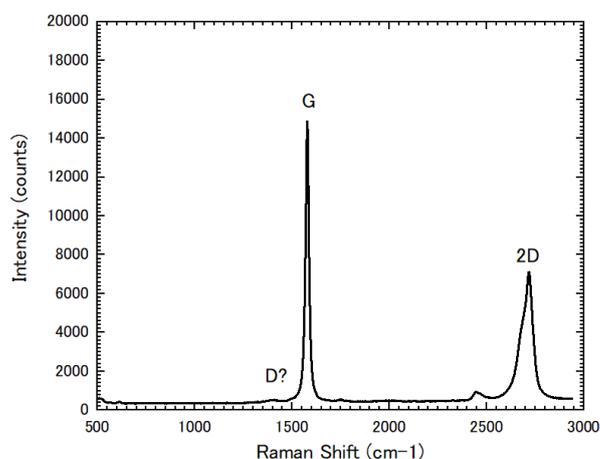
3. 2. 4 純ニッケル薄膜を基材とする 10 層程度の多層グラフェン合成

本項目ではニッケル薄膜を基材とし、良好な配向性を有した 10 層程度の薄い多層グラフェンの合成技術を開発した。

3. 2. 5 純ニッケル箔を基材とする層数 100 層以上の多層グラフェン合成とランダム積層度合の評価

2019 年度は純ニッケル箔を触媒金属として、100 層以上の多層グラフェン膜の合成を行った。2020 年度は 100 層以上の多層グラフェン膜でランダム積層率の評価を行った。

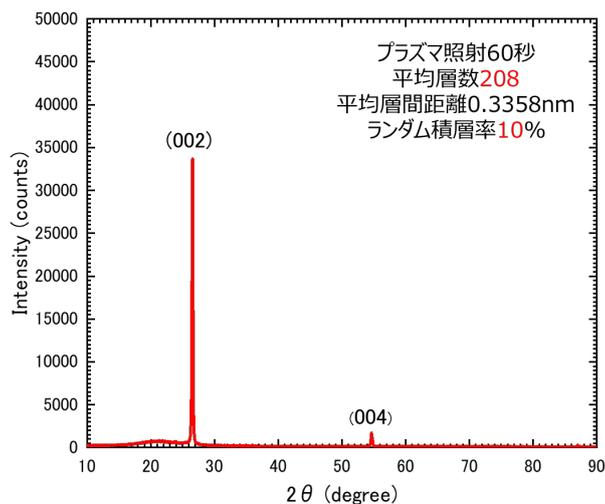
図②-15 は合成した多層グラフェン（平均厚さ 69.7nm（208 層））を純ニッケル箔基材にのった状態で測定したラマンスペクトルである。ラマンシフト 1590 cm^{-1} および 2700 cm^{-1} 近辺にグラフェン（グラファイト）の G バンドおよび 2D バンドの励起ピークが観測され、結晶性のグラフェン（グラファイト）膜が形成されていることが確認できた。また 1340 cm^{-1} あたりにグラフェンの欠陥から励起した D バンドのピークが通常みられるが、この膜ではその強度は大変小さく、結晶品質が良好であることを示唆している。グラフェン（グラファイト）の結晶品質の指標となる D バンドと G バンドの強度比、 $[\text{G バンドの強度}] / [\text{D バンドの強度}]$ は D バンドの強度が小さいため正確な評価は難しいが、各ピークをフィッティングして求めた強度比は 156 程度であり、たいへん良質の膜ができているといえる。



図②-15 合成した多層グラフェンのラマンスペクトル.

多層グラフェンのランダム積層度合の定量的な評価は X 線回折による層間距離の測定により可能である。グラファイトの積層に関して、完全な AB 積層の層間距離 d_{AB} は 0.335nm、完全なランダム積層(乱層構造)の層間距離 d_{tub} は 0.344nm という研究報告がなされている⁽⁷⁾。X 線回折で測定した平均層間距離 d_{av} は黒鉛化率 P を用いて、

$$d_{av} = P \cdot d_{AB} + (1-P) \cdot d_{tur} \quad (1)$$



図②-16 Ni を基材としプラズマ照射 60 秒により合成した平均層数 208 の多層グラフェンの X 線回折スペクトル.

で与えられる。ランダム積層度合（乱層構造率）は $1-P$ であるので、これを利用して本研究の多層グラフェンのランダム積層度合の評価を実施した。測定に用いた X 線回折装置は Rigaku RINT2100XRD-DS II（Rigaku Ultima III 水平ゴニオメーターを装備）である。用いた X 線は $\text{CuK}\alpha$ （波長 0.1542nm）で、 $2\theta-\theta$ スキャンを行った。

図②-16 は Ni を基材としメタン 100% 中でプラズマ照射 60 秒により合成した平均層数 208 の多層グラフェンの X 線回折スペクトルである。(002) および (004) 反射が明瞭に確認され、また他の回折ピークは確認できないことから、グラファイトの C 面（グラフェン面）が高配向していることが分かる。この回折ピークの角度から評価した平均層間距離は 0.3358nm であり、(1) 式からこの膜のランダム積層度合（乱層積層率）は 10% であった。以上のように、100 層以上の多層グラフェンでランダム積層度合の評価に成功した。

3. 2. 6 純ニッケル箔を基材とする多層グラフェン合成のランダム積層度合の評価と層数制御性の向上

本項目では純ニッケル箔を基材とする多層グラフェン合成のランダム積層度合の評価と層数制御性向上のための技術開発を行った。

3. 2. 7 固体原料を用いた多層グラフェン合成法の開発

本研究では Ni を基材とし、メタンを原料に用いたプラズマ CVD で結晶品質の良好な多層グラフェンが形成されることを見出したが、新たな試みとして固体原料を用いた多層グラフェンの合成手法を開発した。

3. 2. 8 ニッケル箔基材の表面研磨による層数制御性向上

本研究ではニッケル箔の表面平坦性を研磨により向上し、合成する多層グラフェンの層数一様性を向上する試験を実施した。

図②-25 は研磨前後（左：研磨前、右：研磨後）のニッケル箔の写真である。研磨前の表面は鈍い光沢があり、厚さは $35\mu\text{m}$ 、表面粗さはおよそ $1\mu\text{m}$ であった。このニッケル箔を #400、#1000、#2000 のサンドペーパーを使用して手研磨し、右の写真の光沢表面を得た。研磨後の厚さは $33\mu\text{m}$ 、表面粗さはおよそ 20nm であった。この表面研磨ニッケル基材を用いて基材温度 1200°C 、メタン 100% で 1 分間のプラズマ照射により、図②-26 の写真に示すように基材表面に多層グラフェンを合成した。この写真からわかる

ように、目視では色むらは確認されず、多層グラフェンの厚さの均一性が高いことが示唆される。図②-27 は合成した多層グラフェンのラマンスペクトルであり、D バンドがほとんどない高結晶性の膜が形成されたことが分かる。

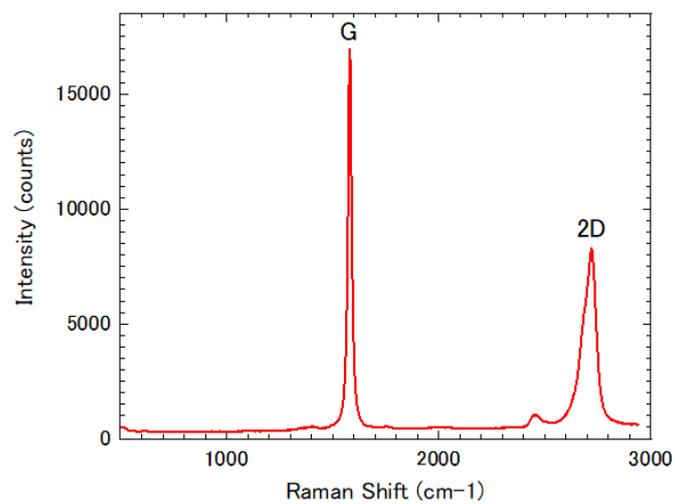
図②-28 は図②-26 に示したニッケルの研磨面を用いて合成した多層グラフェンを石英基板に転写して測定した層数分布である。層数は光透過率測定で評価した。測定には非接触抵抗測定器を用いた。成膜領域は 30mm×50mm で、平均層数 434 ± 19 であり、したがって層数不均一性は 4%であった。この不均一性は 2019 年度のニッケルスパッタ膜を用いて合成した多層グラフェンの層数不均一性とほぼ同等である。このように、ニッケル箔基材の手研磨による平坦化により、より手間のかかるスパッタリング膜と同等の層数均一性を得ることができ、より実用的な手法であるといえる。さらにこの結果から基材表面の平坦性が合成する多層グラフェンの層数均一性を決定する要因であることが分かった。スパッタリング膜での合成試験結果とあわせて、ニッケルの厚さと表面平坦性で合成する多層グラフェンの厚さおよび均一性を制御可能であることを見出した。



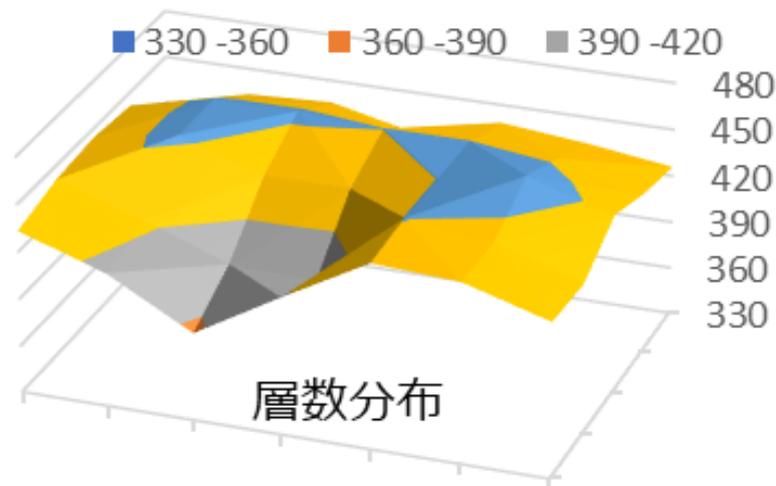
図②-25 研磨前(左)および研磨後(右)のNi箔. 研磨前の表面粗さ $\sim 1\mu\text{m}$ 、研磨後の表面粗さ $\sim 20\text{nm}$.



図②-26 研磨したニッケル箔基材にプラズマ CVD で合成した多層グラフェン.



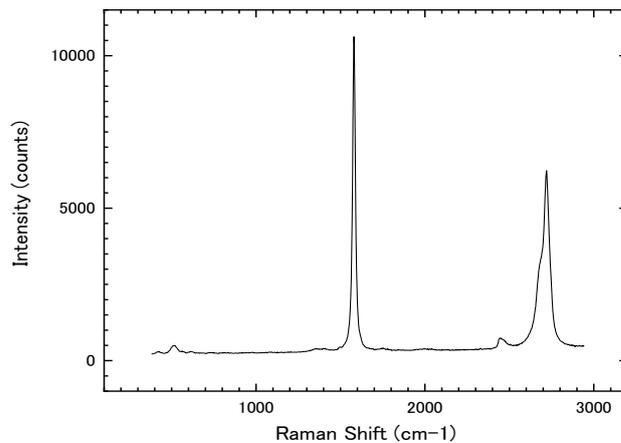
図②-27 研磨したニッケル箔基材にプラズマ CVD で合成した多層グラフェンのラマンスペクトル.



図②-28 研磨したニッケル基材に合成した多層グラフェンの層数分布
 (多層グラフェンを石英基板に転写し、光透過率測定で層数を評価) . 成
 膜領域 30mm×50mm. 平均層数 434±19. (バラつき~4%)

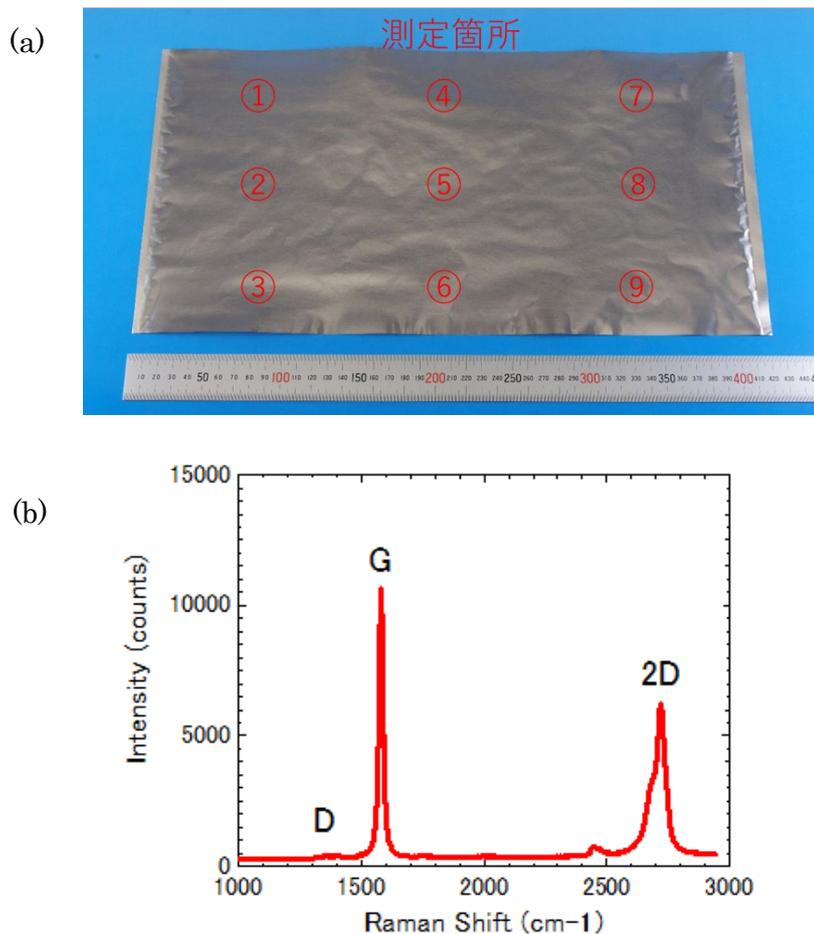
3. 2. 9 多層グラフェン合成の大面積化

本項目の最終年度(2022年度)の目標は、多層グラフェンの大面積(A4サイズ)及び高スループット化(合成時間1時間)である。そこで2021年度は合成装置の整備を実施し、A4サイズ以上の基板を用いて多層グラフェンの合成ができるよう準備した。この装置を用いて、実際に多層グラフェンが合成できることを、小サイズのニッケル基板を使用して確認する実験を行った。図②-29は整備した大面積合成装置を使用して試験的に合成した多層グラフェンのラマンスペクトルであり、プラズマ照射時間は2分である。このようにDバンドがほとんどない高品質な多層グラフェンを短時間に合成できることを確認した。この装置は最大210mm×420mmのエリアのプラズマ処理が可能であり、これを用いて最終年度は目標の面積の多層グラフェン合成をデモンストレーションの準備を完了した。



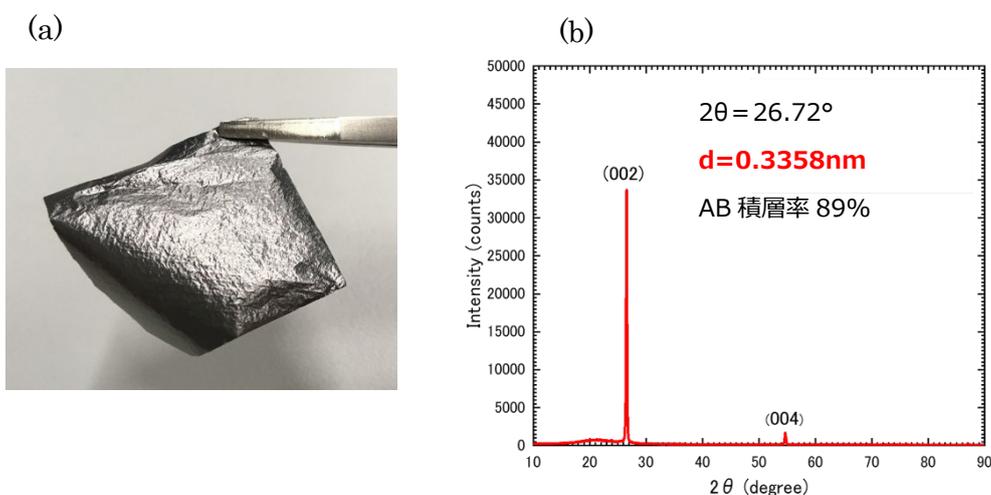
図②-29 整備した大面積(A4 サイズ)対応の成膜装置を使用して試験的に合成した多層グラフェンのラマンスペクトル(励起用レーザーの波：532nm)

上記の準備に続いて、実際の大面積かつ短時間の合成に取り組んだ。面積の目標はA4サイズ(210mm×297mm)以上、合成時間の目標は1時間以内である。図②-30(a)はメタンを原料としプラズマCVDでサイズ210mm x 400mmのNi箔(厚さ35 μ m)に合成した多層グラフェンの写真(a)である。成膜温度は1200 $^{\circ}$ C程度であり、成膜時間は2分である。また図②-30(b)はこの多層グラフェン膜のラマンスペクトルであり、欠陥に起因するDバンドはほとんど見られず、結晶性の良好な膜が合成されたことを示している。このように本研究のA4サイズ以上の大面積と1時間以下の短時間合成という最終目標を達成した。



図②-30 メタンを原料としプラズマ CVD (成膜温度 1200°C程度、成膜時間 2 分) でサイズ 210mm x 400mm の Ni 箔(厚さ 35 μ m) に合成した多層グラフェンの写真(a)、および、ラマンスペクトル(b)。

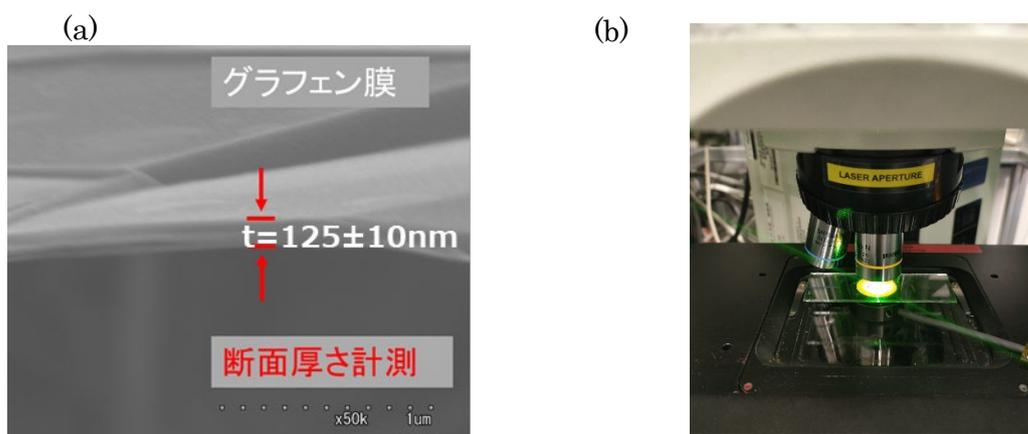
多層グラフェンを工業利用する際には、厚さ(層数)を簡便かつ高精度で測定する手法が必要である。一般にグラフェンの層数の簡便かつ高精度な測定方法は光透過率から層数を評価する方法である。単層グラフェンの光透過率は 0.977 である。単層グラフェンが乱層構造で積層した多層グラフェンでは各層の透過率を単層グラフェンの透過率として評価することができるが、AB 積層の場合上下のグラフェン層の相互作用でバンド構造が変化し、透過率が大きくなることが考えられる。そこで本研究では、実際に作製した多層グラフェンを用いて、1 層あたりの光透過率の評価を行った。図②-31(a)は合成後ニッケル箔から分離した多層グラフェンの自立膜の写真であり、図②-31(b)はこの膜の層間処理評価のために測定した X 回折(θ - 2θ 測定)スペクトルである。このスペクトルではグラファイトの(002)および(004)反射以外の回折ピークは見られず、グラフェ



図②-31 合成後ニッケル箔から分離した多層グラフェン自立膜の写真(a)、および、X線回折による層間距離測定(b)。

ン膜の配向性がたいへん良好であることを示している。この膜の層間距離は 0.3335 nm であり、AB積層率は89%であった。

次にSEM観察によりこの多層グラフェン自立膜の断面厚さを測定した。図②-32(a)はその例であり、多数の箇所を測定することにより、厚さ t は $125 \pm 10 \text{ nm}$ となった。X回折測定で評価した層間距離は 0.3358 nm であったので、層数 N は 372 ± 29 である。これと並行してこの膜の光透過率の測定を行った。局所的な透過率を測定するため、ラマン分光装置の直径 $1 \mu \text{ m}$ のレーザーを光源に用い、透過光の強度をフォトダイオ



図②-32 (a)SEMによる多層グラフェン膜の断面厚さ測定、(b)ラマンのレーザー($\phi 1 \mu \text{ m}$)とフォトダイオードを用いた極所透過率測定

ードで測定するオリジナルの透過率測定装置を準備した。SEM 観察による膜の断面厚さ測定と同様に多数の箇所では透過率を測定することにより、平均透過率 T は $1.49 \pm 0.24\%$ となった。以上の測定から、全体の透過率 T は一層あたりの透過率 T_g と層数 N を用いて $T = T_g N$ で与えられるモデルにしたがって、 T_g は 0.989 ± 0.001 、となった。この結果は単層グラフェンの透過率 0.977 より大きく、多層グラフェンが主に AB 積層で構成されていることにより予想通り 1 層あたりの透過率は大きくなっていることを示唆するものである。

3. 2. 10 まとめ

本項目では銅とニッケルおよそ 1 対 1 合金を触媒金属選定の出発点として、多層グラフェン合成試験を実施した。それによりある程度可能性のある触媒金属を絞り込み、多層グラフェン合成により適した触媒金属としてニッケルを選定した。ニッケルを触媒金属として用いて多層グラフェンの合成技術開発に取り組み、100 層以上の多層グラフェン膜の合成を実現した。さらに 100 層以上の膜でランダム積層度合の評価を行った。多層グラフェン合成の大面积かつ高スループットな合成法を確立し、A4 サイズ (297mm×210mm) を 1 時間以内で合成する手法を開発した。

参考文献

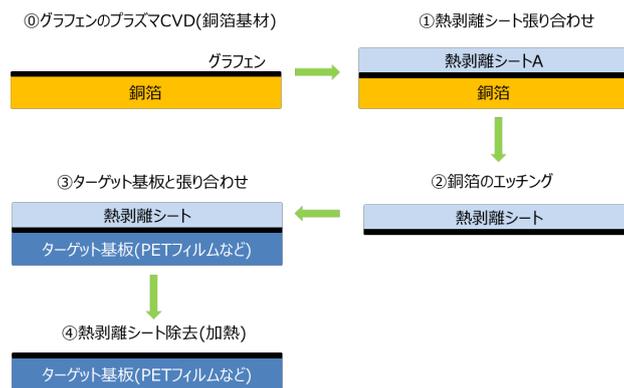
- [1] R. Kato, K. Tsugawa, M. Ishihara, T. Yamada, Y. Okigawa, M. Hasegawa, Carbon **77** (2014) 823-828.
- [2] Y. Okigawa, R. Kato, M. Ishihara, T. Yamada, M. Hasegawa, Carbon **82** (2015) 60-66.
- [3] R. Kato, S. Minami, Y. Koga, M. Hasegawa, Carbon **96** (2016) 1008-1013.
- [4] R. Kato, Y. Koga, K. Matsuishi, M. Hasegawa, Japanese Journal of Applied Physics **56** (2017) 030307-1-5.
- [5] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 187401-1-4.
- [6] I. Vlassiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, ACS Nano **5** (2011) 6069-6076.
- [7] C. R. Houska, B. E. Warren, Journal of Applied Physics **25** (1954) 1503-1509.
- [8] Zhengzong Sun, Zheng Yan, Jun Yao, Elvira Beitler, Yu Zhu, James M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources, Nature **468** (2010) 549-552

3. 3 ③転写による多層化技術の開発

3. 3. 1 はじめに

本研究ではグラフェンの光吸収率向上のため、CVD によるランダム積層多層グラフェン合成とは別のアプローチも試みる。一つは転写によるグラフェンと六方晶窒化ホウ素(hBN)の積層構造の形成、もう一つは転写による単層（または2層）グラフェンの多数回転写積層による多層化である。優れた光吸収率を実現するためには、グラフェンの特性を保ったまま積層することが重要であり、転写による多層化のアプローチは有望と考え、開発を進めた。

熱剥離シートを保護膜に用いたグラフェン転写工程



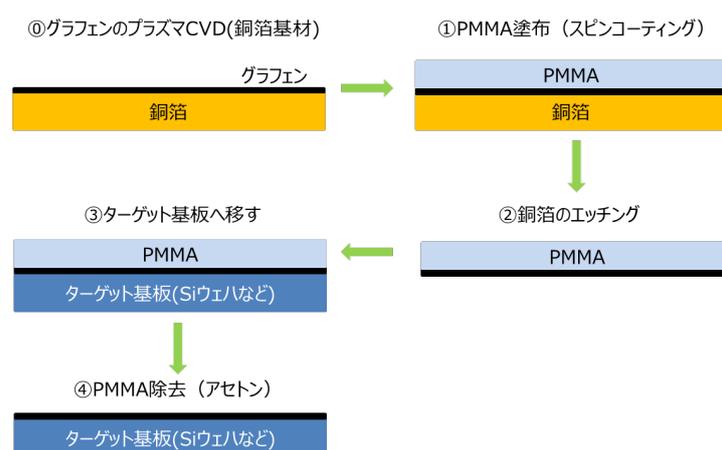
図③-1 熱剥離シートを保護膜に用いたグラフェンの転写工程

転写による多層化の第一の手段として、グラフェンの層間に別の二次元材料である hBN を挟むことで、グラフェン間の相互作用を遮断しつつ積層することを試みる。hBN は絶縁体であり、赤外光に対しては透明である。さらにグラフェンは隣接する材料の影響を受けて特性が変化するが、hBN はグラフェンの特性への悪影響は小さく、優れた特性を引き出すことが知られている。例えば、hBN でサンドイッチしたグラフェンにおいて、室温で $100,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度が報告されている。本研究では、hBN とグラフェンを交互に積層した構造を作製した。本構造の作製に当たっては、大面積のグラフェン及び hBN を CVD 法で合成する技術を確立し、続いてそれらの大面積転写技術を開発する。2018 年度は CVD 法により hBN を合成し、高結晶性(ラマン

分光測定でピーク半値幅 20cm^{-1} 以下)であることを確認した。2019年度はhBN合成の大面积化に取り組み、1センチ角以上の合成を実現した。中間評価の年である2020年度は、hBNとグラフェンの多層積層技術の開発に取り組み、hBN/グラフェンの5回繰り返し積層構造を実現した。2021年度は、hBN/グラフェンの繰り返し積層構造における光学特性の評価を実施し、赤外センサ材料としてのポテンシャルを検証した。

転写による多層化のもう一つの手段として、大面积の単層（または2層）グラフェンを多数回転写積層することで多層化する手法を開発する。小面積のグラフェンを、中間支持犠牲層（図③-1、熱剥離シート法）を利用した、あるいは液面浮遊グラフェン捕獲法（図③-2、PMMA法）を利用した多数回転写により、4～5層を積層した例は報告されている。しかし100層を積層することはたいへん困難であり、実現されていなかった。特にPMMA法では、ターゲット基板へ移す際に液面に浮かせておく必要があり、1回の転写に長時間を要するため、可能性は小さい。一方、熱剥離シート法による転写では、転写の自動化手法の開発及び支持犠牲層の粘着力の調整により、実現の可能性があると考えた。転写を利用した手法では、理想的なランダム積層の実現が可能であり、赤外線センサ材料の高スループット製造法として有用である。表③-1は本実施項目の年度展開である。本項目では2018年度にグラフェンの繰り返し転写のための基本技術を検討した。2019年度は、グラフェンを自動で転写する装置を開発した。中間評価の年となる2020年度は、自動転写装置を用いた繰り返し転写による多層グラフェン積層

PMMAを保護膜に用いたグラフェン転写工程



図③-2 PMMAを保護膜に用いたグラフェンの転写工程

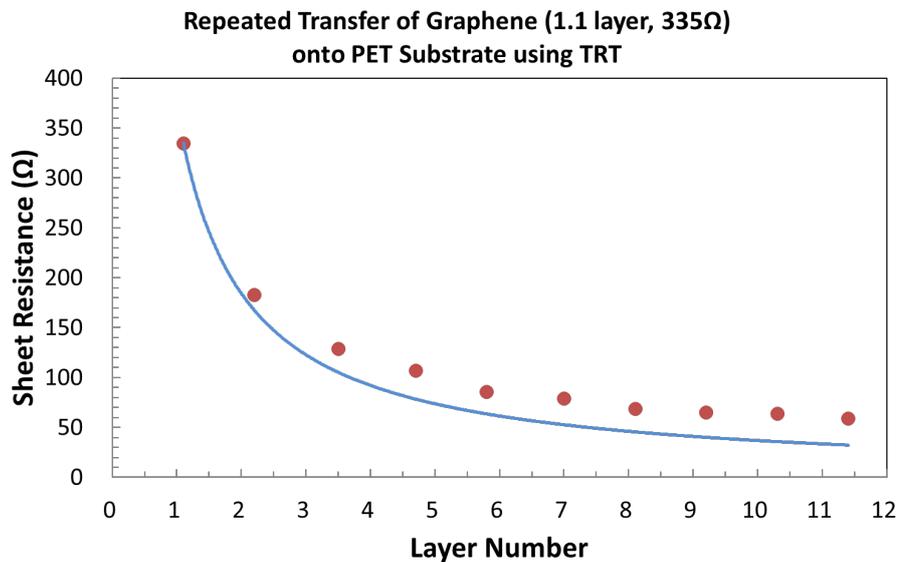
技術を開発し、10層の積層を実現した。2021年度は、さらに積層数を増加する手法を開発し、100層を実現した。また、転写で作製した多層グラフェンの光学特性（赤外吸収特性）の評価を行った。2022年度は、転写により作製した多層グラフェンを赤外センサ材料として確立するため大面積化を行い、最終目標である A5 サイズ（210mm×148mm）をデモンストレーションした。

表③-1 本実施項目の年度展開

	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度
(3)転写による多層化技術の開発	①hBN 合成、ラマンピーク半値幅 20cm^{-1} 以下の高結晶性 ②グラフェンの繰り返し転写基本技術開発	①hBN 大面積合成、1センチ角以上 ②自動転写装置の開発	①hBN/グラフェンの5回繰り返し積層構造 ②繰り返し転写による10層の多層グラフェン	①繰り返し転写による100層の多層グラフェン ②光学特性評価	大面積(A5サイズ))

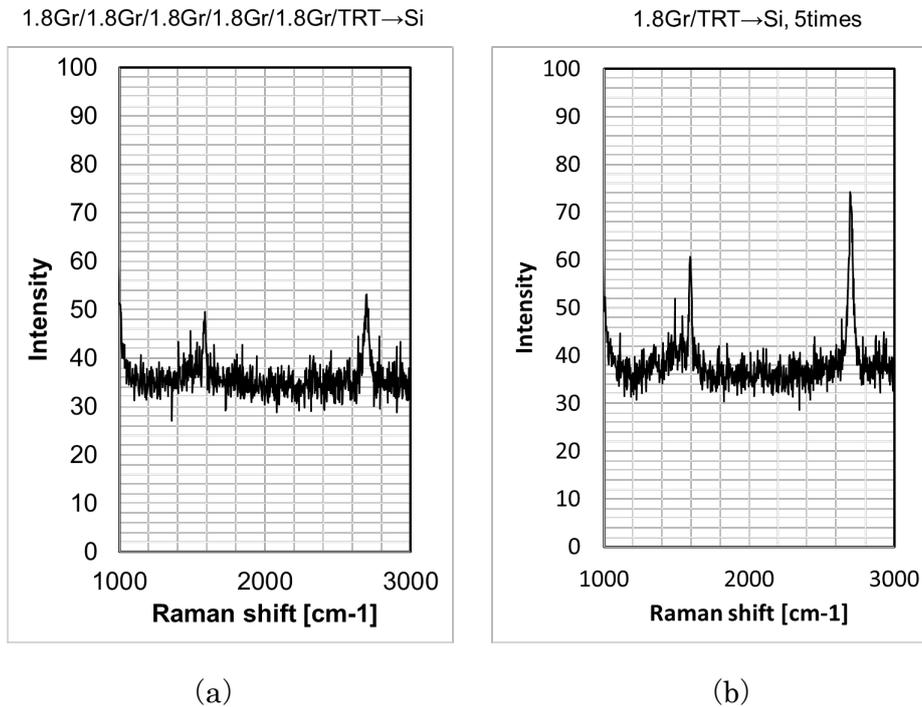
3. 3. 2 転写による多層化技術の開発

本項目では熱剥離シートを中間支持犠牲層として利用した多数回転写による多層グラフェンの形成を試みた。転写工程は①プラズマ CVD で銅箔上に単層（または2層）のグラフェンを合成、②合成したグラフェン/銅箔のグラフェン面に熱剥離シートを貼付、③銅箔をエッチングで溶解→純水洗浄→乾燥、④ターゲット基板（PET など）と張り合わせ、⑤加熱して熱剥離シートを除去、である。この工程をターゲット基板を10cm角のPETフィルムとして1.1層グラフェン（シート抵抗 335Ω ）を10回繰り返し積層し、図③-4に示すようにそれぞれの転写回数でシート抵抗、および平均層数（光透過率を測定して算出）を測定し、積層の具合を確認しながら進めた。図で茶色の●は実測値、青線は抵抗の並列接続モデルで予想されるシート抵抗である。このように繰り返し積層にたいしてはほぼ予想通りシート抵抗が減少し、10回の繰り返し転写に成功したことを確認した。



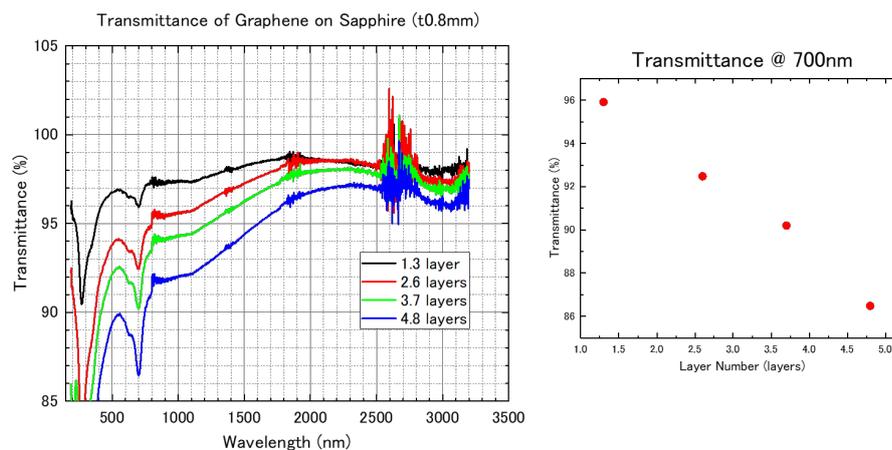
図③-4 1.1層グラフェン（シート抵抗 335Ω）を、熱剥離シートを用いて PET フィルムに 10 回繰り返し転写積層した際の、それぞれの転写で測定した平均層数とシート抵抗. 茶色の●は実測値、青線は抵抗の並列接続モデルで予想されるシート抵抗.

従来シリコンウェハやガラスなどの硬い基板に対して、熱剥離シートを利用する転写方法は困難であったが、本研究ではセンサ材料として硬い基板上に 100 層の繰り返し積層を行うことが求められるため、熱剥離シートを利用した転写でシリコンウェハへの繰り返し積層の実現可能性を検討した。ここでは、1.8 層グラフェンを 5 回熱剥離シートに積層したのちに 1 回の工程でシリコンウェハに転写（図③-5 (a)）、および 1.8 層グラフェンを 5 回の工程でシリコンウェハに繰り返し積層（図③-5 (b)）を行い、ラマン分光測定によりグラフェンが転写されているかどうかを確認した。図③-5 に示すように、どちらの積層方法においても 1600 cm^{-1} 付近の G バンドと 2700 cm^{-1} 付近の 2D バンドが確認できた。この結果は熱剥離シートを用いシリコン基板をターゲットとしてグラフェンの多数回転写の可能性を示している。



図③-5 (a) 1.8層グラフェンを5回熱剥離シートに積層したのちに1回の工程でシリコンウェハに転写、(b) 1.8層グラフェンを5回の工程でシリコンウェハに繰り返し積層して測定したラマンスペクトル。

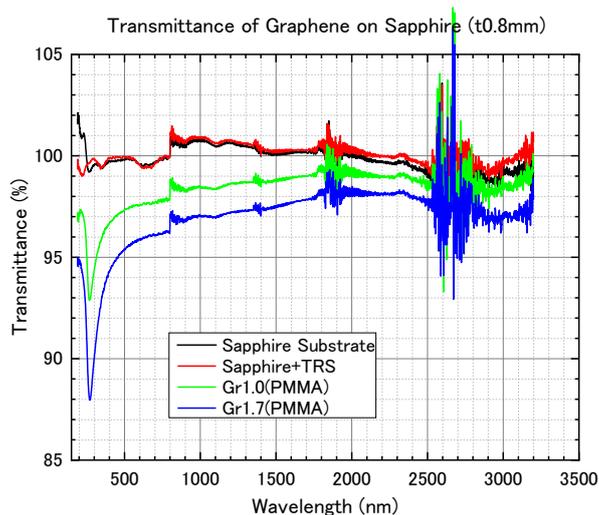
3. 3. 3 多数回転写による多層グラフェンの光学特性



図③-6 (左)熱剥離シートを用いてサファイア基板上に多数回転写により積層した多層グラフェンの分光透過率スペクトル、(右)700nmの吸収の強度。

本項目では多数回転写により積層した多層グラフェンの分光透過率測定を行った。図③-6 (右) は熱剥離シートを用いてサファイア基板上に多数回転写により積層した多層グラフェンの分光透過率スペクトルである。グラフェンは可視光から遠赤外にいたる広い波長に対して一定の透過率 (波長依存性がない) が期待されるが、このように 700nm を中心とする吸収と、波長が大きくなるにしたがって徐々に透過率が増加する、という 2 点を確認された。従来波長に対して徐々に透過率が増加する現象は、転写工程に起因する電荷移行ドーピングによるものと報告されている⁽¹⁾。一方 700nm の吸収はこれまで報告がなかった。特に図③-6 (右) に示すように 700nm の吸収の強度は転写の回数にしたがってほぼ線形に増加しているため、熱剥離シートを利用した転写工程に起因する可能性がある。そこで PMMA を用いて転写したグラフェンの分光透過率測定を行い、原因を検討した。転写工程は①プラズマ CVD で銅箔上に単層 (または 2 層) のグラフェンを合成、②合成したグラフェン/銅箔のグラフェン面に PMMA をスピコート、③銅箔をエッチングで溶解→純水洗浄、④ターゲット基板表面に張り合わせ→乾燥、⑤PMMA を溶剤 (アセトン) で除去、である。

図③-7 は PMMA を用いた転写でサファイア基板上に積層したグラフェンの分光透過率スペクトルである。比較のためサファイア基板、および熱剥離シートを貼り付け除去したサファイア基板の分光透過率スペクトルも載せてある。このように熱剥離シート転写で問題となった 700nm の吸収は確認できなかった。したがって 700nm の吸収は



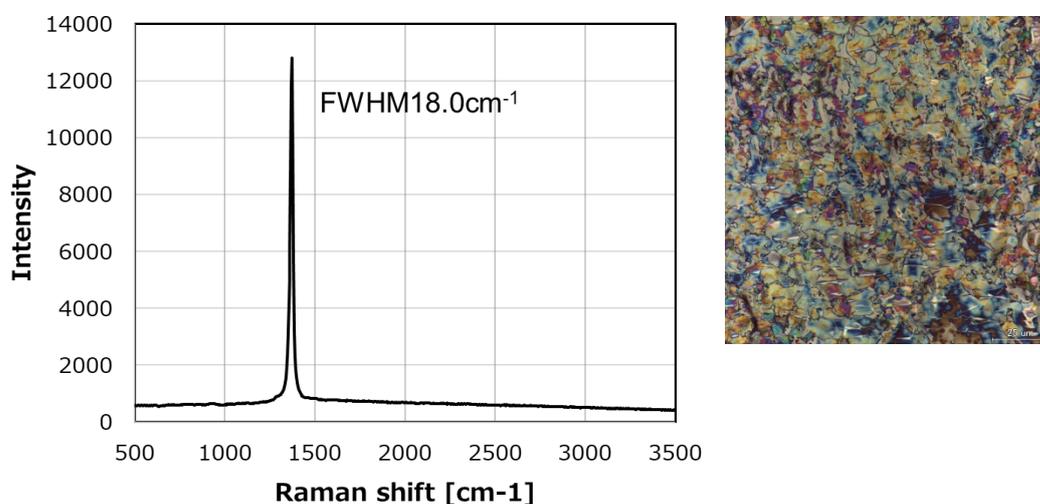
図③-7 PMMA を用いてサファイア基板上に転写したグラフェン (青、黄緑)、サファイア基板 (赤)、熱剥離シートを貼り付け除去したサファイア基板(黒)、の分光透過率スペクトル

熱剥離シートを用いた転写に起因する可能性が大きい。熱剥離シートには加熱によって粘着力がなくなる粘着剤が利用されており、この粘着剤の残留が吸収の原因と考えられる。本研究では今後引き続き転写後の光透過特性に問題を残さないような熱剥離シートまたはそれに代わる中間支持犠牲層を検討していく。

3. 3. 4 hBN の CVD 合成 1

本項目では六方晶窒化ホウ素 (hBN) の CVD による成膜試験を行った。基材は鉄箔、原料はアンモニアボランを加熱により気化したガスを水素希釈したものを利用した。成膜方式は熱 CVD で合成温度は 1100°C 程度とした。

図③-8(a)は合成した膜のラマンスペクトルである。このように 1370 cm^{-1} に hBN に起因するシャープなピークが観測され、合成に成功したことがわかる。またピークの半値幅 (FWHM) は 18.0 cm^{-1} であり、結晶品質は良好であった。このように目標のラマンピークの半値幅 20 cm^{-1} 以下を達成した。一方、図③-8 (b)に示すこの膜の光学顕微鏡写真からわかるように、表面の凹凸が大きく、膜厚も数百 nm であった。今後、表面平坦性の向上と膜厚の制御に関して検討を進めていく。



図③-8 鉄箔を基材としアンモニアボランで熱 CVD 合成した hBN のラマンスペクトル(左)と光学顕微鏡写真 (右) .

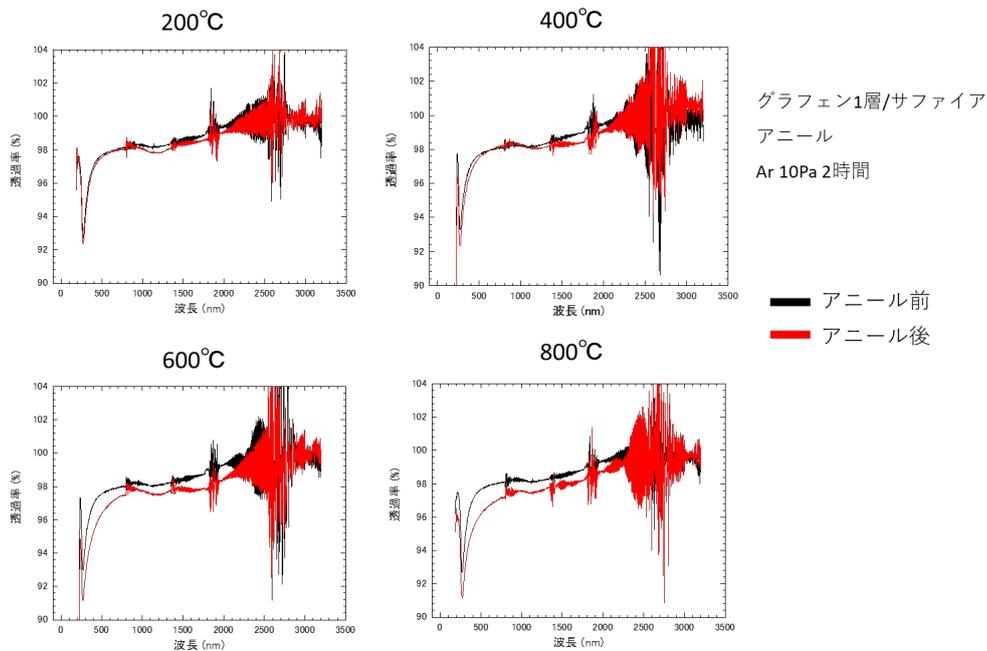
3. 3. 5 転写による多層化技術の開発-自動転写装置の開発

本研究では熱剥離フィルムを利用した多数回転写による多層グラフェンの形成法を開発している。その一環としてグラフェン転写工程の自動化により 100 層の転写の時間短縮をはかった。

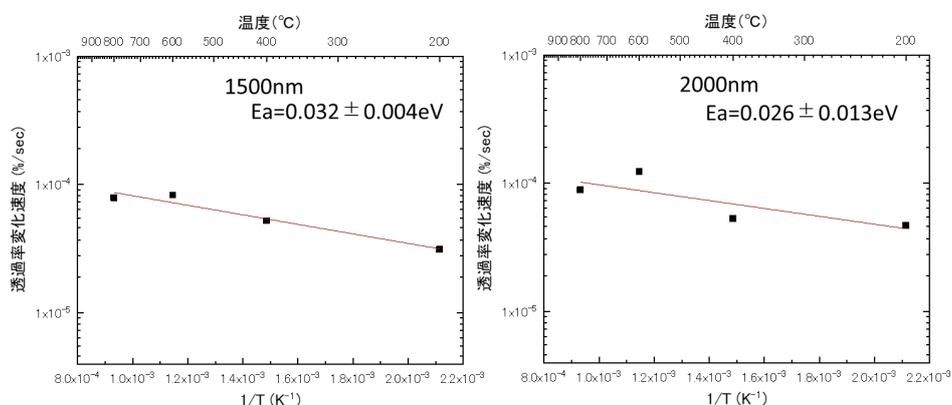
3. 3. 6 多数回転写による多層グラフェンの光学特性

本項目では 2019 年度に、PMMA を用いたウェットプロセスで多数回転写により形成した多層グラフェンの光学特性を検討した。ウェットプロセス転写では、転写したグラフェン表面あるいは層間に転写の際の水分等の残留成分からのドーピングにより、グラフェンの光吸収率が低下する（透過率が向上する）ことが指摘されている。そこで本研究では、ウェットプロセス後にアニールを実施し、水分等の残留成分の除去を試み、アニールによる光学特性の変化を検討した。

単層グラフェンを、PMMA を用いたウェットプロセスによりサファイア基板に転写し、アルゴン雰囲気中 200~800°C で 2 時間アニールした。アニール前後の光透過率スペクトルを測定し、透過率の変化を評価した。図③-12 は各温度でのアニール前後で測



図③-12 各温度でのアニール前後で測定した光透過率スペクトル。



図③-13 波長 1500nm および 2000nm での透過率変化のアニール温度依存

	binding energy (meV)	well depth (meV)
H	31.6	43 ± 0.3
D	-	35.4
⁴ He	12.35 ± 0.1	16.6 ± 0.4
³ He	11	-
D ₂	44.6	51.5
H ₂	41.6 ± 0.3	51.7 ± 0.5
H ₂ O	-	161
CH ₄	126	130 ± 10
CO	-	109.2
CO ₂	-	178.4
N ₂	-	104 ± 3
O ₂	-	101.7

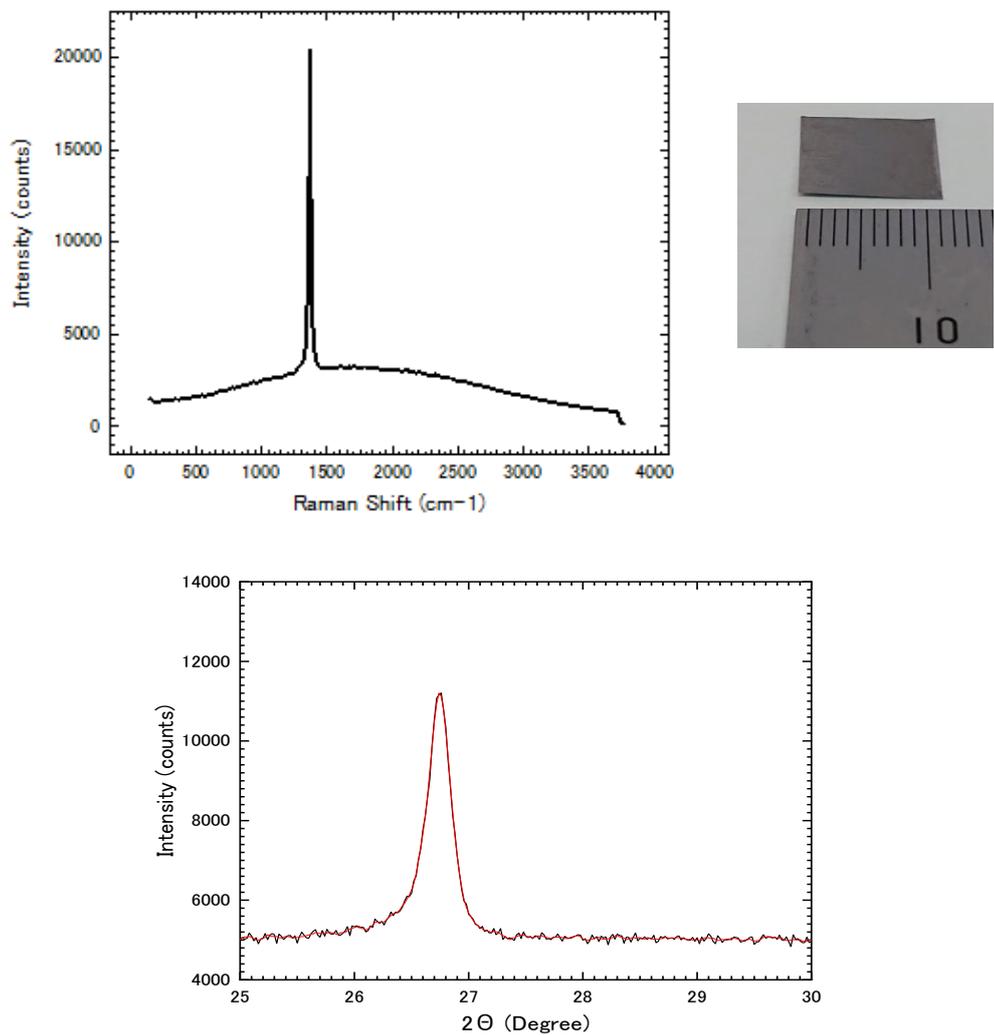
表③-3 グラファイト上への各ガスの物理吸着エネルギー (参考文献[2]より)

定した光透過率スペクトルである。このようにどのアニール温度においてもアニールにより透過率が減少（吸収率が向上）しており、水分等の脱離による吸収率の回復が生じていることがわかる。図③-13 はそれぞれ波長 1500nm および 2000nm での透過率変化のアニール温度依存性である。波長 1500nm では活性化エネルギー32meV、2000nm では活性化エネルギー26meV で透過率が減少（吸収率が向上）しており、緩やかなアニール温度依存性が確認された。この吸収率の変化の温度依存性を考察するため、実験で求められたグラファイトへの各種ガスの物理吸着エネルギーを表③-3 に示す。この

表からグラファイト表面への水の吸着エネルギーは 161meV と非常に大きいことがわかる。したがって本研究のグラフェンの透過率変化の温度依存性は、単純な物理吸着した水の脱離によるものとは考えにくい。この表でグラフェンの透過率変化の温度依存性に最も近いのは物理吸着した水素の吸着エネルギーである。本研究で使用するグラフェンは水素とメタンの混合ガスによるプラズマ CVD で合成されているので、グラフェンの表面に水素が吸着していることは十分考えられる。この水素がアニールにより脱離することで、吸収率が向上しているという可能性を示唆する。一方、転写はウェットプロセスで行っているため、水分等の残留は大きな可能性を持っていると考えられるので、引き続き検討を行っていききたい。

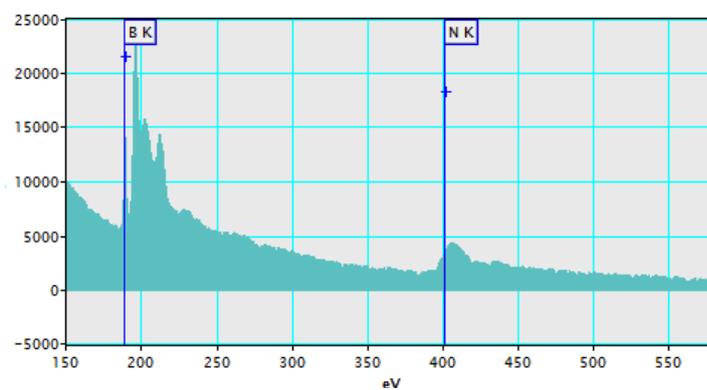
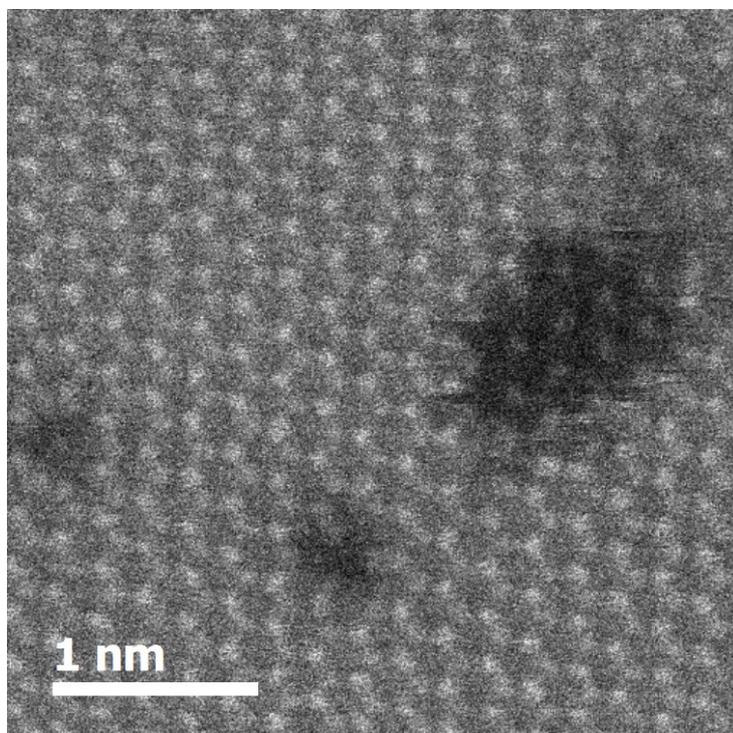
3. 3. 7 hBN の CVD 合成 2

本項目では 2018 年度に引き続き六方晶窒化ホウ素 (hBN) の CVD による成膜試験を行い、結晶品質の詳細な検討を行った。固体原料を気化器に封入し数百 $^{\circ}\text{C}$ で加熱しながらキャリアガスとともに送り出し、マスフローコントローラで流量を制御する。成膜方式は熱 CVD で金属基材を合成装置中で 1100°C に加熱し、この表面に原料ガスを吹き付けて分解し、hBN を合成する。図③-14 の左上は合成した hBN 膜のラマンスペクトルである。hBN に起因するシャープ (半値全幅 17.3cm^{-1}) なピークが 1370cm^{-1} に観測され、良好な結晶品質を示唆している。またこのサンプルの大きさは 11mm 角であり、目標の面積(1cm 角)をクリアしている。転写後に表面段差計で膜厚を評価したところ、 100nm 程度であった。さらに同図に示すように X 線回折でも hBN に起因する反射を確認し、合成した膜が hBN であることを再度確認した。



図③-14 合成した hBN 膜のラマンスペクトル（左上）、写真（右上）、X 線回折スペクトル（下）。

また 2019 年度は、透過電子顕微鏡観察により hBN 膜の品質の評価を行った。図③-15 は合成した膜の走査型透過電子顕微鏡写真（加速電圧 80kV）である。このようにホウ素（B）が暗いコントラスト、窒素（N）が明るいコントラストで、明瞭な原子像として観察でき、高い結晶性の膜であることがわかる。さらに電子エネルギー損失スペクトロスコーピー（EELS）でホウ素および窒素の K 殻のシグナルを確認し、EELS 観察でも hBN 膜であることを確認した。



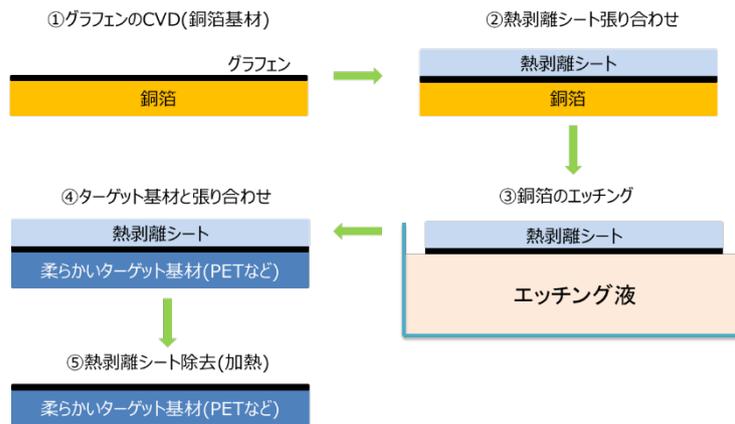
図③-15 合成した hBN 膜の走査型透過電子顕微鏡写真（加速電圧 80kV、上）および EELS スペクトル（下）。

3. 3. 8 自動転写によるグラフェンの 10 回繰り返し積層

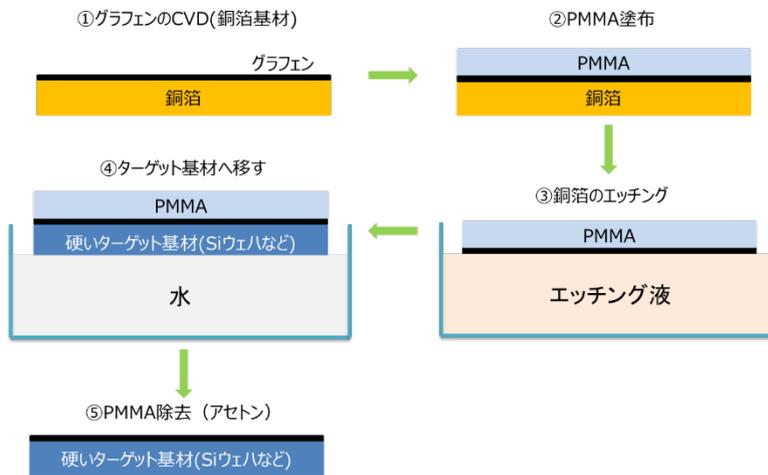
本項目では熱剥離フィルムを中間支持犠牲層として利用した多数回転写による多層グラフェンの形成法を開発した。その一環として、熱剥離フィルムを用いたグラフェン

転写工程の自動化により 100 層の転写の時間短縮をはかった。その第一歩として、開発した熱剥離フィルムを用いた転写法による自動転写装置を用いて、自動ドライ転写によるグラフェンの 10 回繰り返し積層の試験を実施した。

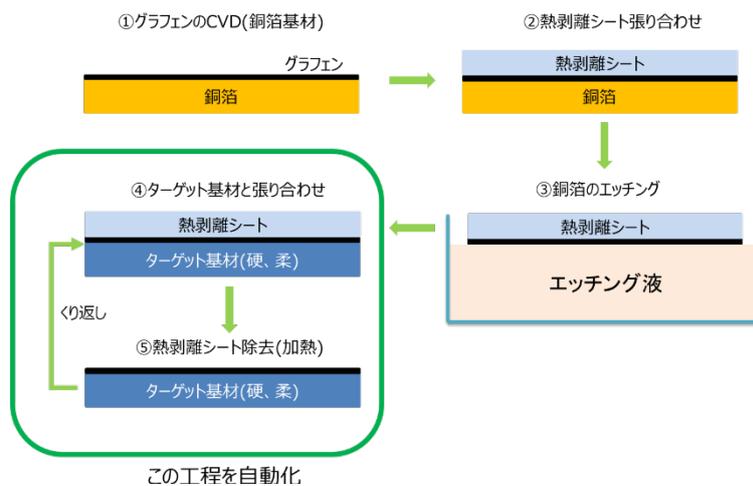
グラフェンは原子一個分の厚さであるため転写作業はたいへん困難であり、細心の注意を要する。そのため転写はこれまでは主に手作業で行われてきた。グラフェンの破壊を防止するため、転写に先立って銅箔に合成された状態で薄い樹脂を積層して補強する。その後銅箔をエッチングで溶かし、グラフェンを補強層とともにターゲット基材に積層し、最後に補強層を取り除いて、ターゲット基材とグラフェンの積層が完成する。



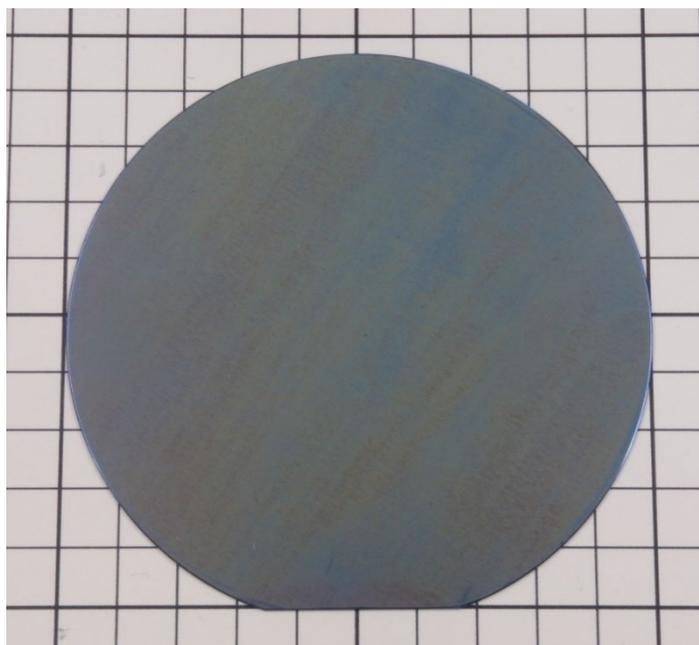
図③-16 従来の転写工程：柔らかいターゲット基材



図③-17 従来の転写工程：硬いターゲット基材



図③-18 本研究成果：自動転写によるグラフェンの積層

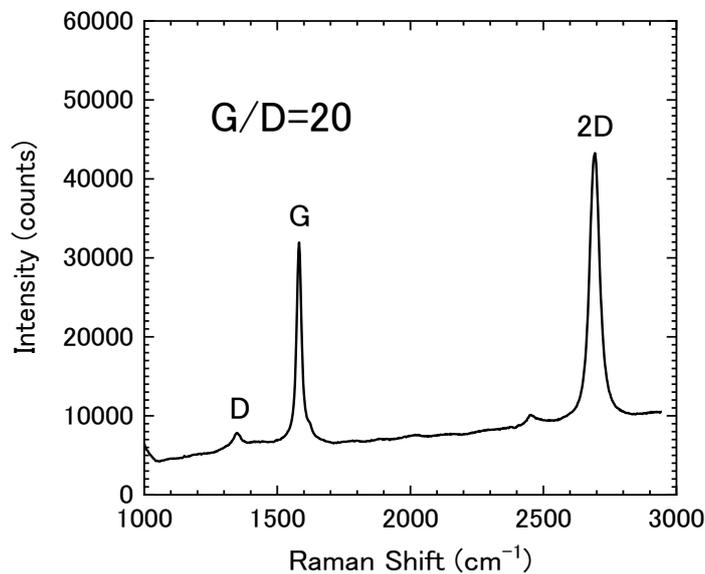


図③-19 自動ドライ転写で積層した 10 層グラフェン。基板は SiO₂(100nm) / Si、直径 100mm.

ターゲット基材が PET フィルムなどの「柔らかい」基材の場合は、補強層には熱剥離シートを使用し、ターゲット基材に比較的簡単に積層可能である（図③-16）。また補強層の熱剥離シートは 80～100℃程度で加熱して除去する。一方ターゲット基材がシリコンウェハのように「硬い」場合、補強層には極薄の PMMA 樹脂を塗布により形成する。銅箔を除去した後、水などの液面に浮かせた状態で、ターゲット基材で「すくい取る」方法で積層し、最後に補強層をアセトンなどの有機溶剤で溶解除去して完成となる（図③-17）。このように硬いターゲット基材への転写は特に難しかった。

本研究項目では、熱剥離シートを利用したグラフェンの転写法を自動化する手法を開発し、オリジナルの自動転写装置を開発した。この手法および装置を用いて、PET などの柔らかい基材だけでなく、従来熱剥離シートを利用した転写では困難であったシリコンやガラスなどの硬いターゲット基材へも自動でグラフェンを転写することに取り組んだ。図③-18 は自動転写の工程図である。ターゲット基材と熱剥離シート/グラフェンとの密着性向上を図るなどにより、「ターゲット基材と張り合わせ」および「熱剥離シート除去（加熱）」工程を繰り返すことにより、自動で多層のグラフェンを積層することを可能とした。

図③-19 はグラフェンを自動で 10 回繰り返し転写して積層した酸化膜付きシリコンウェハである。一回の転写に要する時間は現在およそ 10 分で、100 分程度で 10 回の繰り返し積層が完成する。これは従来の PMMA 樹脂を用いた手作業と比較すると圧倒的な短時間である。



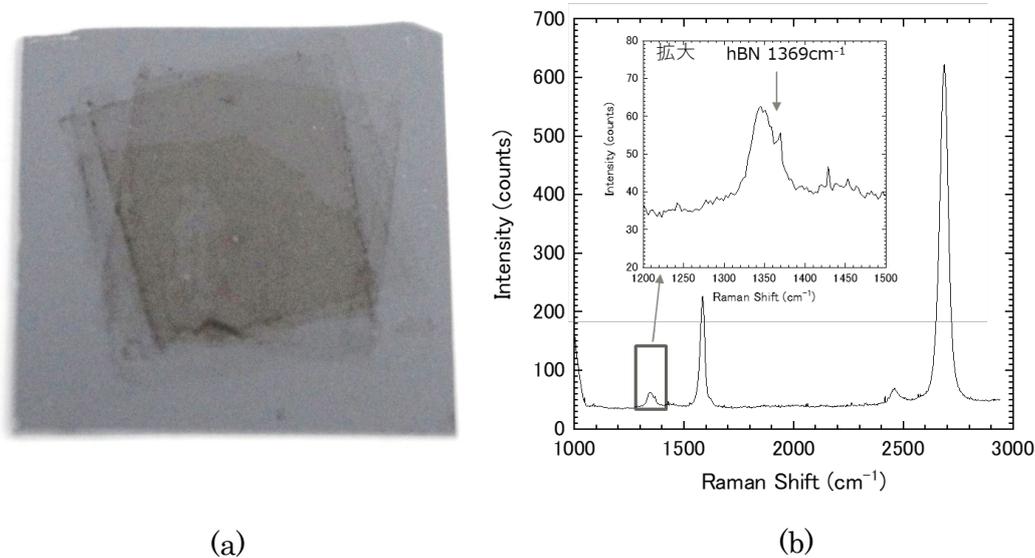
図③-20 自動ドライ転写で積層した 10 層グラフェンのラマンスペクトル

図③-20 は自動ドライ転写で積層した 10 層グラフェンのラマンスペクトルである。2D バンドのピークはほぼ左右対称で、単層グラフェンの積層による多層グラフェンの特徴である。また G バンドと D バンドの強度比は 20 であり、高品質な積層を実現した。

3. 3. 9 hBN/グラフェンの 5 回繰り返し積層

本項目では転写によるグラフェンと六方晶窒化ホウ素 (hBN) の積層構造開発を実施している。2020 年度は、CVD 単層グラフェンと CVD-hBN の大面積 5 回繰り返し積層に取り組んだ。転写法は PMMA を用いたウェットプロセスを利用し、酸化膜付き Si ウェハを基材として利用した。PMMA を用いるウェットプロセスでは転写の際に発生するシワが最大の課題となり、多数回転写によるシワの蓄積を抑制することが繰り返し転写実現のポイントとなる。特にグラフェンと hBN は密着強度が弱いため、シワの発生が剥離につながるため、シワが発生しないよう慎重な作業により 5 回の繰り返し積層を目標として進めた。

図③-21 (a) は単層グラフェンと hBN の 5 回繰り返し積層の外観である。基材は酸化膜

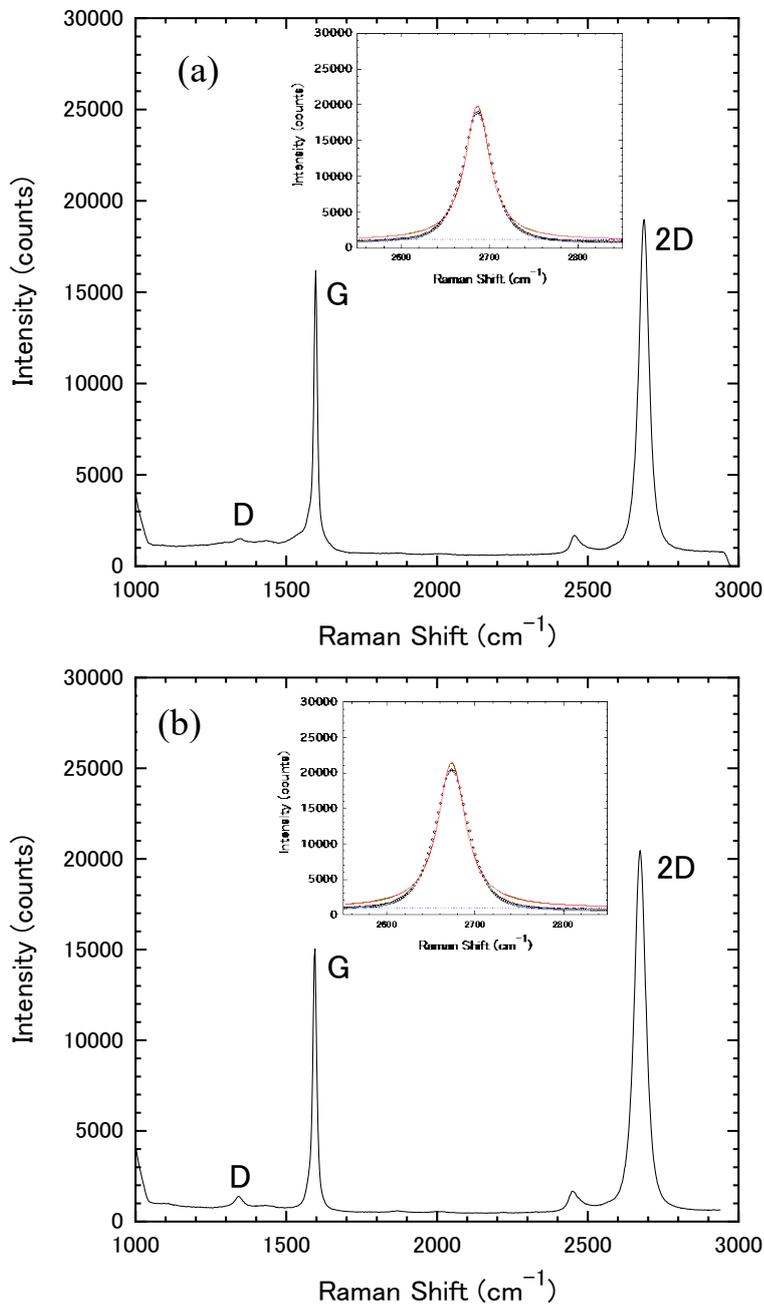


図③-21 (a) (単層グラフェン/hBN)×5回積層の写真. 基材はSiO₂(2000nm、大きさ2cm角). (b) (単層グラフェン/hBN)×5回積層のラマンスペクトル.

付きシリコンウェハ (2cm 角) である。使用したグラフェン、hBN ともに CVD 合成品であり、hBN は数層品である。このように従来のミクロンサイズからウェハサイズの大面積積層へ拡大することができた。剥離などの発生もなく、シワの発生を抑制することにより積層を保持する密着強度が得られ、目標の 5 回繰り返し積層の作製に成功した。図③-21(b)はこの積層体のラマンスペクトルである。単層グラフェンのラマンスペクトルに加えて、1369cm⁻¹に hBN のピークを確認した。

3.3.10 くり返し転写により形成した多層グラフェンのドーピングと積層構造

最近多層グラフェンは、酸化ケイ素基板上に単層グラフェンを繰り返し転写することによって形成でき、酸化ケイ素基板上の単層グラフェンよりも高い移動度を示すことができることが報告されている⁽³⁾。これは第2層と第3層のグラフェンが乱層積層構造であり、単層グラフェンの線形分散を維持しているためである。さらに酸化ケイ素基板の表面への不均一電荷が第1層のグラフェンによって遮蔽される。これにより第2層のキャリアの散乱が抑制され、高い移動度が示されることが示唆された。転写による多層積層は、無秩序な構造の積層を達成するための方法として有用と考えらる。繰り返し転写による多層グラフェン形成はグラフェンの産業利用を促進するために重



図③-22 酸化膜付きシリコン基板に転写した単層グラフェンのラマンスペクトル (a)アニール前(Gバンド 1597 cm^{-1} 、2Dバンド 2686 cm^{-1})、(b) 330°C 1時間のアニール後 (Gバンド 1594 cm^{-1} 、2Dバンド 2673 cm^{-1})。挿入図は2Dバンドの単一ローレンツ曲線によるフィッティング図。

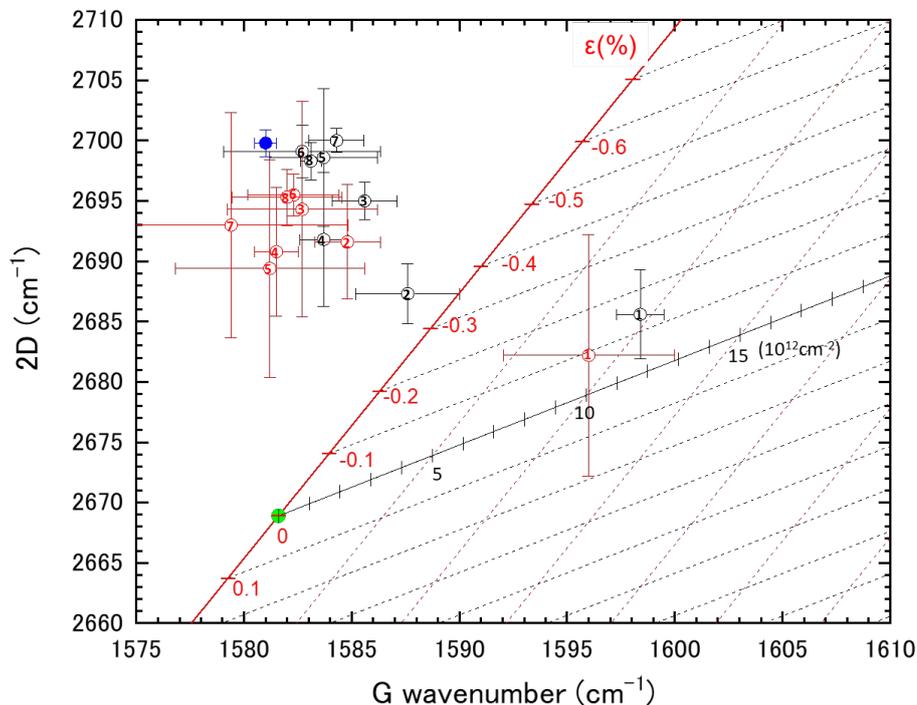
要な技術である。本研究では、単層グラフェンを酸化ケイ素基板に繰り返し転写して複数の層を形成し、ドーピング特性を観察した。さらに多層グラフェンの構造を、乱層構造を有する熱分解グラファイトと比較して調査した。

この研究ではプラズマ CVD で銅箔上に合成した単層グラフェンを利用した⁽⁴⁾。グラフェンの転写は PMMA を利用したウェット法で行った。転写後のグラフェン表面の PMMA 残留物と残留水を除去するため、石英管アニール炉を使用して、5%水素および 95%アルゴン 100Pa 雰囲気中で 330°C 1 時間のアニールを行った。これを繰り返すことで酸化シリコン基板上に最大 8 層の多層グラフェンを形成した。

ラマン分光法によるグラフェンの繰り返し移動に関連するドーピング状態の観察：図③-22 (a) は、酸化シリコン基板上に転写した単層グラフェンのラマンスペクトルである。G バンドと 2D バンドのピーク位置はそれぞれ 1597cm^{-1} と 2686cm^{-1} であった。両ピークはそれぞれ単一のローレンツ曲線でフィッティングできた。G バンドと 2D バンドのピーク幅 (FWHM) はそれぞれ 12cm^{-1} と 37cm^{-1} であった。このグラフェンを 330°C で 1 時間アニールした後で測定したラマンスペクトルを図③-22 (b) に示す。G バンドと 2D バンドのピーク位置はそれぞれ 1594cm^{-1} と 2673cm^{-1} であった。両ピークは単一のローレンツ曲線でフィッティングでき、G バンドと 2D バンドのピーク幅はそれぞれ 19cm^{-1} と 36cm^{-1} であった。ひずみやドーピングの影響を受けない固有の自立単層グラフェンは 514.5nm の励起レーザー波長に対してそれぞれ 1581.6cm^{-1} と 2676.9cm^{-1} の G バンドと 2D バンドの波数を持つ⁽⁵⁾。入射レーザーのエネルギーに対して 2D バンドが $100\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ シフトすることを考慮すると、本研究で使用した 532nm で励起した自立単層グラフェンの 2D バンドの波数は 2668.9cm^{-1} となる⁽⁶⁾。自立単層グラフェンの G および 2D バンドのこれらの波数と比較すると、G バンドと 2D バンドの両方が、転写およびアニール後に高波数側にシフトしていることがわかる。これは、酸化シリコン基板上に転写されたグラフェンが大幅にドーピングされていることを示唆するものである。さらにアニールにより、ラマンスペクトルの G バンドと 2D バンドのピークが自立グラフェンのピーク位置に近づくことはなく、アニールではドーピングを減少させることができなかった。

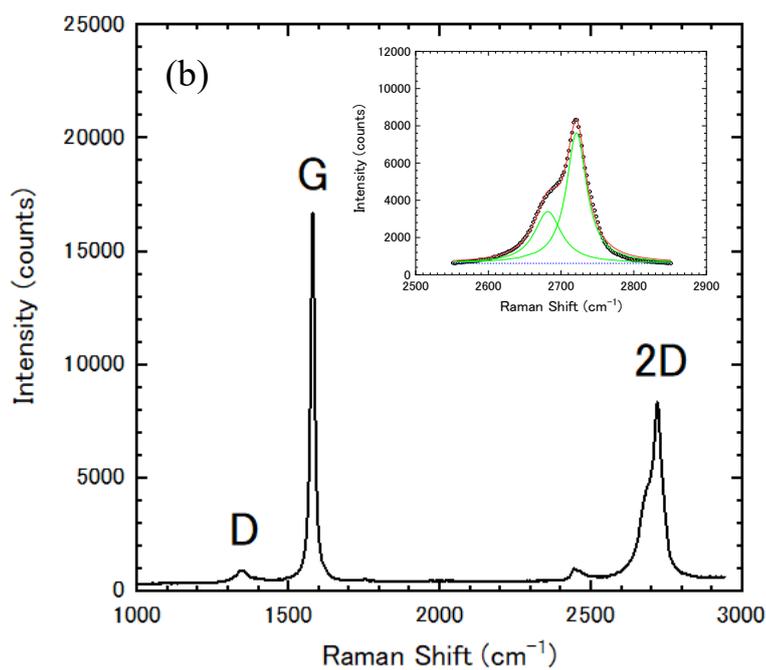
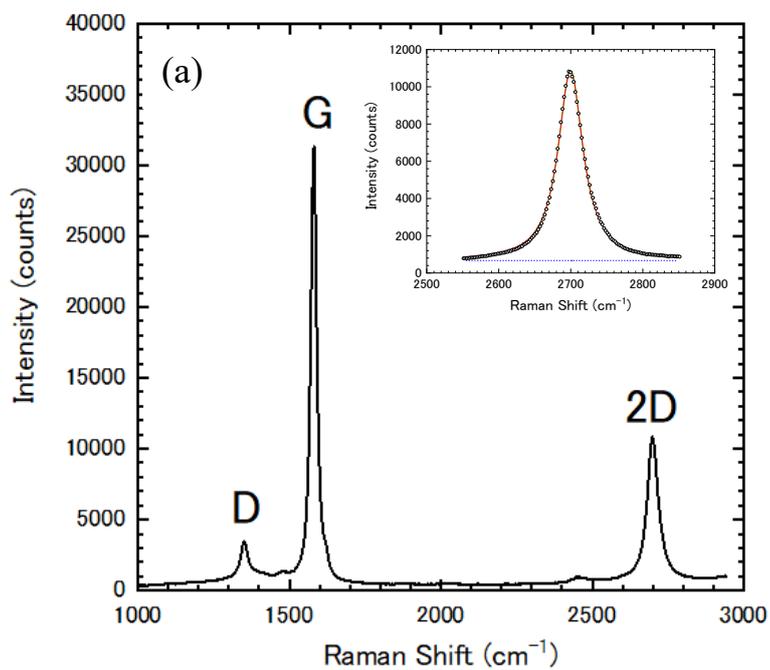
ラマン分光法は、グラフェンの電荷ドーピングとひずみを高感度で検出するための有用なツールである。ラマンスペクトルの G バンドと 2D バンドの相関を分析することにより、グラフェンの電荷ドーピングとひずみを分離する方法が報告されている⁽⁵⁾。この研究では、その方法に従って、酸化シリコン基板に転写したグラフェンのひずみと電荷ドーピングを分析した。図③-23 では横軸に G バンドの波数、縦軸に 2D バンドの波数をとっており、ラマンスペクトルの G バンドと 2D バンドの相関関係を示している。各転写およびアニール後に測定したラマンスペクトルの G バンドおよび 2D バンドの波数をプロットしてある。図③-23 では、赤と黒の傾斜軸が描かれている。これらは G バンドと 2D バンドの波数から機械的ひずみと電荷ドーピングを分離するものであり、赤い軸は機械的ひずみ、黒い軸は電荷ドーピングを表す。G バンドと 2D バンドのピークは、

p型とn型のドーピングによる生成電荷の増加により、黒軸に沿って移動する。ひずみやドーピングの影響を受けない固有の自立単層グラフェンのGバンド (1581.6 cm^{-1}) と2Dバンド (2676.9 cm^{-1}) の波長に基づき⁽¹²⁾、入射レーザーのエネルギーに対して2Dバンドが $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ シフトすることを考慮して、原点は $G = 1581.6 \text{ cm}^{-1}$ および $2D = 2668.9 \text{ cm}^{-1}$ に設定した⁽⁷⁾。図③-23の黒1の点は図③-22(a)に示す酸化ケイ素基板に転写したグラフェンのラマンスペクトルのGバンドおよび2Dバンドの波数をプロットしたものである。この場合、約 $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の電荷がドーピングされていることがわかる。またこのグラフェンには $0.1 \sim 0.2\%$ の圧縮ひずみが残留している。このグラフェンを 330° C でアニーリングすると (図③-22(b)のラマンスペクトル)、図③-23に赤1の点となり、ドーピングの状況はほとんど変化しなかった。これは、アニールによって電荷ドーピングを減らすことが難しいことを示唆している。



図③-37(左)自動転写で作製した多層グラフェン(9層)によるFET、および(右)その電気特性評価の例(VdP素子 $15\mu\text{m}$ 角、シート抵抗 R_s のゲート電圧 V_g 依存性。測定環境：室温、真空中) 図③-23 酸化膜付きシリコン基板に繰り返し転写したグラフェンのラマンスペクトルのGバンドと2Dバンドの相関。赤の軸は機械的ひずみを、黒の軸は電荷ドーピングを表す⁽⁵⁾。ひずみやドーピングの影響を受けない自立単層グラフェンのGバンド(1581.6cm^{-1})と2Dバンド(2676.9cm^{-1})の波長に基づき⁽⁵⁾、さらに入射レーザーのエネルギーに対して2Dバンドが $100\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ シフトする⁽⁷⁾ことを考慮し、原点(緑の点)を $G=1581.6\text{cm}^{-1}$ および $2D=2668.9\text{cm}^{-1}$ に設定した。黒丸はアニール前、赤丸はアニール後、数字は繰り返し転写の回数を示す。青の点は乱層積層構造の熱分解グラファイトの測定点。

図③-23の黒2の点、第2層のグラフェンを第1層のグラフェンに転写した後に測定したラマンスペクトルのGバンドと2Dバンドの波数のプロットである。酸化ケイ素基板に転写したグラフェンは一般にp型にドーピングされており、転写に使用するPMMAと水分残留物による影響であることが懸念される。しかし、第1層と同様にPMMAを使用して第2層を転写したにもかかわらず、ラマンスペクトルのGバンドと2Dバンドは図③-23の原点に向かって大きく移動し、グラフェンの第2層のドーピング量が大幅に減少したことがわかる。これは、ドーピングの主な原因が酸化ケイ素基板とグラフェンの直



図③-24 (a) 乱層積層構造をもつ熱分解グラファイトのラマンスペクトル(密度 2.18-2.22 g/cm³, 熱伝導率 300W/mK). G バンドと 2D バンドの波数はそれぞれ 1580cm⁻¹ および 2699cm⁻¹. (b) 高品質グラファイトシートのラマンスペクトル(密度 2.10g/cm³, 熱伝導率 1850W/mK). 挿入図はローレンツ曲線による 2D バンドのフィッティング図.

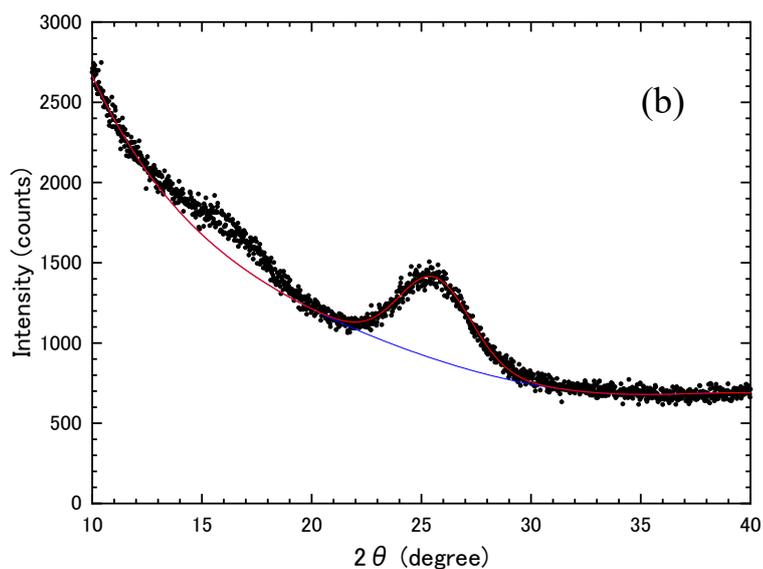
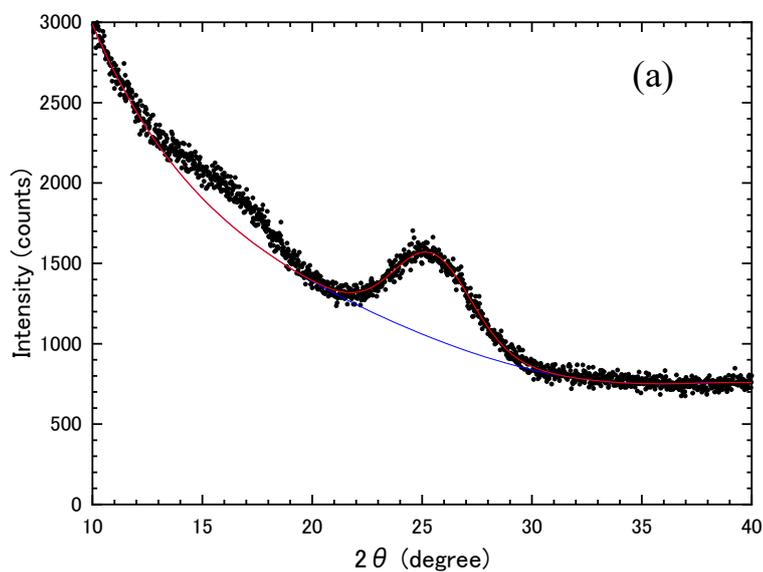
接接触であり、PMMA と転写に使用される残留水分の影響が小さいことを示唆している。シリコン上に成長した薄い酸化ケイ素の表面で、酸化物イオン (SiO^-) が負電荷の層を形成し、それが表面から約 20nm の深さでナトリウムイオンの正電荷と電気二重層を形成することが報告されている⁽⁶⁾。さらに基板表面の炭化水素汚染を除去し親水性を高めるために実施したUVオゾン処理プロセスにより、シラノール基の負電荷が酸化ケイ素基板の表面に分布している⁽⁸⁾。これらの負電荷により酸化ケイ素基板に転写したグラフェンに正電荷が誘起し、同時に酸化シリコン基板上の負電荷が遮蔽されると考えられる。

第3層、第4層、…、第8層でグラフェンの転写とアニールを繰り返すことにより、ラマンスペクトルのGバンドと2Dバンドの波数のプロットが図の左上の象限に集待ってくるのがわかった。この象限はドーピングと機械的ひずみについて議論できない領域であるが、Gバンドの波数は自立単層グラフェンの波数に近い。

繰り返し転写によって形成した多層グラフェンと乱層構造グラファイトとの比較：
繰り返し転写によって形成した多層グラフェンの特性を調べるために、乱層構造を持つ熱分解グラファイト(密度 $2.18\text{--}2.22\text{g/cm}^3$ 、面内熱伝導率 300W/mK) との比較を行った。図③-24(a)に熱分解グラファイトのラマンスペクトルを示す。Gバンドと2Dバンドの波数はそれぞれ 1580cm^{-1} と 2699cm^{-1} である。2Dバンドは、乱層構造グラファイトの特徴である 41cm^{-1} (FWHM) の狭い幅の単一のローレンツ曲線でフィッティングできた⁽⁹⁾。さらに、乱層構造グラファイトの特徴である鋭いDバンドが確認できる⁽⁹⁾。図③-23にGバンドと2Dバンドの波数をプロットすると、繰り返し転写によって形成した多層グラフェンの点の近くに位置することがわかる。参考のため市販の高品質グラファイトシート(密度 2.10g/cm^3 、熱伝導率 1850W/mK) のラマンスペクトルを図③-24(b)に示す。2DバンドはAB積層グラファイトに特徴的な2つのピークで構成されている⁽⁹⁾。

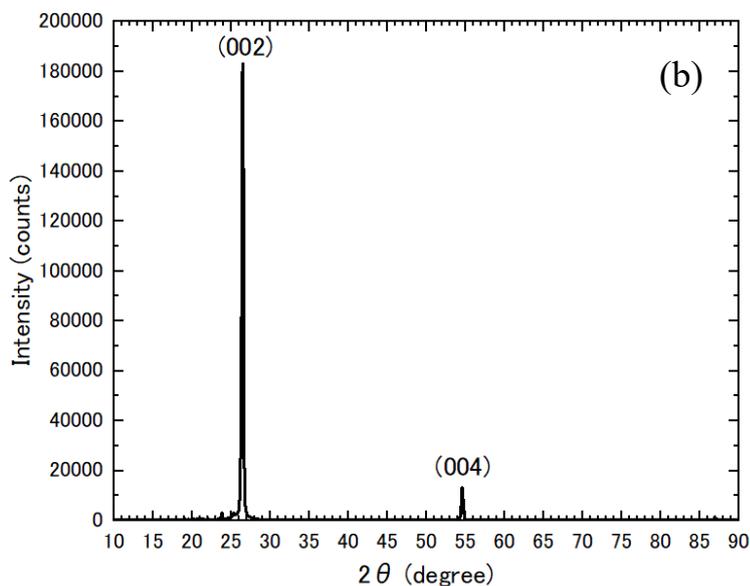
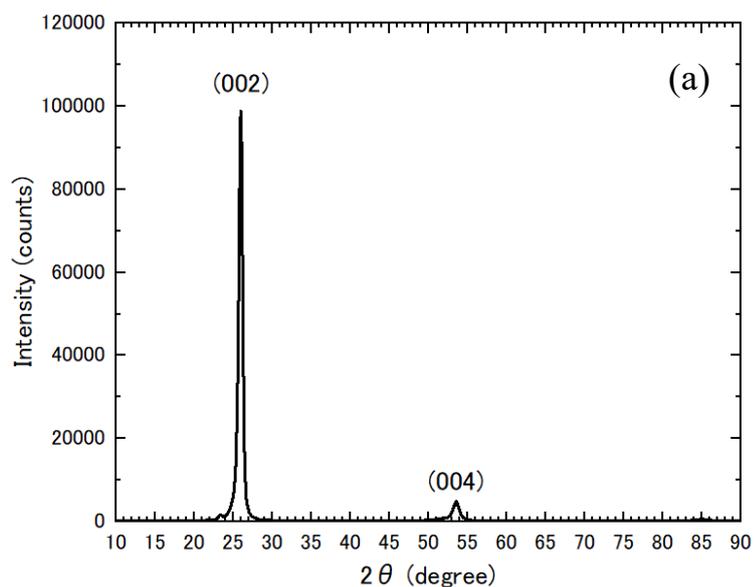
X線回折を使用して、繰り返し転写により形成した多層(4層)グラフェンの層間距離を測定した。図③-25(a)と(b)はそれぞれ多層グラフェンのアニール前後のX線回折スペクトルである。X線回折のバックグラウンド信号を抑制するために、単結晶サファイア基板を多層グラフェン形成の基板として使用した。どちらの回折スペクトルでも、 2θ 角25度を中心とした幅の広いピークが確認できる。これらのピークは、繰り返し転写によって形成した多層グラフェンの層によるX線の反射であり、グラファイトの(002)反射に対応する。これらの回折ピークの角度から算出した層間距離は、アニール前は 0.350nm 、アニール後は 0.348nm であった。

図③-26(a)は乱層構造を有する熱分解グラファイトのX線回折スペクトルである。(002)および(004)反射のピークが明瞭に確認でき、このグラファイトが高度に配向した積層構造を有することを示している。これらの(002)および(004)ピークの角度から算出した層間距離は 0.342nm であった。この層間距離から評価した黒鉛化率(AB積層率⁽¹⁰⁾)は17%であった。これはランダム積層率83%に相当し、本熱分解グ



図③-25 くり返し転写により形成した多層(4層)グラフェンのX線回折スペクトル (a)アニール前、(b)アニール後. ピークの 2θ 角は(a) 25.46° 、(b) 25.59° .

ラファイトが乱層構造を有することを確認した。一方、図③-26(b)は市販の高品質グラファイトシートのX線回折スペクトルである。(002)および(004)反射の角度から算出した層間距離は0.336 nmであり、これは89%の黒鉛化率(AB積層率)に対応する。図③-24(b)のラマンスペクトルの2Dバンドの2つ山ピーク構造が示唆するように、



図③-26 (a)乱層積層構造をもつ熱分解グラファイト(密度 2.18-2.22 g/cm³、熱伝導率 300W/mK)、(b)高品質グラファイトシート(密度 2.10 g/cm³、熱伝導率 1850 W/mK)の X 線回折スペクトル。それぞれのピークの 2θ 角は(a) (002) 26.02°、(004) 53.58°、(b) (002) 26.54°、(004) 54.60°。

このグラファイトシートは主に AB 積層であることを X 線回折測定により確認した。

表③-2 は、繰り返し転写による多層 (4 層) グラフエン、乱層積層構造の熱分解グラ

ファイト、および高品質グラファイトシートの層間距離とランダム積層率(乱層積層率)をまとめたものである。AB 積層グラファイトとランダム積層グラファイトの層間距離は、それぞれ 0.335nm と 0.344nm であると報告されている⁽¹⁰⁾。高品質グラファイトシートの層間距離は AB 積層黒鉛の層間距離とほぼ一致し、熱分解グラファイトの層間距離は乱層積層グラファイトの層間距離とほぼ一致した。一方、繰り返し転写による多層(4層)グラフェンの層間距離は、乱層積層グラファイトの層間距離よりもわずかに大きかった。これは、転写を繰り返すことにより、多層グラフェンが理想的な乱層積層グラファイトに近づくことを示唆している。

表③-2

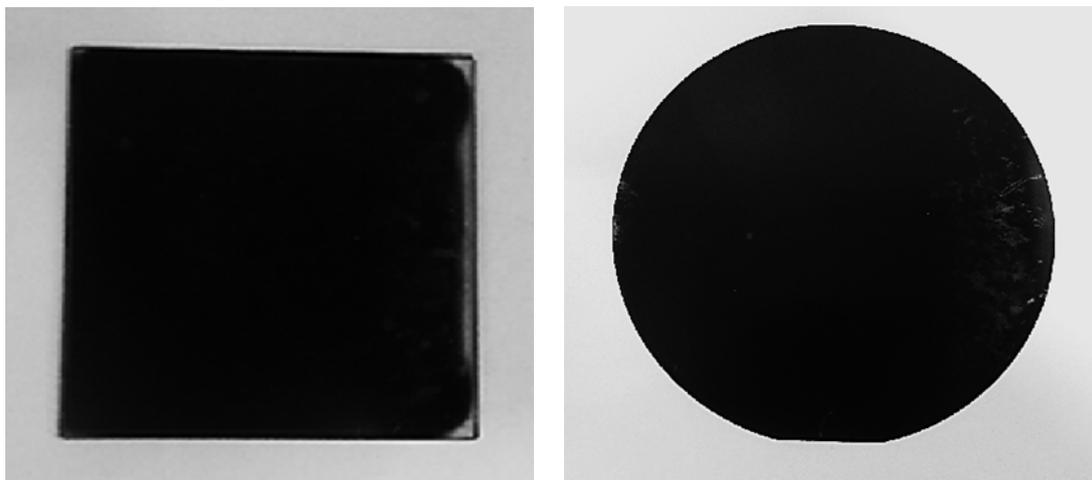
繰り返し転写による多層(4層)グラフェン、乱層積層構造をもつ熱分解グラファイト、高品質グラファイトシートの層間距離とランダム積層率

サンプル	層間距離 (nm)	ランダム積層率 (%)
繰り返し転写による多層(4層)グラフェン(アニール前)	0.350	(100)
繰り返し転写による多層(4層)グラフェン(アニール後)	0.348	(100)
乱層積層構造をもつ熱分解グラファイト (密度 2.18-2.22 g/cm ³ 、熱伝導率 300W/mK)	0.342	83
高品質グラファイトシート (密度 2.10 g/cm ³ 、熱伝導率 1850 W/mK)	0.336	11

本研究では、多層グラフェンを酸化ケイ素基板への繰り返し転写によって形成し、そのドーピング特性の変化を観察した。また繰り返し転写による多層グラフェンの構造を乱層積層構造の熱分解グラファイトと比較した。酸化ケイ素基板の影響で単層グラフェンはドーピングされているが、転写に使用する PMMA や残留水分の影響は小さい。第1層のグラフェンは酸化ケイ素基板の表面電荷を遮蔽し、第2層以降のグラフェンはほとんど影響を受けない。転写と積層を繰り返すことにより、多層グラフェンは理想的な乱層積層構造グラファイトに近づく。

3. 3. 1. 1 自動ドライ転写による 100 層グラフェン

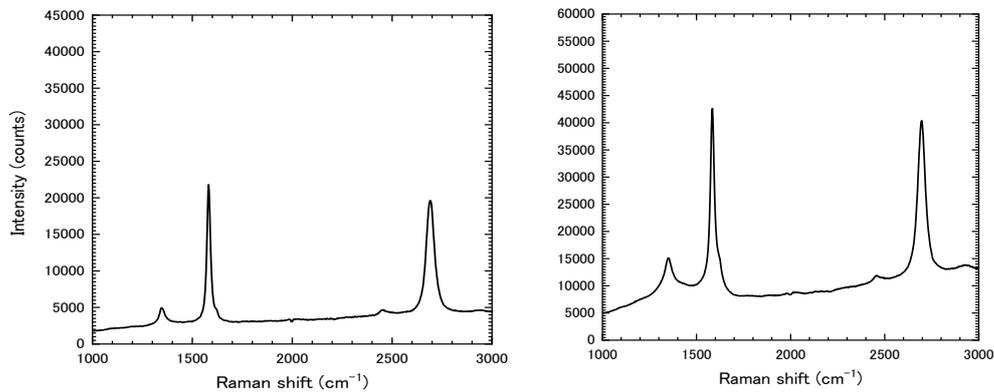
本項目では自動ドライ転写によるグラフェンの 10 回繰り返し積層をデモンストレー



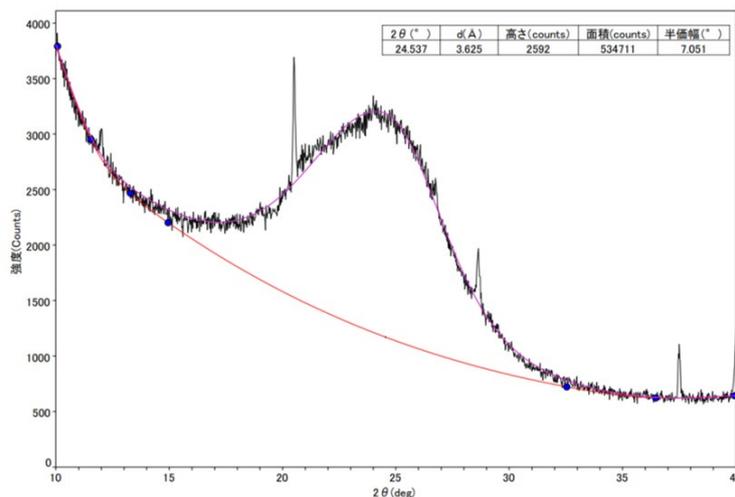
図③-27 自動ドライ転写で積層したグラフェン. (左) グラフェン 102 層 / イーグルガラス (50mm 角)、(右) グラフェン 104 層 / サファイア基板 (直径 100mm).

ションの成果をもとに、自動ドライ転写による 100 層のグラフェン積層を試験した。

図③-27 (左) は単層グラフェンを自動で 140 回繰り返し転写して積層した 50mm 角のイーグルガラス (無アルカリガラス、コーニング製)、および (右) は 125 回繰り返し転写して積層した直径 100mm のサファイア基板である。光透過率測定で評価したグラフェンの層数はイーグルガラス上で 102、サファイア基板上で 104 であり、それぞれの基板に対して積層率は 72%、および 84% であった。このように自動ドライ転写による 100 層のグラフェンの積層を実現した。一回の転写に要する時間は現在およそ 10 分で、従来の PMMA 樹脂を用いた手作業と比較すると圧倒的な短時間で積層が可能である。



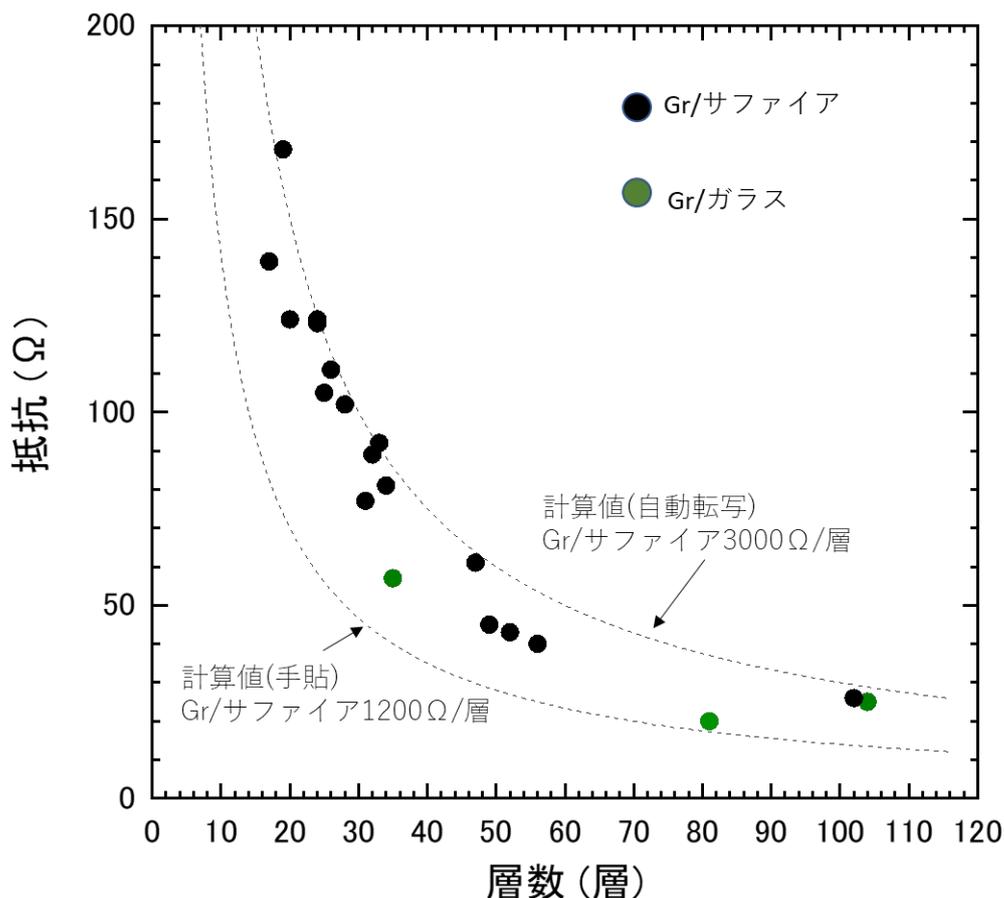
図③-28 自動ドライ転写で積層したグラフェンのラマンスペクトル。(左) グラフェン 102 層/イーグルガラス (50mm 角)、(右) グラフェン 104 層/サファイア基板(直径 100mm)。



図③-29 自動ドライ転写で積層したグラフェン 104 層/サファイア基板の X 線回折(θ - 2θ 測定)スペクトル。ピークの 2θ 角は 24.53° であり、したがって層間距離は 0.362nm である。

図③-28 は自動ドライ転写で積層したグラフェンのラマンスペクトルで、(左)がグラフェン 102 層/イーグルガラス (50mm 角)、(右)がグラフェン 104 層/サファイア基板(直径 100mm)である。2D バンド (2700cm^{-1} あたり) のピークはほぼ左右対称で、単層グラフェンの積層による多層グラフェンの特徴を示している。またどちらの基板上でも 1340cm^{-1} あたりに欠陥に起因する D バンドが見えている。また図③-29 は自動ドライ転写で積層したグラフェン 104 層/サファイア基板の X 線回折(θ - 2θ 測定)スペクトルである。ピークの 2θ 角は 24.53° であり、したがって層間距離は 0.362nm

である。AB 積層グラファイトおよび乱層積層構造グラファイトの層間距離はそれぞれ 0.335nm、0.344nm である。本研究の自動転写で積層した多層グラフェン膜の層間距離は乱層積層構造グラファイトの層間距離の 5% 増であり、自動転写にもかかわらずたいへん緻密な積層が実現できたことを示している。今後さらに転写の条件を最適化して、より完成度の高い高品質な自動ドライ転写へと発展させていきたい。

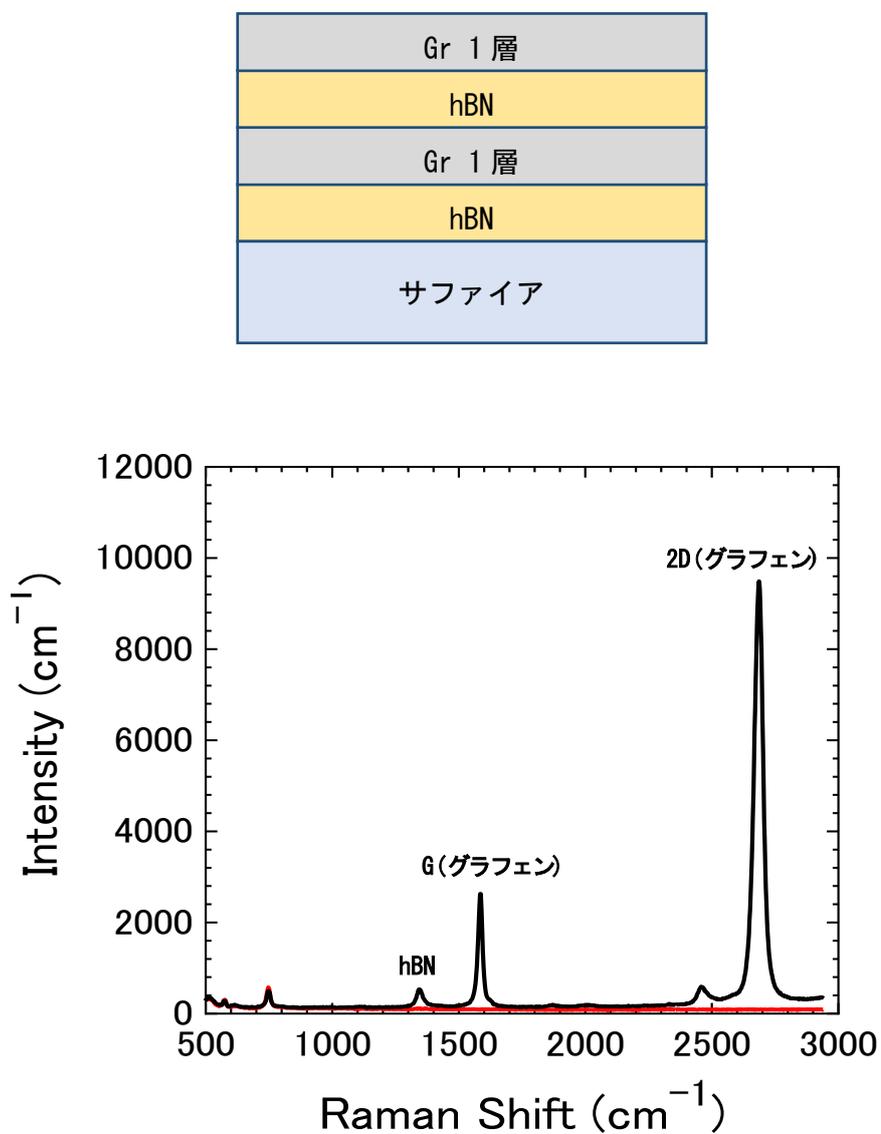


図③-30 自動ドライ転写で積層したグラフェンの層数とシート抵抗の関係

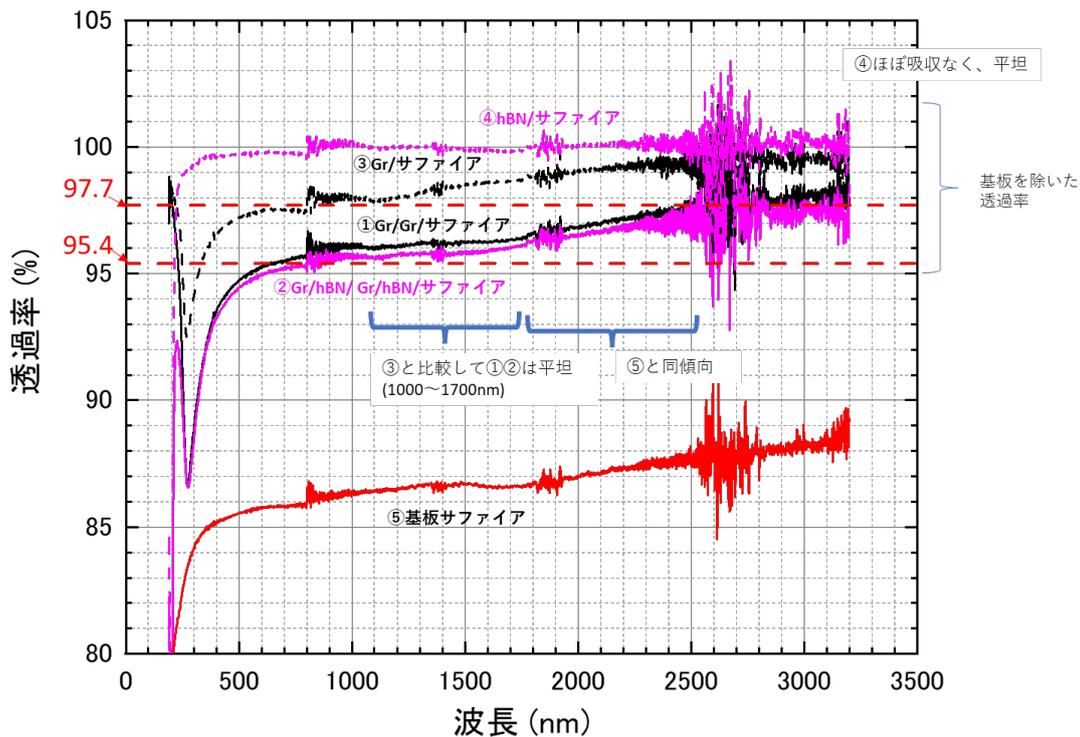
図③-30 自動ドライ転写で積層したグラフェンの層数とシート抵抗の関係を示すものである。サファイア基板に自動ドライ転写した場合、1層のグラフェンのシート抵抗は最大 3000Ωであり、積層を繰り返すことで抵抗の並列接続モデルにしたがってシート抵抗が減少する様子が分かり、自動ドライ転写の品質が向上していることを示している。なお熱剥離シートを利用した単層グラフェンのドライ転写を手動で行った場合、サファイア基板でのシート抵抗は 1200Ωであり（図中の「手貼」）、さらに技術の向上の余地があることを示唆するものである。

3. 3. 1 2 hBN/グラフェンの繰り返し積層構造の光学特性評価

本項目では転写によるグラフェンと六方晶窒化ホウ素 (hBN) の積層構造開発を実施している。2020 年度は、CVD 単層グラフェンと CVD-hBN の大面積 5 回繰り返し積層を実現した。転写法は PMMA を用いたウェットプロセスを利用し、酸化膜付き Si ウェハを基材として利用した。この成果にもとづき 2021 年度は hBN/グラフェンの繰り返し積層構造



図③-31 (上) hBN/グラフェンの繰り返し積層構造の模式図、(下) グラフェン/hBN/グラフェン/hBN のラマンスペクトル.



図③-32 グラフェン/hBN/積層の分光透過率スペクトル

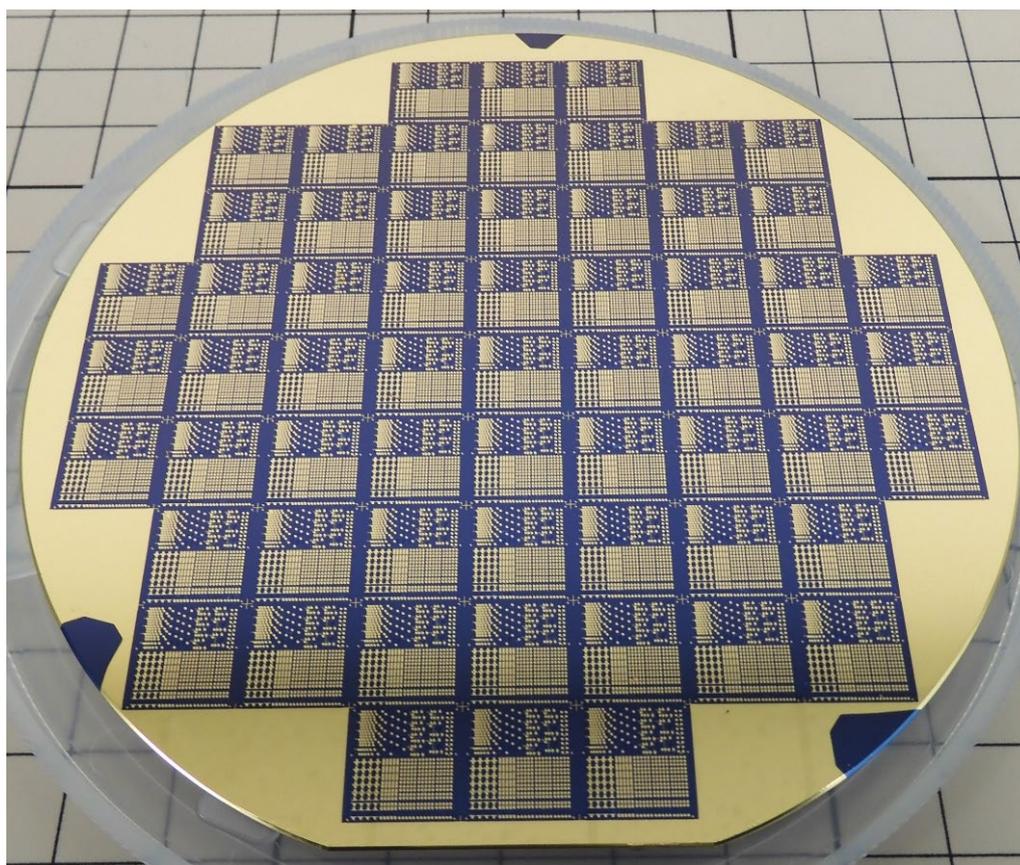
における光学特性の評価を行った。図③-31 の上図は評価に用いた hBN/グラフェンの繰り返し積層構造の模式図である。積層の基板は単結晶サファイア基板を用い、この上に hBN/グラフェンを 2 回繰り返し積層した。サファイア基板を含む平均透過率は 81.8% であり、これから算出したグラフェンの平均層数は 2.1 であった。図③-31 の下図はグラフェン/hBN/グラフェン/hBN のラマンスペクトルである。1330 cm^{-1} 付近には hBN のラマンピークが明瞭に観察され、高品質の転写が実現できていることを示している。

図③-32 はグラフェンと hBN の 2 回繰り返し積層で測定した分光透過率スペクトル (スペクトル②) である。比較のため、グラフェン/サファイア (スペクトル③)、グラフェン/グラフェン/サファイア (スペクトル①)、hBN/サファイア (スペクトル④)、サファイア基板のみ (スペクトル⑤) も示してある。スペクトル①、②、③、④はサファイア基板のスペクトルを差し引いた差分スペクトルである。まずスペクトル④から、hBN 単体では透過率の波長依存性はほとんどなく、短波長 (~500nm) から長波長 (~3000nm) にわたってたいへん透明性が高いことが分かる。グラフェン/hBN/グラフェン/hBN (スペクトル②) とグラフェン/グラフェン (スペクトル①) の分光透過率スペクトルはほとんど一致しており、グラフェン/hBN 繰り返し積層において hBN は光学的な悪影響はほとんどないことを確認した。

3.3.13 転写積層グラフェンの基礎的な電気特性の評価とその向上策の検討1

グラフェンを用いた高感度な赤外センサの実現には、CVDで合成した工業レベルの大面积グラフェンを、電子デバイスとして電気的特性の良好な状態で必要な基板上に積層し、赤外センサの製造に供給する必要がある。そこで転写積層グラフェンの基礎的な電気特性の評価とその向上策の検討を行った。

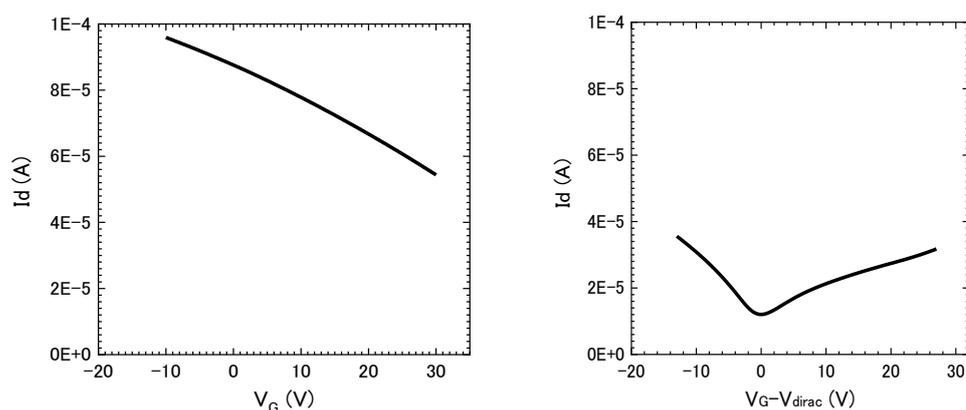
図③-33はグラフェンの基礎的な電気特性の評価を行うために作製したグラフェン電界効果トランジスタデバイス(FET)の写真である。基材は直径100mmの低抵抗シリコン(酸化シリコン膜100nm付き)であり、金の電極をパターニングした後に単層グラフェンを転写積層した。その後フォトリソトを使用した通常のリソグラフィ技術を利用してグラフェンをパターニングし、デバイスを完成させた。作製したデバイスは、2端子デバイス(幅5~500 μm 、長さ5 μm ~500 μm)の他、接触抵抗評価のための



図③-33 グラフェンFETデバイスの写真. グラフェンは電極パターニング後に積層. 電極はチタン/金. 酸化シリコン膜厚さ100nm.

TLM(Transfer Line Model)素子、シート抵抗評価のための Van der Pauw 素子も作り込んである。

図③-34 は幅 $500\ \mu\text{m}$ 、長さ $500\ \mu\text{m}$ の 2 端子デバイスで測定した特性曲線（ドレイン電流 I_d のゲート電圧 V_G 依存性）である。同図左はデバイスの作製後にそのまま測定



図③-34 2 端子デバイス(幅 $500\ \mu\text{m}$ 、長さ $500\ \mu\text{m}$)の特性曲線。(左)熱処理前、(右)熱処理後 (200°C 60 分、真空中)

したものであるが、 I_d は V_G にしたがって単調に減少し、測定したゲート電圧 $-10\sim+30\text{V}$ の範囲ではグラフェンの特徴であるディラックポイントが観察されなかった。この測定後に測定装置中（真空中）で 200°C 60 分の加熱処理を行い、測定した特性曲線を同図右に示す。加熱処理によりディラックポイントが観察され、グラフェンデバイスの両極特性を確認することができた（同図右ではディラックポイントを横軸の 0V にシフトさせてある）。これは主に、作製直後の未処理デバイスではグラフェンデバイスに付着した水分の影響でグラフェンが P ドープされており、加熱処理による水分除去によりドーピングが緩和されたことによるものである。

グラフェンデバイスの特性向上を検討するための一つの試みとして、フィッティング法⁽¹¹⁾を用いて図③-34(右)に示したデバイス特性の解析を試みた。この手法は、グラフェンの移動度 μ 、残留電荷密度 n_0 （グラフェン/ゲート絶縁膜界面にある荷電不純物などにより発生すると考えている）、電極との接触抵抗 R_c をパラメータとして、式 (3-1) にしたがって測定したデバイスの抵抗 R_{total} をフィッティングするものである。

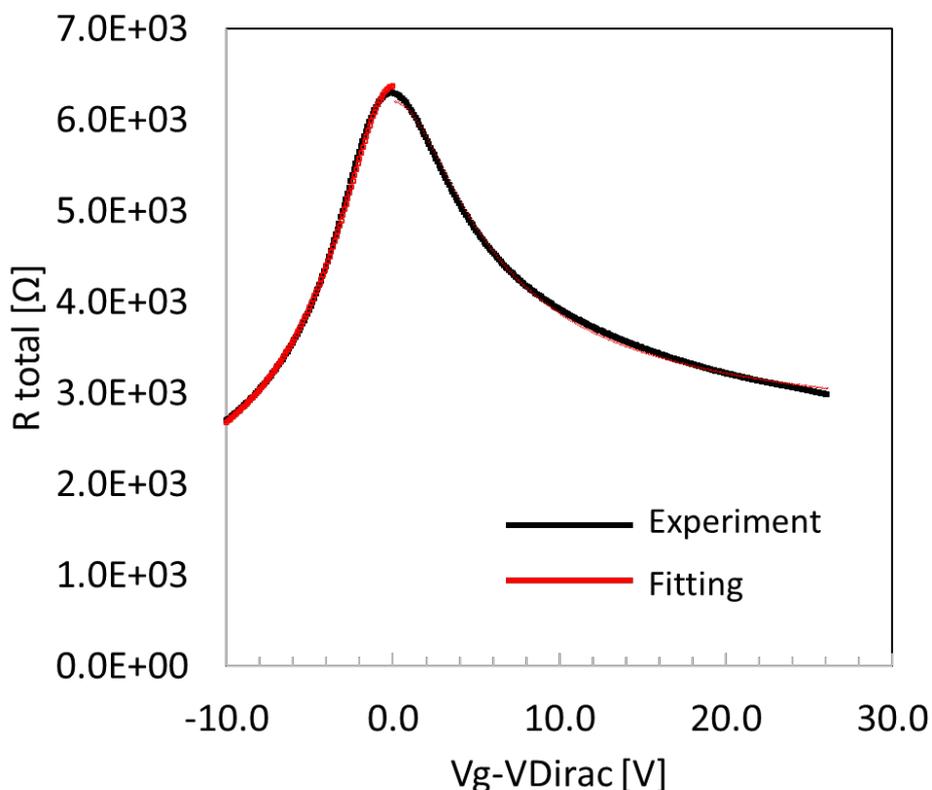
$$R_{\text{total}} = R_c + (L/W) \cdot 1 / \{ \mu n (V_g - V_{\text{Dirac}}) \} \quad (3-1)$$

ここで、 L 、 W はそれぞれ 2 端子デバイスのチャネル長および幅、 V_g はゲート電圧、

V_{Dirac} はディラックポイント位置(ゲート電圧)であり、 n のキャリア密度はゲート絶縁膜の誘電率 C_g を用いて、(3-2) で与えられる。

$$n(V_g - V_{Dirac}) = \sqrt{(n_0^2 + (C_g |V_g - V_{Dirac}|)^2)} \quad (3-2)$$

図③-35 にフィッティングの結果、および表③-3 にフィッティングパラメータの一覧を示す。このようにフィッティング法を用いた解析で、移動度は正孔に対して $1670\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、電子に対して $1920\text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。一方、残留電荷密度はおおよそ $10^{12}/\text{cm}^2$ であり、グラフェンの残留電荷密度としては比較的大きく、移動度などへの影響が大きいことが予想される。グラフェンの転写工程が残留電荷密度に影響すると考えられ、したがって転写工程の改良がグラフェンの電気特性の向上のカギであることを示唆する結果である。今後高感度な赤外センサの実現に向け、グラフェンの電気特性の一層の向上を目標にさらに評価を進めていく。



図③-35 フィッティング法によるデバイス特性評価。

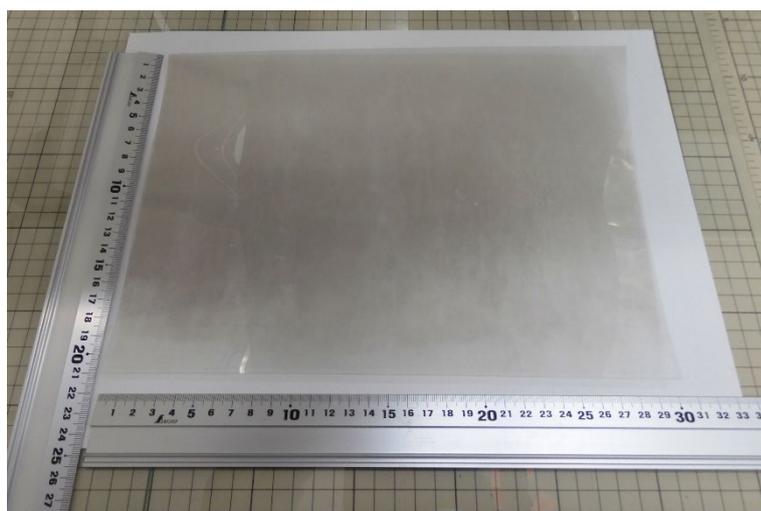
表③-3

図③-35 のフィッティングパラメーター一覧

	正孔	電子
n_0 [$1/\text{cm}^2$]	7.0E+11	8.7E+11
μ [cm^2/Vs]	1670	1920
R_{contact} [Ω]	1029	2483

3. 3. 1 4 自動転写積層グラフェンの大面積化

本項目では熱剥離フィルムを用いた転写法による自動転写装置を用いて、A5 サイズ以上の大面積の多層グラフェン膜の形成を目標に開発を行った。図③-36 は自動転写で PET 上に作製した A4 サイズ(300 mm×210 mm)の多層グラフェンである。転写回数は 10、平均層数は 9 であり、このように目標の A5 サイズの 2 倍の大面積化を達成した。



図③-36 自動転写で PET 上に作製した A4 サイズ(300 mm×210 mm)の多層グラフェン。転写回数は 10、平均層数は 9。

3. 3. 1 5 転写積層グラフェンの基礎的な電気特性の評価とその向上策の検討 2

本項目では転写積層グラフェンの基礎的な電気特性の評価とその向上策のさらなる検討を行った。

3. 3. 16 まとめ

本研究ではhBNとグラフェンを交互に積層した構造を作製した。CVD法によりhBNを合成し、高結晶性(ラマン分光測定でピーク半値幅 20cm^{-1} 以下)であることを確認した。さらにhBN合成の大面积化に取り組み、1センチ角以上の合成を実現した。hBNとグラフェンの多層積層技術の開発に取り組み、hBN/グラフェンの5回繰り返し積層構造を実現した。hBN/グラフェンの繰り返し積層構造における光学特性の評価を実施し赤外センサ材料としてのポテンシャルを検証した。

転写による多層化のもう一つの手段として、大面积の単層(または2層)グラフェンを多数回転写積層することで多層化する手法を開発した。グラフェンの繰り返し転写のための基本技術を検討した。グラフェンを自動で転写する装置を開発し、これを用いた繰り返し転写による100層の多層グラフェン積層技術を開発した。転写で作製した多層グラフェンの光学特性(赤外吸収特性)の評価を行った。転写により作製した多層グラフェンを赤外センサ材料として確立するため大面积化を行い、最終目標であるA5サイズ($210\text{mm}\times 148\text{mm}$)をデモンストレーションした。

参考文献

- [1] S. Adhikari, D. Perello, C. Biswas, A. Ghosh, N. Van Luan, J. Park, F. Yao, S. V. Rotkina, Y. H. Lee, *Nanoscale* **8**, (2016), 18710-18717.
- [2] G. Vidali, G. Ihm, H-Y. Kim, M. W. Cole, *Surface Science Reports* **12** (1991) 133-181.
- [3] Uemura K, Ikuta T, Maehashi K. Turbostratic stacked CVD graphene for high performance devices. *Jpn J Appl Phys* 2018; 57: 030311.
- [4] Kato R, Minami S, Koga Y, Hasegawa M. High growth rate chemical vapor deposition of graphene under low pressure by RF plasma assistance. *Carbon* 2016; 96: 1008-1013.
- [5] Lee JE, Ahn G, Shim J, Lee YS, Ryu S. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nat Commun* 2012; 3: 1024.
- [6] Fowkes FM, Burgess TE. Electric fields at the surface and interface of SiO₂ films on silicon. *Surface Science* 1969; 13: 184-195.
- [7] Malarda LM, Pimentaa MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* 2009; 473: 51-87.
- [8] Nagashio K, Yamashita T, Nishimura T, Kita K, Toriumi A. Electrical transport properties of graphene on SiO₂ with specific surface structures. *J Appl Phys* 2011; 110: 024513.
- [9] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al.

- Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. Phys Rev Lett 2006; 97: 187401.
- [10] Houska CR, Warren BE. X-Ray Study of the Graphitization of Carbon Black. J Appl Phys 1954; 25: 1503-1509.
- [11] Hua Zhong, Zhiyong Zhang, a Haitao Xu, Chenguang Qiu, Lian-Mao Penga, Comparison of mobility extraction methods based on field-effect measurements for graphene, AIP ADVANCES 5, 057136 (2015).
- [12] W. S. Leong, H. Wang, J. Yeo, F. J. Martin-Martinez, A. Zubair, P.-C. Shen, Y. Mao, T. Palacios, M. J. Buehler, J.-Y. Hong, J. Kong, Nature Communications 10(2019)867-1-8.

3. 4 ④グラフェンへの低抵抗コンタクト形成技術の開発

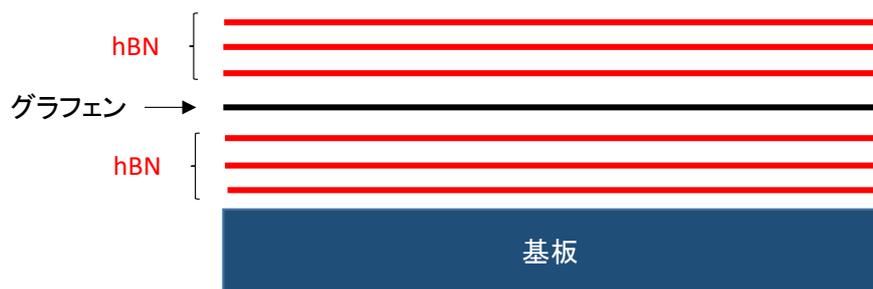
3. 4. 1 はじめに

グラフェンに発現するユニークな物性が見いだされて以来、グラフェンを用いた様々なデバイス応用が提案され、それと同時にプロセス技術の開発も進められてきた。例えば、グラフェンをトランジスタのチャネル材料として用いる際に、電極を構成する金属がグラフェンとの間に良好なコンタクトを形成できないと、グラフェンの優れた特性を引き出すことはできない。また、本研究で提案しているグラフェンの多層化の効果も活かすことができない。しかし、一般的にグラフェンへの低抵抗コンタクト形成は非常に難しく、通常、 $1\text{ k}\Omega\mu\text{m}$ 程度と大きい。これに対し、近年、エッジコンタクトの形成により抵抗値が $200\ \Omega\mu\text{m}$ 程度まで低減できることが報告された[1]。この値は依然として高いが、100層の多層グラフェンにも同様の技術を適用できれば、理想的には、さらに1/100までコンタクト抵抗を低減できる可能性がある。しかし、多層グラフェンのすべての層のエッジに均一なコンタクトを形成することは容易ではない。

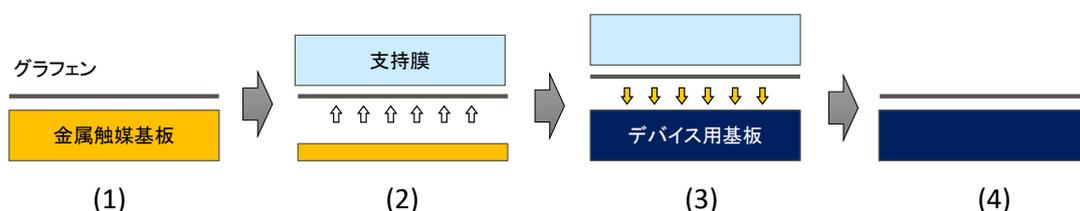
本実施項目では、グラフェンへの低抵抗コンタクト形成のための、hBNと単層グラフェンの積層構造とそれを作製するための転写方法の検討を行った。また、積層したhBNと単層グラフェンのエッジ部形成、及び、コンタクト電極作製に関する具体的な実験プロセスの検討を行った。エッジ部形成においては、想定されるエッチングプロセスによる単層及び多層グラフェンへのダメージの評価を実材料によって行い、ダメージがある場合はエッジコンタクト形成プロセスの問題点を抽出する。さらに、研究を加速させるために、当初の計画を前倒ししてセンサ試作に向けたデバイス設計とリソグラフィ用マスクの作製も行った。

3. 4. 2 hBN/グラフェン積層構造と転写方法の検討

グラフェンへのエッジコンタクトを形成するためのhBN/グラフェン積層構造の検討を行った。図④-1に想定する積層構造の模式図を示す。エッジコンタクトによる低効率低減を正しく評価するには、グラフェンのエッジ部のみで金属電極と接触するような構造を作製しなければならない。そこで、グラフェン表面において金属電極との接触を防ぐために、hBNをグラフェンの上部に積層させる構造とした。グラフェン下部にもhBNを配しているが、これは基板からのドーピングやラフネスの影響を低減するための措置であり、最終的に作製したデバイスにおいてグラフェン本来の電気特性を十分に引き出すことを考慮した際に非常に有効な構造になると考える。ここで、グラフェンの上下に積層するhBNは1層～数十層程度を想定している。また、グラフェンは単層として描かれているが、多層の場合でも基本構造は同様である。この構造を実現するためには、そ



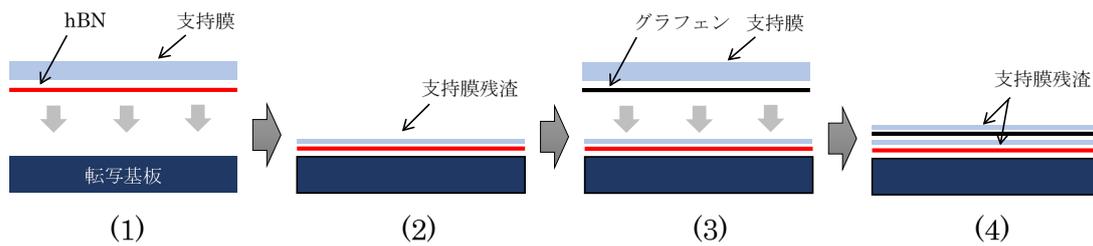
図④-1 hBN／グラフェン積層構造の模式図.



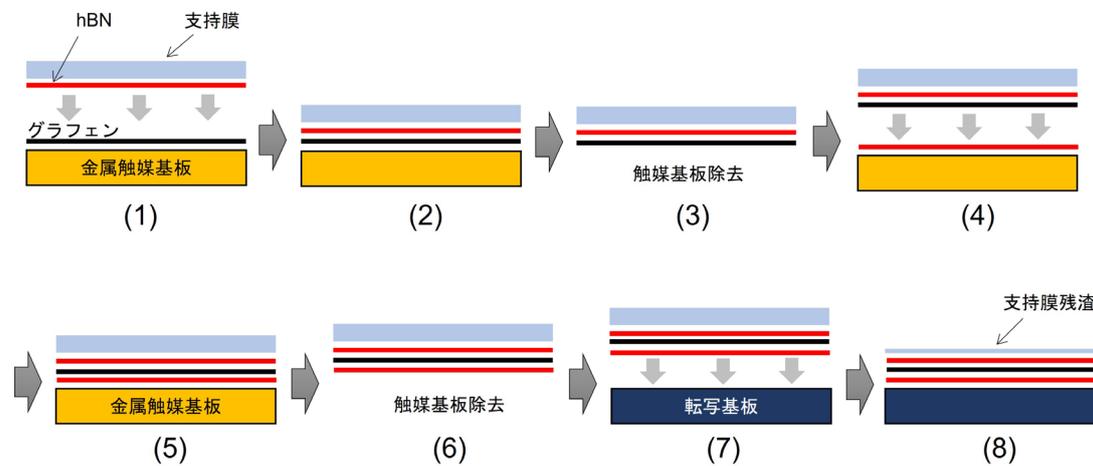
図④-2 グラフェン転写プロセスの模式図.

それぞれ別々に合成した hBN とグラフェンを同一基板上に積層させて転写する必要がある。本構造を作製するための転写プロセスを検討する上で、まずはグラフェン単体を基板に転写する際の基本プロセスの概要を示し、これを基に積層構造の作製法を考えたい。

従来法による転写プロセスを図④-2 に示す。ここでは、(1)に示すような任意の金属触媒基板上において CVD 合成したグラフェンの転写を想定している。まず、(2)のように合成したグラフェン上に支持層となる任意の膜を形成する。代表的なものとして、リソグラフィーで用いられるレジスト等が頻繁に使用されている。次に、触媒金属を除去するために、支持膜付きの試料を金属溶解剤（エッチャント）に浸す。ここで用いるエッチャントは金属触媒の種類に応じて変える必要があるが、Cu 基板の場合は主に塩化鉄水溶液やペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液などが用いられる。時間とともに金属基板が溶解し、最終的には支持膜にサポートされたグラフェンを液面に浮かべた状態にする。その状態の試料を任意の基板などを用いて掬い上げ、別容器に用意した純水の水面に移してグラフェンの下面を洗浄する。この作業を複数回繰り返すことでエッチャントの残留物を除去する。その後、(3)のように実際にデバイスに用いる任意の基板を用いて洗浄した試料を掬い上げ、基板をホットプレート等を用いて最大で 300℃程度に



図④-3 連続転写プロセス時に発生する層間残渣の模式図.



図④-4 改良した連続転写プロセスの模式図.

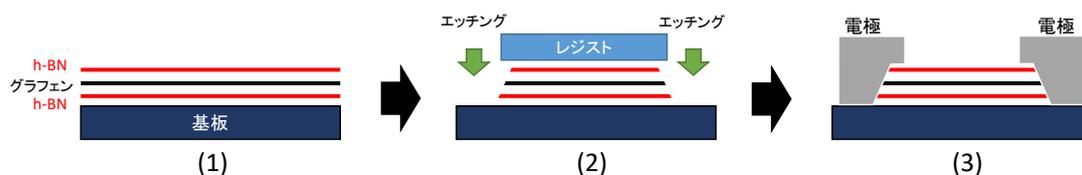
加熱し、乾燥させる。この乾燥過程で基板とグラフェン界面に存在していた水が抜けることで両者が強く密着する。最後に、グラフェン上の支持膜を適切な溶剤で溶解させて転写が完了する。ここで、hBNとグラフェンの積層構造を作製するには、単純には本プロセスによるhBNとグラフェンの転写を同一基板上に連続で行うことで達成可能であると考えられる。しかし、ここで問題となるのが支持膜の溶け残りによる不純物残渣がhBN/グラフェン層間に残留する可能性があることである。図④-3には従来法による連続転写によってhBNとグラフェンを積層させるプロセスを例示しており、転写を必要回数繰り返すことで所望の層数の積層構造を作製することができる。しかし、従来の転写法では、支持膜を除去するプロセスにおいて支持膜の残渣が不純物としてグラフェン上に残ることが知られている[2]。よって、連続転写を行った場合、その残渣が不純物として各層間に取り込まれ、それが多層グラフェン膜の電気特性を劣化させる一因になる。

また、残渣の程度に依存した意図しないドーピングの原因になり、デバイスの歩留まり悪化や性能バラつきをもたらすことが予想される。

そこで、この問題を回避するための改良した転写プロセスを検討した。図④-4 に模式図を示す。まず、従来法と同様のプロセスで図④-2 (2) のような支持膜でサポートされたグラフェンを純水面上に用意する。次に、(1) 予めグラフェンを合成させた金属触媒基板を用いて支持膜付き hBN を掬い取り、乾燥・密着させる。その後、(3) エッチャントに浸して触媒金属を除去する。ここで得られたグラフェン/hBN 積層膜を再び hBN が合成された金属触媒基板上に掬い取ることで(5) hBN/グラフェン/hBN の3層構造が形成する。最終的に、触媒金属を除去して任意の転写用基板に転写することで、積層を作製することができる。必要な積層数に応じて、このプロセスを繰り返すことになるが、発生し得る支持膜残渣は最初に転写した最上層の表面のみであり、層間に残留するリスクを限りなく低減することができる。仮に多少の残渣が再表面上に残ったとしても hBN がグラフェンの保護膜の役割を果たすため、グラフェンの電気特性への影響はほとんどないと考えられる。

3. 4. 3 グラフェンエッジ形成とコンタクト電極作製法の検討

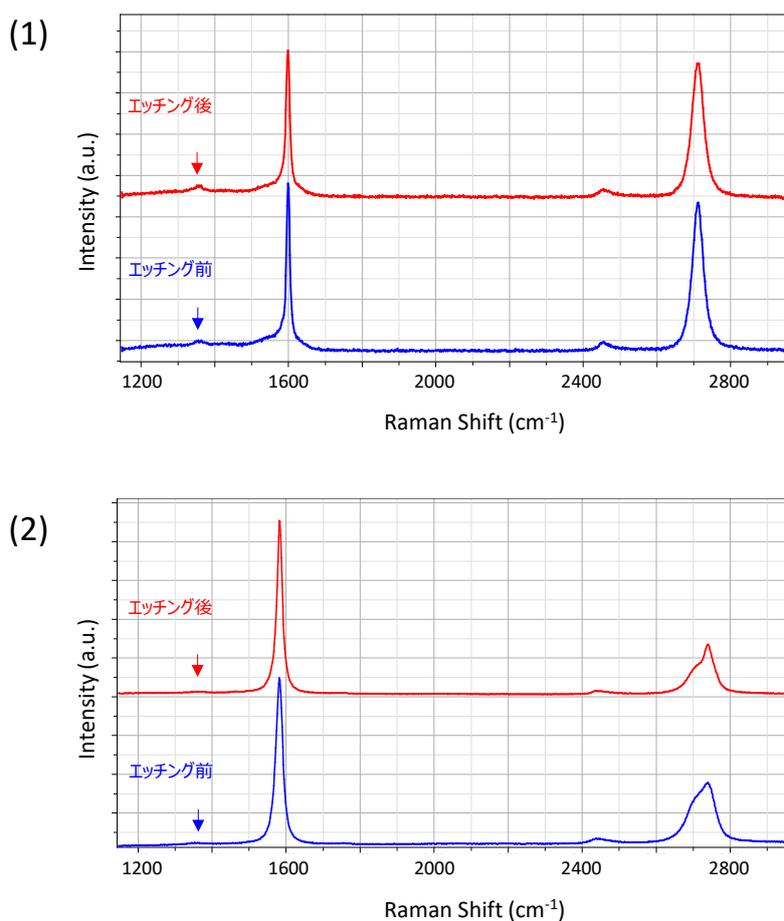
前項で検討した転写方法により、hBN/グラフェン/hBN 積層構造の作製を試みる。エッジコンタクトの形成には、上記の積層構造の端面出し、および、電極となる金属膜堆積により行う。図④-5 にエッジコンタクト形成プロセスの概要を図示する。積層構造のパターニングは従来のフォトリソグラフィにより行う。(2) レジストマスク形成後、露出部分を反応性イオンエッチング (RIE) により除去し、端面を形成する。この時、金属電極がグラフェンエッジに接触しやすいように、断面は斜めに傾斜した (テーパード) 形状が好ましく、エッチング条件の調整によりテーパード構造の形成を試みる。その後、(3) エッチング除去した箇所にスパッタリング法により金属膜を堆積させ、リフトオフプロセスにより金属電極を形成する。



図④-5 連続転写プロセス時に発生する層間残渣の模式図.

3. 4. 4 エッチングプロセスによるダメージ評価

hBN/グラフェン積層構造のエッジ部形成プロセスにおいて、グラフェンへのダメージ有無を評価するために、実際に単層、および、多層グラフェンを用いてエッチングテストを行い、プロセス前後において膜質の分析を行った。エッチングは、レジスト描画によるマスクパターンをグラフェン上に作製後、RIE 処理により行った。図④-6(1)にエッチング前後の単層グラフェンラマンスペクトルを示す。エッチング処理前後で比較しても、グラフェンの格子欠陥（ダメージ）に起因する 1350 cm^{-1} 付近の D ピーク（図中の↓）の強度に明瞭な増大は見られなかった。よって、エッジコンタクト形成プロセスにおける単層グラフェンへのダメージは無いと結論付けた。多層グラフェンにおいても同様の実験を行ったが、図④-6(2)に示すように明瞭なダメージは確認されなかった。

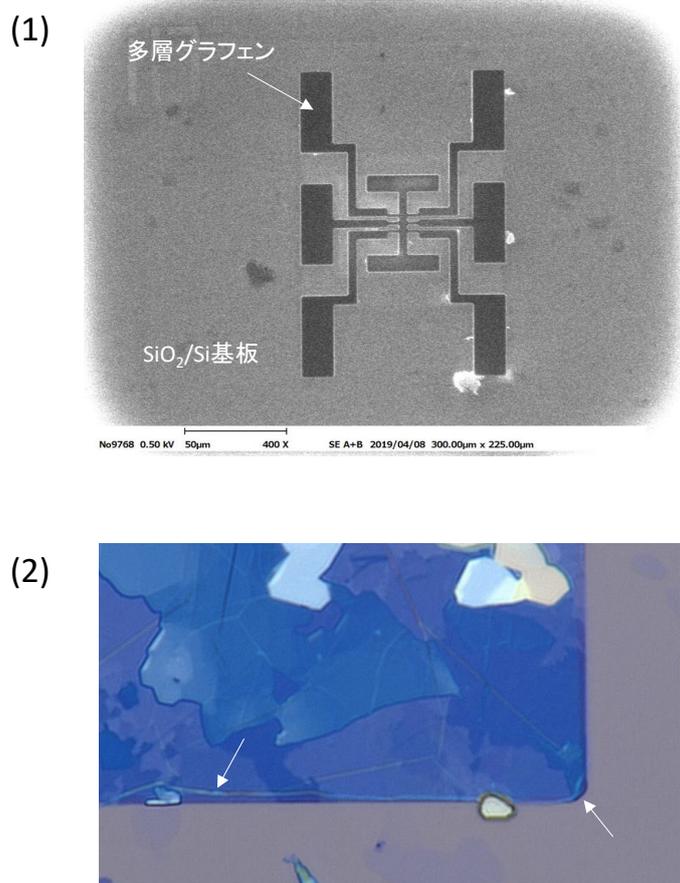


図④-6 エッチングプロセス前後の(1)単層グラフェン、および、(2)多層グラフェンのラマンスペクトル。

これにより、本エッチングプロセスの有効性を実証できた。

図④-7(1)にエッチング後の多層グラフェンの電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。黒く見える箇所がエッチング加工により成形された多層グラフェン、周囲のグレーに見える箇所が下地の SiO_2/Si 基板表面である。明瞭なコントラストを持つことから、グラフェンのエッジが急峻に加工されていることが分かる。

しかし、図④-7(2)に示すように、エッチング後の一部の多層グラフェン (青色の領域) 上において、薄い被膜が残っている様子が観察された (被膜がめくれた箇所を矢印で示す)。この被膜は、RIE 処理により硬化したレジストであり、有機溶剤による洗浄プロセスでも溶解せずにグラフェン上に残ったと考えられる。この被膜は、グラフェンと金属電極との接触抵抗増大に寄与するほか、意図しないドーピングを引き起こす恐れがあるため、電極形成プロセス前に除去しておく必要がある。これに対し、我々は UV オゾン処理によりこの被膜を除去する方法を検討した。



図④-7 (1)RIEによるエッチング後の多層グラフェンのSEM像 (2)エッチングプロセス後に多層グラフェン上に残ったレジスト被膜の写真. 一部めくれた被膜の箇所を矢印で示している.

参考文献

- [1] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, C. R. Dean, *Science* **342** (2013) 614.
- [2] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 122108.

3. 4. 5 センサ試作に向けたデバイス設計

センサ評価用のテストチップ (TEG : Test Element Group) には、電気特性測定用にグラフェンの電子移動度を測定するための単チャンネルのバックゲート型電界効果トランジスタ、直列接続したチャンネルを持つバックゲート型電界効果トランジスタ、伝送長法 (TLM : Transfer length Method) を用いてグラフェンと電極金属のコンタクト抵抗を測定するための素子を設計した。また、グラフェンの赤外応答を評価するための単体センサ素子、および、それらが直列に繋がった直列センサ素子を配置した。

3. 4. 6 hBN/グラフェン積層構造の作製

グラフェンと金属電極との低抵抗コンタクト形成を目的として研究を進めた。近年、エッジコンタクト形成によるコンタクト抵抗の低減が報告されたことから、多層グラフェンの全ての層のエッジにおいて同様のコンタクトを実現できれば、理想的にはコンタクト抵抗を大幅に低減できることが期待される。エッジコンタクト形成評価のための hBN/単層グラフェンの積層構造とそれを作製するための転写方法の検討を行い、実際に hBN/単層グラフェン/hBN の積層構造を作製し、評価デバイスの作製まで行った。また、多層グラフェンへの良好なエッジコンタクト形成に向けて、テーパー構造を作製するため要素技術開発に取り組んだ。そのほか、エッジコンタクト形成に対する基礎的な比較データとして、従来のトップコンタクトによるコンタクト抵抗評価とその金属種依存性について調べた。

3. 4. 7 テーパー構造形成プロセス検討

前節では、単層グラフェンや単層 hBN を用いたエッジコンタクト形成プロセスの検討

を行い、単層であればグラフェンも hBN も簡単にエッチングできることを示した。一方、多層グラフェンへのエッジコンタクトを形成するためには、単層グラフェンと異なり 100 層であれば数十ナノメートル以上の厚みを有するため、エッチング条件や最適なデバイス構造も異なることは容易に想像できる。本節では、単層グラフェンで過去に報告のあったテーパー構造を念頭に、多層グラフェンを多層 hBN でサンドウィッチし端面をテーパー化することでエッジコンタクトを実現する形成プロセスの検討、実施を行った。

3. 4. 8 エッチング加工プロセスの検討

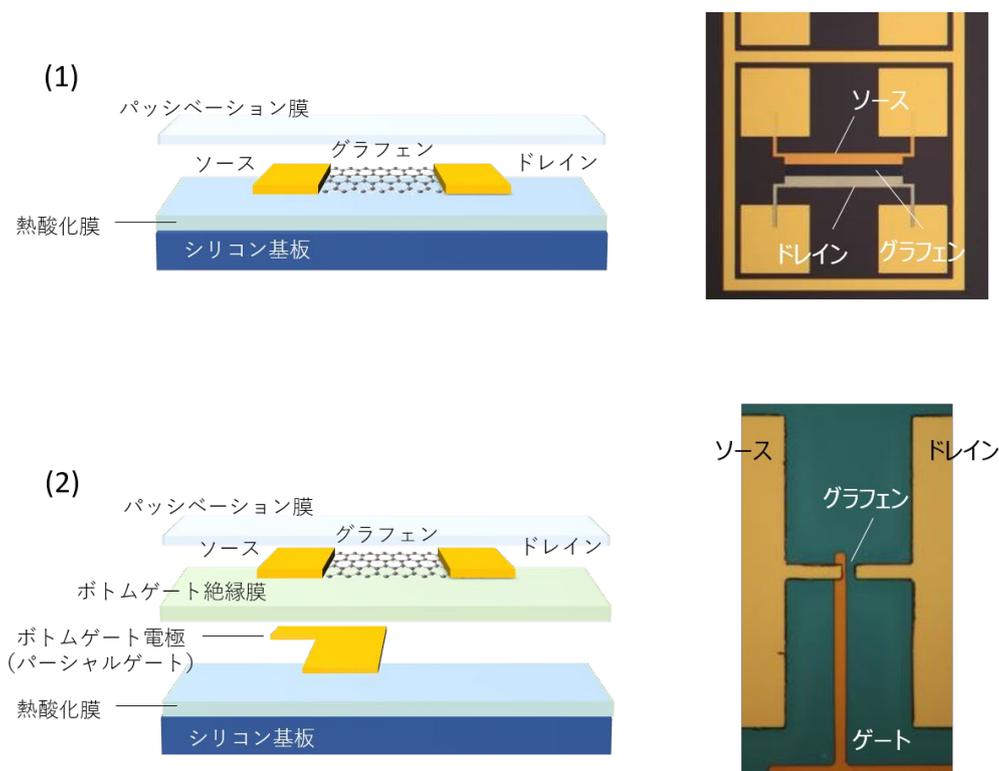
テーパー構造形成プロセスにおける hBN のエッチング加工プロセスにおいて、エッチングが等方的に進行する場合、テーパー構造のような立体構造の側壁加工の際には有効であるものの、露光装置で作成したパターン通りに加工を行う場合には不向きである。そこで、指向性エッチング加工プロセスについての検討を行い、エッチング条件の調整を行った。

3. 4. 9 グラフェントランジスタの電気特性

グラフェンは、バルクから剥離・転写した試料を用いると極めて高い電子移動度を示すことが知られている。一方で、単原子層といった材料由来の特殊な構造と電子状態に起因して、接合する電極金属との接触抵抗が金属種類によって大きく変化することが知られている。そこで、本節では再委託先であるエアメンブレン社から提供を受けた単層グラフェンを用いて、グラフェントランジスタを作製すると共に、適用する電極の金属材料と金属材料を堆積する手法を網羅的に調べることで最適な金属電極の組み合わせの検証を行った。

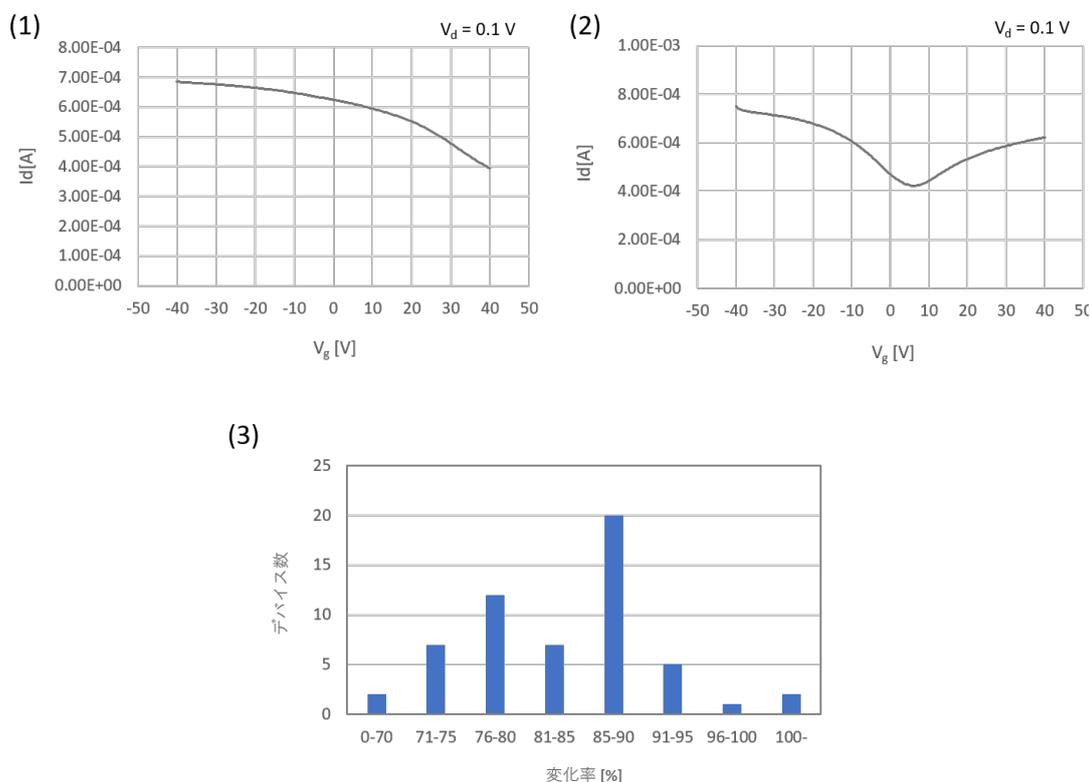
3. 4. 10 赤外線評価素子の作製

ここでは、実施項目⑧で述べる赤外線応答評価に用いる単層グラフェン素子について、その構造と作製プロセス、電気特性評価について概説する。今回作製したセンサはバックゲートトランジスタ構造を基本の形としているが、ゲート電圧印加の仕方が異なる(1)グローバルゲートと(2)パーシャルゲートの2種類に大別される。(1)はゲート電圧が素子全体に印加される従来型の構造であるが、(2)は両電極間のフェルミレベルを意図的に制御できるようにグラフェンチャネルの片側にのみゲート電圧が掛けられるよう設計されている。それぞれの構造を図④-8に示す。(1)は熱酸化膜付きSi基板上に直接転写されたグラフェンをチャネル形状に加工し、その両端にソース・ドレインとなる金属電極を形成した構造になっている。一方、(2)はまず熱酸化膜付きSi基板上にボトムゲート(パーシャルゲート)電極とゲート絶縁膜が形成され、その上に(1)と同様のグラフェンチャネルと電極が作製される。今回ゲート絶縁膜にはアルミナを採用し、ALD(原子層堆積法)により作製された。それぞれの素子の顕微鏡写真を図の右側



図④-8 (1) グローバルゲート型、(2)パーシャルゲート型の単層グラフェン素子の構造(左)と顕微鏡写真。

に示す。また、両素子とも再表面にパッシベーション（保護）膜としてアルミナ薄膜をALDにより堆積している。この膜は大気中においてグラフェン表面に水蒸気や不純物が吸着することを防ぐ役割を果たす。パッシベーション前後のグローバルゲート型のグラフェントランジスタの電気特性を図④-9に示す。測定は大気中で行った。パッシベーション膜形成無しの電気特性(1)を見ると、ディラック点が大きく右 ($V_g = 40\text{ V}$ 以上) にシフトしていることが分かる。これはグラフェンがホール (p) ドーピングされていることを示唆しており、大気中に存在する水がグラフェンに吸着したことに由来している。一方、この素子にパッシベーション膜を形成した後の特性を見るとディラック点が 5 V 付近まで移動しており、この結果はドーピングの抑制に対するパッシベーション膜の有効性を示している。また、本プロセスによる電界効果移動度の減少も 30% 以下に抑えられているほか、ヒステリシス（測定履歴に依存して電気特性が変化する現象）の改善も見られた。本研究で使用する赤外応答評価測定装置はその構造的な都合上大気環境下で行う必要があるため、素子性能のゲート電圧依存性や安定性を正しく評価する上でこのパッシベーション膜の形成は非常に重要である。



図④-9 パッシベーション膜形成(1)前と(2)後に測定した同一素子の電気特性、および、(3)電界効果移動度の変化率.

3. 4. 1 1 転写により作製した多層グラフェン素子の電気特性

本節では、2020 年度に実施した単層グラフェンを用いて作製した単素子を多層グラフェンでも作製し、バックゲートを利用したトランジスタ特性の評価を行い、移動度とコンタクト抵抗について調べた。再委託先である株式会社エアメンブレンから提供を受けたグラフェンは、熱酸化膜付きシリコン基板上に転写されており、2020 年度と同様な単素子作製プロセスを適用してバックゲート素子の作製を行った。また、作製したグラフェントランジスタは 2 端子測定を行い、基板裏面のバックゲート電極によりバックゲート電圧を印加することでトランジスタ特性の評価を行った。種々の金属材料を電極として用いてコンタクト抵抗を評価したところ、2020 年度目標とした $100 \text{ } \Omega \mu\text{m}$ 以下を実現した。

3. 4. 1 2 CVD 合成した多層グラフェン素子プロセスの開発

2020 年度に開発を行った多層グラフェン素子の素子作製プロセスそのものは 2019 年度に実施した単層グラフェン素子作製と概ね同様であることは前節でも説明した。一方、素子成形のためのエッチングが容易な単層グラフェンや前節で紹介した 4 層グラフェンの場合と異なり、数十から数百層に渡って原子層が重なる多層グラフェンの場合、その厚みに応じたエッチングの条件出しが必要となる。

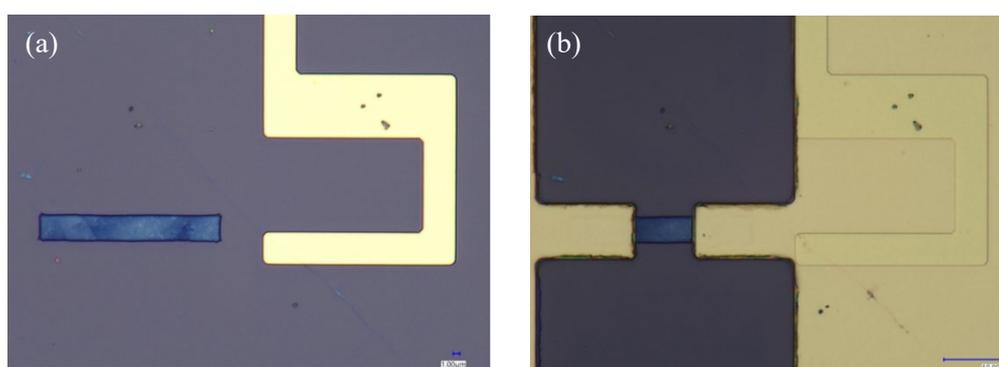
図④-10 にエッチング条件以外は前節と同様の素子作製プロセスを用いて作製した多層グラフェン素子の (a) エッチング後と (b) 電極成型後に撮影した光学顕微鏡像を示す。単層グラフェンの場合にはアッシング装置を用いて加工を行ったのに対し、この多層グラフェンに対しては、2018 年度に導入したグラフェン加工装置 (EIS-1500) を用いて加工を行った。アッシング装置単独では、層数が多い多層グラフェンのエッチングは困難であり、多層グラフェンのエッチング加工には指向性が高い酸素イオン照射が可能な反応性イオンエッチング (RIE : Reactive Ion Etching) 装置が適している。酸素ガスによるエッチングプロセスにより、図④-10(a) に示すように多層グラフェン素子の成形は容易に実現可能となる。

さらに、作製した多層グラフェン素子のコンタクト抵抗を伝送長法 (TLM : Transfer length method) を用いて評価した。使用した TLM パターンの概略は図④-11 に示す通り、 $50 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $5 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $2 \text{ } \mu\text{m}$ と異なる長さであり、適用した電極構造は 4 層転写積層の多層グラフェン素子でも実績のある Au/Ti 電極を採用した。電極金属の堆積には電子ビーム蒸着法を用い、電極膜厚は Au 膜が 50 nm 、Ti 膜が 10 nm である。

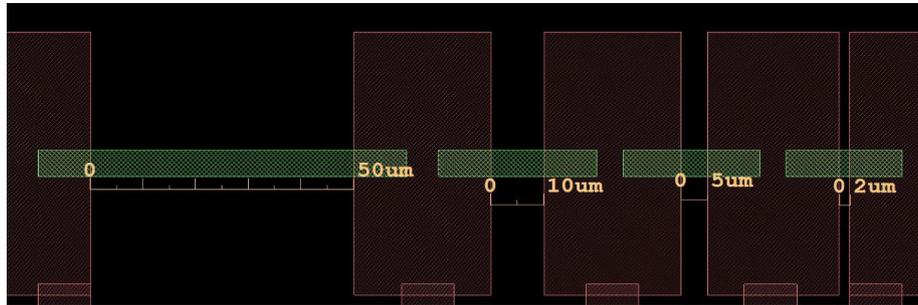
得られたデータを図④-12 に示す。配線長により抵抗は理想的には線形になるため、近似曲線の y 切片がコンタクト抵抗と定義可能であるので、図から多層グラフェンで得られたコンタクト抵抗は、 $530 \text{ } \Omega \mu\text{m}$ と見積もった。得られたコンタクト抵抗は単層グ

ラフェンを適用した素子と同程度であり、CVD法で合成した多層グラフェンを用いた素子の場合、2020年度の目標に対して十分なコンタクト抵抗を得られているとは言い難い。4層の積層転写の多層グラフェンでは明らかに多層の効果がコンタクト抵抗低減に繋がっているため、単層グラフェンと同程度のコンタクト抵抗しか持ちえないという結果は詳細に検証する必要がある。素子作製に至るまでのプロセスを比較すると、CVD法で得られた多層グラフェンと単層グラフェンの品質の違い、ないしは加工プロセスの違いに起因している可能性が高い。一方で、CVD法で得られた高品質多層グラフェンは分光学的には品質の点で単層グラフェンとの差異は見受けられないため、加工プロセスにおけるエッチング手法の違いが要因の一つとして想定できる。厚い多層グラフェンを加工するために必要とした高加速での酸素イオン照射がグラフェン以外のレジストを硬化させるため、その後のプロセスを経ても多層グラフェンと金属電極の界面に残渣として硬化したレジストが一部残り、コンタクト部に悪影響を及ぼしていると考えられるからである。

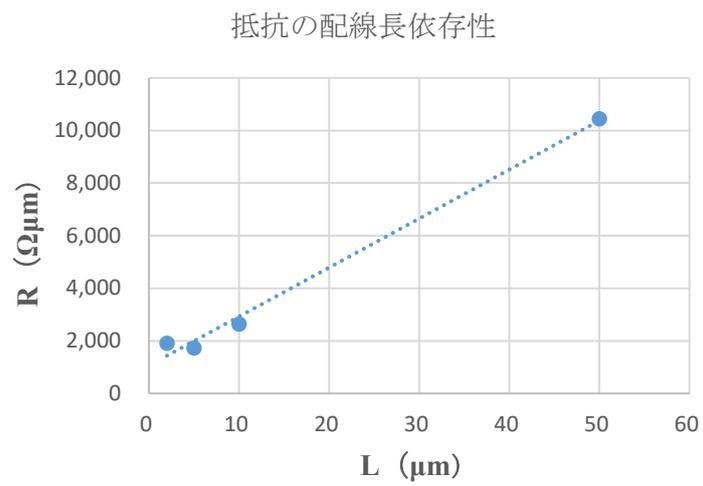
以上のように、CVD法で合成した多層グラフェンを用いた素子プロセスにはレジスト残渣の影響の除外といった課題があり、さらなる低抵抗コンタクトプロセス開発が求められる。加えて、ある程度層数のある多層グラフェンの場合、素子表面だけでなく多層グラフェンを構成する各層への電極金属の電気的な接合も低抵抗コンタクト実現には不可欠な要素と言える。そこで次節では、電気的な接合（コンタクト接合）が良好となると予想されるエッジコンタクト構造の検討を行った。



図④-10 (a)エッチング後と(b)電極成型後の多層グラフェン素子の光学顕微鏡像。



図④-11 TLM パターンの概略図.



図④-12 TLM による抵抗(R)の配線長さ(L)依存性.

3. 4. 13 多層グラフェン素子テーパー構造プロセス開発①

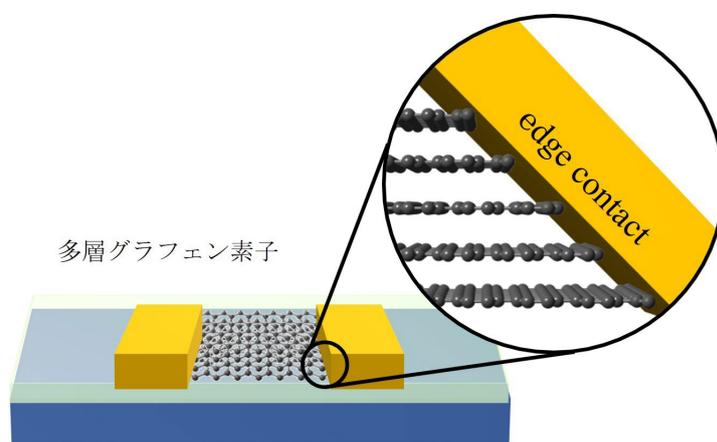
前節では、単層グラフェンと同様の素子プロセスを導入した場合の多層グラフェン素子のコンタクト抵抗について報告したが、目標と比べると極めて高く期待される値が得られていない。というのも、多層グラフェン素子においては、加工プロセスの最適化が不十分であることに加え、単層グラフェン素子と同じように成形したグラフェン素子の上部から電極金属を堆積するような単純な電極構造では接触抵抗の低減には繋がらないと考えられるからである。すなわち、2次元材料である単層グラフェンを立体的に重ねて構成された多層グラフェンの場合、各単層グラフェン間の層間抵抗の存在により、単層グラフェン素子と同様に最表面に電極金属を堆積したコンタクト構造では最表面のグラフェン層と電極金属以外のグラフェン層間に余分な抵抗成分を噛んでいる可能性が高い。

そこで、多層グラフェン素子のコンタクト抵抗低減に向けたプロセス最適化のため、過去[1]に実績のある、エッジコンタクト構造による接触抵抗低減を目指すこととした。理想とするエッジコンタクト構造を図④-13の模式図で示す。今回進めるエッジコンタクト構造は、図のように多層グラフェンの端面に傾斜をつけ電極金属と接触が容易となるようにテーパー部を有している。今後、このようなコンタクト構造をテーパー構造と称する。テーパー構造では、多層グラフェン素子の端面を斜め形状に加工することが鍵となるが、2次元材料の端面加工にはすでに成功している。今回も同様のドライプロセスを多層グラフェンに適用することで、テーパー構造実現を目指した。

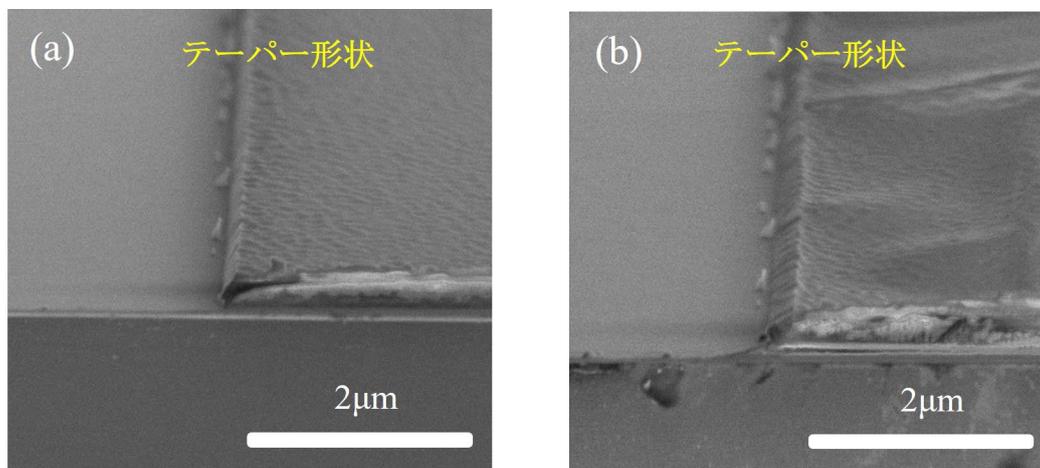
図④-14(a)はエッチング後に端面を観察した走査電子顕微鏡像 (SEM: scanning electron microscopy) である。エッチング後にはレジストが全面を覆っているが、図のようにこの段階でも端面がある程度は斜め形状となっていることが分かる。続いて、全面のレジストの除去を行う (図④-14(b))。レジスト除去により実際のテーパー構造の傾斜は比較的緩やかになっていることが分かる。正確な分析には透過電子顕微鏡像での確認が必要となるが、この際のテーパー角度は SEM 像から観察できる断面傾斜より 60° 程度と見積もった。

以上のように、多層グラフェン素子のテーパー構造が実現したので、実際に CVD 法で合成した多層グラフェンを用いた TLM 構造の作製を行った。TLM 構造の構造や電極金属は前節と同様である。電気特性の測定には真空プローバーを用い、測定前には大気中の水分やコンタミネーションを除去するため、 150°C で 1 時間の加熱処理を実施した。TLM のパターンの概略は図④-11 に示す通り、 $50\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ と異なる長さ、同じ幅の配線構造を用いた。Au/Ti 電極を用いた典型的な電気特性の結果を図④-15 に示す。図から明らかに抵抗が低いことが予想されるが、コンタクト抵抗と定義可能な近似曲線の y 切片からコンタクト抵抗は $5\ \Omega\ \mu\text{m}$ であると見積もった。目標とするコンタクト抵抗を大幅に下回るこの結果は、多層グラフェン素子におけるテーパー構造採用によ

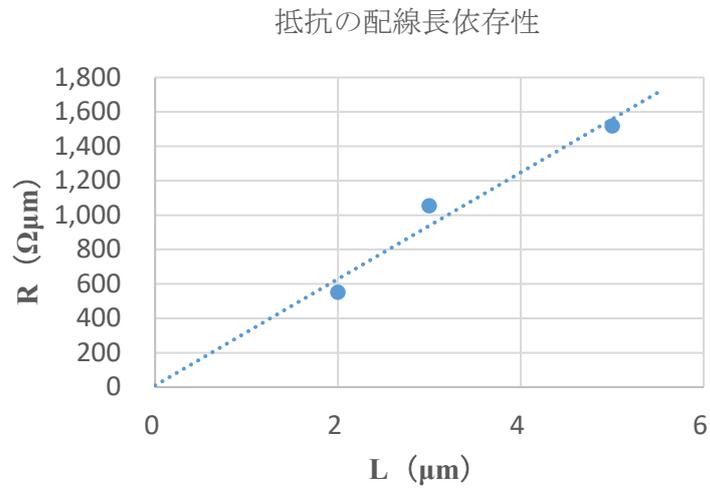
るコンタクト抵抗の低減を示している



図④-13 テーパー構造の模式図



図④-14 テーパー構造の走査電子顕微鏡像。レジスト(a)除去前、(b)除去後.



図④-15 TLMによる抵抗(R)の配線長さ(L)依存性.

参考文献

- [1] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, C. R. Dean, *Science* **342** (2013) 614.

3. 4. 1 4 多層グラフェン素子テーパ構造プロセス開発②

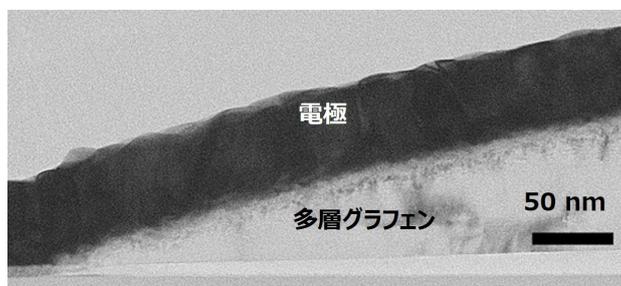
2020 年度までに実施した、単層及び多層グラフェン素子を用いた低抵抗コンタクトプロセス最適化により、グラフェン素子のコンタクト抵抗として最終目標（ $50 \text{ } \Omega \mu\text{m}$ 以下）は達成した。一方で、単層・多層グラフェン共に均一性実現には課題が多く、特に基板への転写以降のプロセス改善が不可欠であることが明らかとなってきた。2020 年度に実現したコンタクト抵抗は素子間のバラつきが大きく不均一であったことから、2021 年度は平均値としてコンタクト抵抗が $50 \text{ } \Omega \mu\text{m}$ となるための低抵抗コンタクト形成技術開発に注力した。

図④-16 に CVD 法で合成した多層グラフェンを用いて作製したテーパ構造の断面を透過型電子顕微鏡（TEM: transmission electron microscopy）で観察を行った結果を示す。実際に多層グラフェンがテーパ形状となっていることが分かる。電極部分はテーパ部との接合領域はチタン、主要部分は金から構成されている。

このような多層グラフェンのテーパ構造を用い、TLM によりコンタクト抵抗の評価を行った。電気特性の測定には真空プローバを用い、測定前には大気中の水分やコンタミネーションを除去するため、 150°C で 1 時間の加熱処理を実施した。TLM のパターンの概略は図④-11 の通り、 $50 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ と異なる長さ、同じ幅の配線構造を用いた。電極は Au/Ti 電極を用いた。

図④-17 は TLM を構成する多層グラフェン素子の典型的なトランジスタ特性の結果である。素子形状は幅及び長さともに $5 \mu\text{m}$ の TLM 素子である。この素子の場合、移動度は $118 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もることができるが、CVD 法で合成した多層グラフェンの移動度の平均値と同程度である。

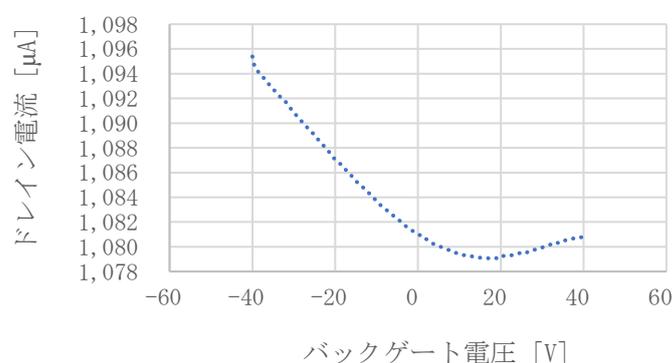
次に、2020 年度と 2021 年度で TLM 構造を作製した素子の歩留とコンタクト抵抗の中央値の比較を行ったのが表④-1 である。2020 年度では歩留は 50% であり、最終目標を越える極めて低いコンタクト抵抗は得られているものの、中央値としては十分とは言えないことが分かる。一方で、2021 年度は転写プロセスを改善することにより、90% と歩



図④-16 テーパ構造の透過型電子顕微鏡像。

留の大幅な改善を実現した。さらに、中央値としても 2020 年度よりも大きく低減した 166 $\Omega\mu\text{m}$ というコンタクト抵抗を達成した。

以上のように、転写時のプロセス改善により歩留とコンタクト抵抗が大幅に改善できることが分かった。一方で、平均として目標とするコンタクト抵抗にはまだ及んでいないことも事実である。今後は、多層グラフェンの転写時のプロセス改善に加えて、次節で検討している微細ビアの導入や転写後のフォーミングガスアニールと言った後処理工程を実施することで、さらなるコンタクト抵抗低減と均一性向上を目指す予定である。



図④-17 典型的な多層グラフェンのトランジスタ特性

表④-1 歩留とコンタクト抵抗の均一性

	歩留	コンタクト抵抗(中央値)
2020 年度	50%	550 $\Omega\mu\text{m}$
2021 年度	90%	166 $\Omega\mu\text{m}$

参考文献

[1] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K.

Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, C. R. Dean, Science **342** (2013) 614.

3. 4. 15 低抵抗コンタクト実現に向けた微細ビア設計の検討とプロセス条件出し

これまで述べてきたように単原子層で構成された単層グラフェンを用いた素子とは異なり、多層グラフェンを用いた素子においては電極部を構成する金属電極とのコンタクトをどのように確保するかが重要となる。今節では、テーパ構造に加えて、より低抵抗化が見込まれる電極部への微細ビア導入の検討を行った。今回検討した微細ビアは、多層グラフェン素子の電極との接触部分に数百 nm 程度のビア構造を空けることで、多層グラフェンの端面と電極金属の接触長さを確保することを狙っている。電極金属と多層グラフェンの接合部分に加工する微細ビアパターンを直径 0.4 μm もしくは 0.2 μm として仮定すると、設計上の微細ビアの加工が実現できた場合、微細ビアが無い場合と比較して総コンタクト長は 10 倍以上と極めて長くなることが試算され、コンタクト抵抗の更なる低減が期待できる。多層グラフェン素子を作製する前段階として、単層グラフェンを用いて微細ビア作製を行い、設計通りの構造が得られたことを確認した。

3. 4. 16 まとめ

本研究項目では、多層グラフェン素子の低抵抗コンタクト形成技術開発に注力し、2020 年度までに得られたテーパ構造作製技術により、5 $\Omega\mu\text{m}$ という結果を得たため、最終目標となるコンタクト抵抗値 (50 $\Omega\mu\text{m}$ 以下) を達成した。さらに 2021 年度以降は、素子の歩留改善と均一性向上を進めた。歩留改善のために従来の多層グラフェン転写プロセスの改善を行い、その結果として、歩留を 90%程度まで向上できることが明らかとなった。さらに、コンタクト抵抗の中央値としては、166 $\Omega\mu\text{m}$ と均一性の大幅な向上を見出した。今後はコンタクト領域での微細ビアの導入や多層グラフェン転写後の後処理プロセス開発によりさらなるコンタクト抵抗低減と均一性向上を目指す予定である。

3. 5 ⑤グラフェンの光熱電効果シミュレーション

3. 5. 1 はじめに

グラフェンはその特徴的なバンド構造のため赤外線領域で顕著な光熱電効果を示し良好なセンサー機能が期待される。本実施項目では、第一原理シミュレーションを駆使して多層グラフェンの光熱電効果を解析し検出感度を理論的に評価した。具体的には、まず単層グラフェン及び多層グラフェンの電子構造と赤外吸収特性を解析し、次に電極まで含めたデバイス構造におけるグラフェンの光熱電効果を解析し光起電力と検出感度を見積もった。加えて、基板表面フォノンが光感度に与える影響を定性的に考察した。

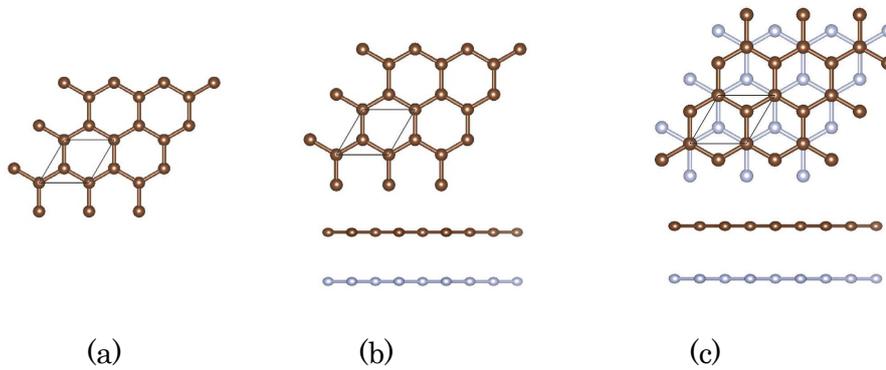
本実施項目のシミュレーションの条件は特に断りが無い限り以下の通りである。計算プログラムとしては物質・材料研究機構で開発している密度汎関数法[1,2]に基づいた PHASE/0 を用いた[3]。価電子・原子核間の相互作用には擬ポテンシャル法[4,5]を用いている。ファンデルワールス相互作用には Grimme による DFT-D2 法を使った[6]。波動関数、電荷密度の展開の基底関数系には平面波（カットオフエネルギー： $E_c=25Ry$ ）を用いている。

3. 5. 2 グラフェン積層構造の電子構造と吸光度

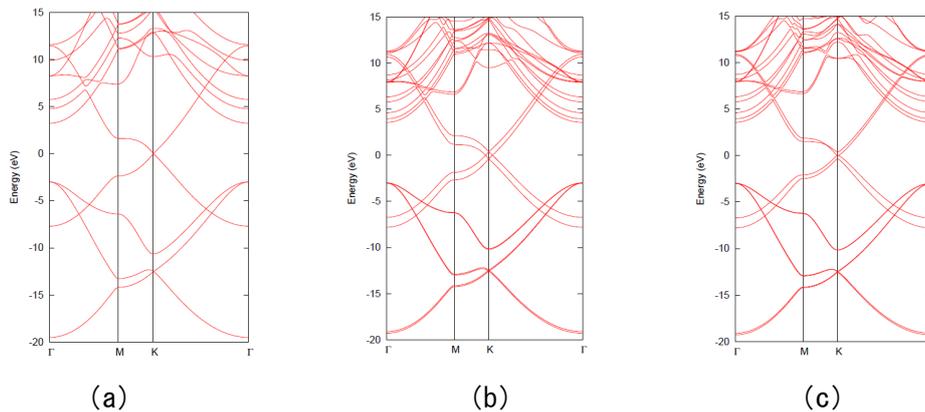
グラフェン単層を積層するとバンド構造が変化し赤外線センサーに適した光応答特性が得られる可能性がある。グラフェン及び hBN の層数や積層の原子配向を変えたグラフェン積層構造に対して第一原理解析を行い、積層構造が光熱電特性に及ぼす影響を調べた。

3. 5. 2. 1 多層グラフェンの電子構造と吸光度

図⑤-1 にグラフェン単層を規則的に積層した構造を示す。図⑤-1(a)は単層グラフェン構造、(b)は上下の単層が重なるように積層した AA 型積層構造、(c)は一方の単層の原子配向を 60 度回転して積層した AB 型積層構造（グラファイトの積層構造と同一）である。単層間の結合エネルギーは、AB 型が 54 meV/C-atom、AA 型が 47 meV/C-atom で、AB 型がより安定である。図⑤-2(a)に示すグラフェン単層のバンド構造では、フェルミ準位は K 点の縮退した準位（Dirac 点）を横切っており、この縮退した Dirac 点近傍の電子状態がグラフェン単層の優れた特性を生み出している。一方、AA 型及び AB 型の規則的な積層構造では、K 点でのエネルギー縮退が一部消失しグラフェン単層の Dirac 点付近の電子状態と異なっていることが分かる（図⑤-2(b)及び(c)）。



図⑤-1 (a)グラフェン単層(1x1)構造、(b)AA型規則積層構造、(c)AB型規則積層構造



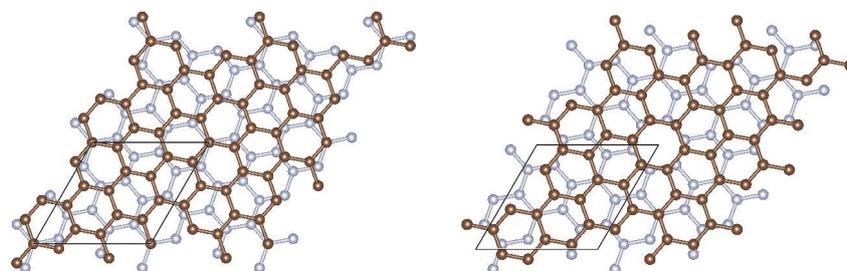
図⑤-2 バンド構造：(a)グラフェン単層、(b)AA型積層構造、(c)AB型積層構造

グラフェン単層がランダムに積層したランダム積層グラフェンとして、単層の原子配向を 60 度ではなく無秩序に回転した twist 型の 2 層グラフェン積層構造を取り上げる。Twist 角度が 1 度以下では Dirac 点が消失して電子状態が大きく変化し超伝導などの特殊な物性が出現することが知られているので[7]、より大きな twist 角度を考慮しランダム積層がグラフェン単層の電子状態に及ぼす影響を解析した。

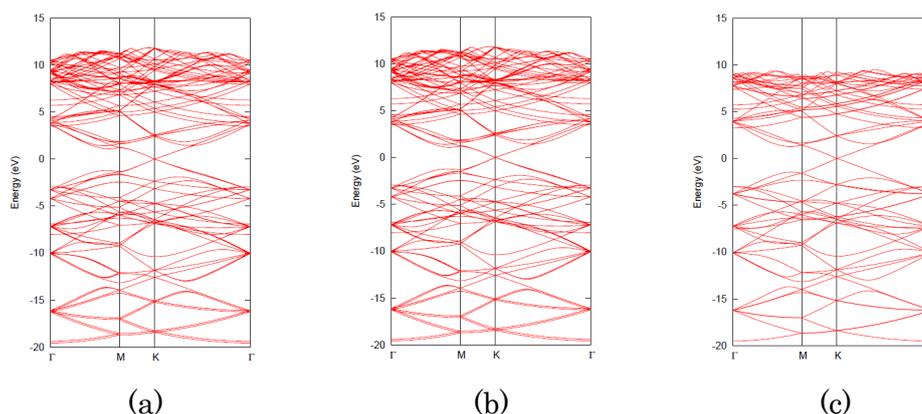
図⑤-3 に 2 層グラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) twist 型積層構造 (R7 型) を示す。単位胞はグラフェン($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)構造で単層当たり 14 個の炭素原子が含まれ、上下のグラフェン単層の間の twist 角度は 21.8 度である。グラフェン単層間では、($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)単位胞の頂点 1 か所のみで上下の炭素位置が重なる構造である。グラフェン単層間の結合エネルギーは 45 meV/C-atom で、AA 型 (47 meV/C-atom) と同等か僅かに弱い結合となっている。

2 層グラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) twist 型積層構造 (R7 型) のバンド構造を図⑤-4(a)に示す。また比較のために、図⑤-4(c)にグラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) 単層構造のバンド構造を示す。

す。図⑤-4(c)のグラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) 単層構造のバンド構造では、グラフェン(1x1)単層のバンド構造の Gamma 点は Gamma 点に、M 点は M 点に、K 点は K 点に折り返される。従って、(1x1)単層のバンド構造で縮退した Dirac 点 (図⑤-2(a)のフェルミ準位が横切る K 点の縮退エネルギー準位) は ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) 単層の K 点に折り返され、フェルミ準位の位置に縮退した Dirac 点が現れている。一方、図⑤-4(a)の 2 層グラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) twist 型積層構造のバンド構造は、図⑤-4(c)のグラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) 単層構造のバンド構造の重ね合わせに殆ど一致し、グラフェン単層間の電子的な相互作用が弱いことを示している。特に、twist 型積層構造においても K 点で縮退した Dirac 点は依然として残存しており、グラフェン単層の Dirac 点付近の電子状態が維持されていることが示される



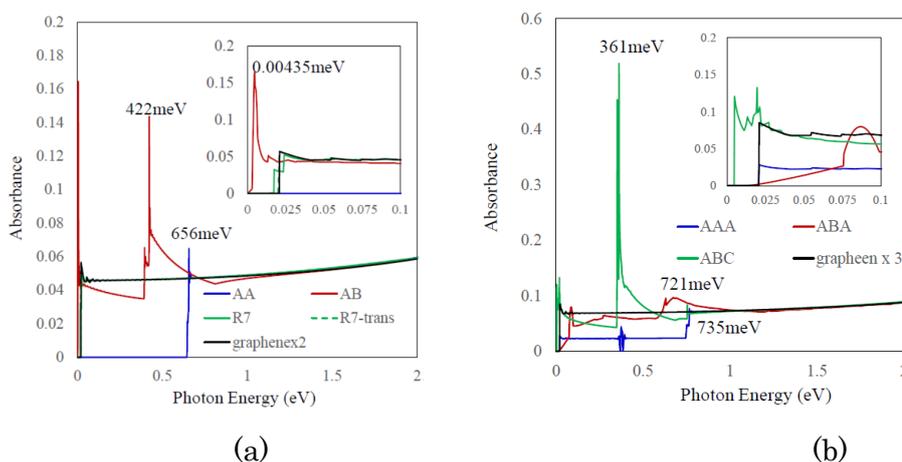
図⑤-3 (a)2 層グラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) twist 型積層構造 (R7 型), (b) twist 積層構造 (a)からグラフェン単層の層方向の相対位置を変化させた構造 (R7-trans 型)



図⑤-4 (a) R7 型積層構造, (b) R7-trans 型積層構造、(c)グラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) 単層構造のバンド構造

この 2 層グラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) twist 型積層構造において、上下のグラフェン単層を層方向に相対的に移動させ、相対位置の変化が安定性及びバンド構造に及ぼす影響を調べた。図⑤-3(a)に示す 2 層グラフェン ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$) twist 型積層構造 (R7 型) から、

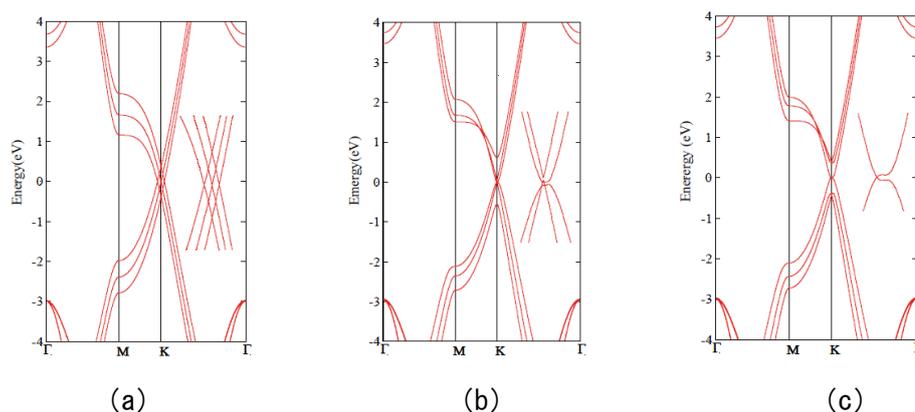
グラフェン単層間の層方向の相対位置を変化させた *twist* 型積層構造 (R7-trans 型) を図⑤-3(b)に示す。図⑤-3(a)の *twist* 型積層構造では単位胞の頂点 1 か所のみで上下の単層の炭素位置が重なっていたが、図⑤-3(b)の *twist* 型積層構造では上下の単層の炭素原子が重なる箇所が 2 か所ある。また、図⑤-3(b)の構造では単位胞の頂点で上下の単層の炭素原子 6 員環の中心が重なっているが、このような 6 員環の中心の重なりは図⑤-3(a)にはない。グラフェン単層間の結合エネルギーは 45 meV/C-atom であり、この値は層方向位置の変化前の *twist* 型積層構造 (図⑤-3(a)) の結合エネルギーと同じである。また図⑤-4(b)に示すバンド構造も相対位置変化前の *twist* 型積層構造のバンド構造 (図⑤-4(a)) とほぼ同じであり、縮退した Dirac 点も残存している。グラフェン単層の *twist* 型積層構造では、AB 型や AA 型の規則的な積層構造と異なり、グラフェン単層の Dirac 点付近の電子状態が維持されると思われる。



図⑤-5 : (a)グラフェン 2 層積層構造 (AA 型、AB 型、R7 型、R7-trans 型) の吸光度。単層グラフェン吸光度の 2 倍の吸光度 (graphene x 2) も示す。(b)グラフェン 3 層積層構造 (AAA 型、ABA 型、ABC 型) の吸光度。単層グラフェン吸光度の 3 倍の吸光度 (graphene x 3) も示す。

これらグラフェン 2 層積層構造 (AA 型、AB 型、R7 型、R7-trans 型) の吸光度を図⑤-5(a)に示す。赤外領域での吸光度が積層構造に強く依存することが分かる。特徴的な点は、AA 型積層構造の吸光度が 656 meV 以下の低エネルギー領域で零になることである。これはバンドギャップがあるからではなく、光によるバンド間遷移が部分的に許容されない結果である。AA 型積層構造のバンド構造 (図⑤-2(b)) では K 点で Dirac 点的に交差するバンドが 2 対あり、波動関数の対称性の議論から 1 対のバンド間の遷移は許容されるが、異なる対のバンド間の遷移は許容されないことが分かった。対のバンドが Dirac 点的に交差するエネルギーがフェルミ準位からずれているため、656 meV 以下の低エネルギーでは占有バンドから非占有バンドへの遷移が起こらず吸光度が零

になるのである。一方、AB 型積層構造の吸光度は 400 meV 付近で増減し 400~600 meV 程度の短波長赤外領域でグラフェン単層の 2 倍を超える吸光度を示している。この吸光度の増大は主にバンド構造の変化によるジョイント状態密度の増大に依るものである。またランダム積層グラフェンのモデル構造である R7 型および R7-trans 型の吸光度はグラフェン単層の吸光度の 2 倍にほぼ等しく、層間相互作用は AA 型より強い (表⑤-1) がその相互作用は吸光度には影響を及ぼさないことを示している。



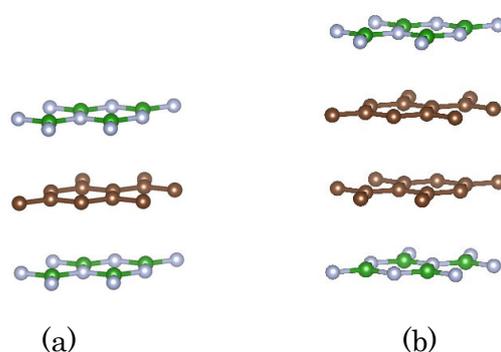
図⑤-6: グラフェン 3 層積層構造のバンド構造: (a)AAA 型、(b)ABA 型、(c)ABC 型。K 点近傍のバンド構造の拡大図も示す。

グラフェン 3 層積層構造に関しても、図⑤-5(b)に示ように、赤外領域での吸光度は積層構造に強く依存することが分かる。ABA 型と ABC 型積層構造は層間相互作用エネルギーも層間距離も等しいが、1 eV 以下の低エネルギー領域では異なる吸光度を示す。これは K 点近傍でのバンド構造 (図⑤-6(b),(c)) の相違を反映しており、ABC 型積層構造は 500~700 meV のエネルギー領域でグラフェン単層の 3 倍を超える吸光度を示している。また AAA 型積層構造は 735 meV 以下ではグラフェン 1 層分に相当する吸光度しか示さない。これは AAA 型のバンド構造 (図⑤-6(a)) が K 点で Dirac 点的に交差する 3 対のバンドを持っており、AA 型のグラフェン 2 層積層構造と同様に波動関数の対称性から対のバンド間の遷移のみが許容されるためである。

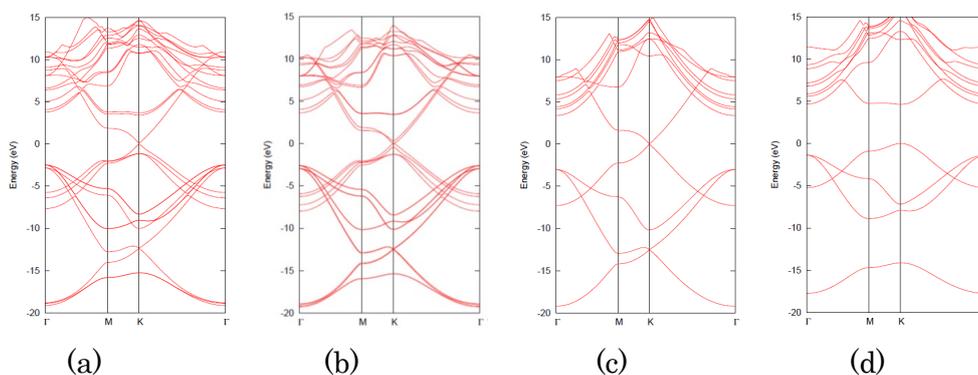
3. 5. 2. 2 Gr/hBN 複合積層構造の電子構造と吸光度

グラフェンと hBN との複合積層構造に関して、グラフェン及び hBN それぞれの層数や積層の原子配向を変えた場合の解析を行い、複合積層構造の安定性及び積層構造が電子状態に及ぼす影響を調べた。具体的な対象系として、グラフェン 1 層、2 層を hBN で挟んだ複合積層構造を取り上げた。

グラフェン1層、2層をhBNで挟んだ複合積層構造 (BN-Gr-BN 積層構造, BN-Gr-Gr-BN 積層構造) の原子構造を図⑤-7 に示す。図⑤-7 の積層構造では、積層順序はABAB積層秩序でグラフェン層のC原子の真上・真下にhBN層のB原子を配置している。これらのグラフェン/hBN複合積層構造のバンド構造を、グラフェン単層及びhBN単層のバンド構造とともに、図⑤-8 に示す。複合積層構造 (BN-Gr-BN, BN-Gr-Gr-BN) のバンド構造は、グラフェン単層及びhBN単層のバンド構造を重ね合わせたバンド構造とほとんど一致しており、グラフェンとhBNの間では電子状態の混成などの相互作用が弱いことが分かった。



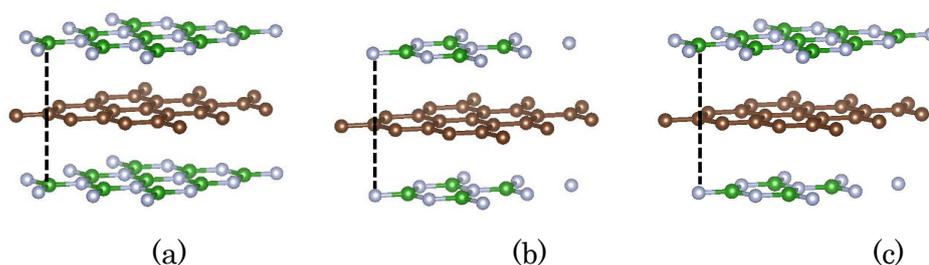
図⑤-7 (a)BN-Gr-BN 積層構造, (b)BN-Gr-Gr-BN 積層構造



図⑤-8 (a)BN-Gr-BN 積層構造, (b)BN-Gr-Gr-BN 積層構造, (c)Gr 単層, (d)hBN 単層のバンド構造. フェルミ準位は 0 eV.

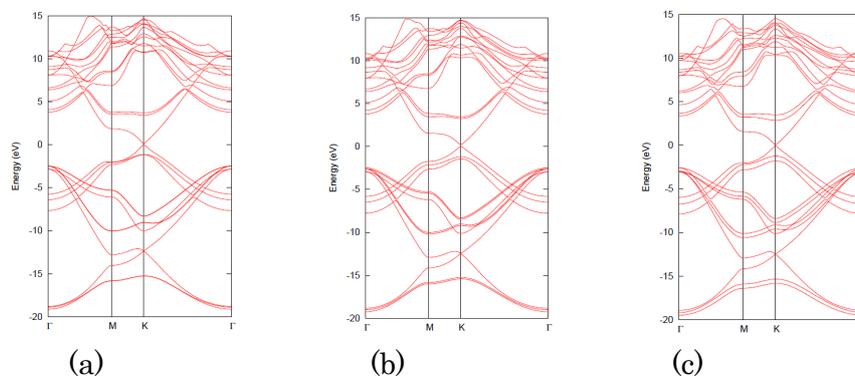
複合積層構造 BN-Gr-BN に関して、積層構造の違いが安定性及び電子状態に及ぼす影響を調べた。図⑤-9 に示すような、グラフェン層の上下のhBN層の位置・配向を変えた3種類の積層構造を取り上げた。グラフェン層のC原子の真上(真下)にhBN層のB原子(B原子)が位置する積層構造BCB型(図⑤-9(a))、hBN層のN原子(N原子)が位置する積層構造NCN型(図⑤-9(b))、hBN層のB原子(N原子)が位置

する積層構造 BCN 型 (図⑤-9(c)) である。図⑤-9(a)は図⑤-6(a)と同一の積層構造である。BCN 型 (図⑤-9(c)) は BCB 型 (図⑤-9(a)) で下層の hBN 層を 180 度回転して配向を変えた構造である。BN-Gr-BN 積層構造の 3 種類の積層型の全エネルギーを比較すると、BCB 型が最も低エネルギーであった。BCB 型の全エネルギーを基準にすると、BCB 型 (0 eV)、NCN 型 (0.055 eV)、BCN 型 (0.028 eV) である。グラフェンと hBN との層間の相互作用は弱い van der Waals 相互作用であるため、3 種類の積層型の安定性の差は小さい。



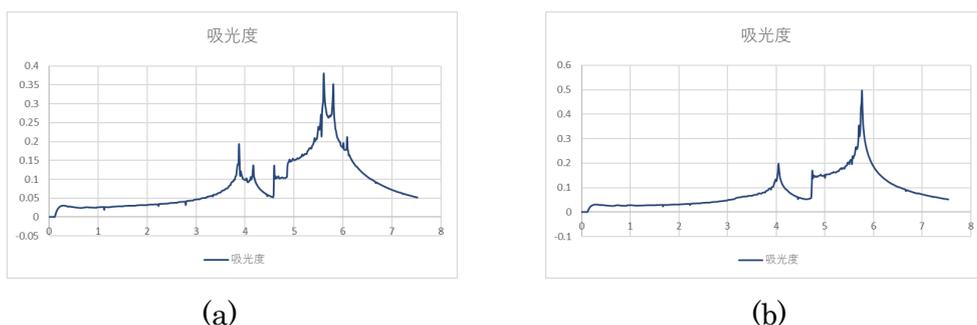
図⑤-9 BN-Gr-BN 複合積層構造 : (a) BCB 型、(b) NCN 型、(c) BCN 型

図⑤-10 に BN-Gr-BN 複合積層構造の 3 種類の積層型のバンド構造を示す。先に述べたように、BN-Gr-BN 積層構造のバンド構造は、グラフェンと hBN のバンド構造を重ね合わせたものとほとんど一致する。その場合、フェルミ準位はグラフェン層由来のバンドギャップの無い K 点 (Dirac 点) を横切ることになる。しかし、hBN 層との相互作用のため K 点に小さなバンドギャップが生じることが分かった。これは BN-Gr-BN 複合積層構造のバンド構造の大きな特徴である。3 種類の積層型における K 点でのバンドギャップの値は、113 meV (BCB 型)、227meV (NCN 型)、34 meV (BCN 型) となり、バンドギャップの積層型への依存性が比較的に大きいことが分かった

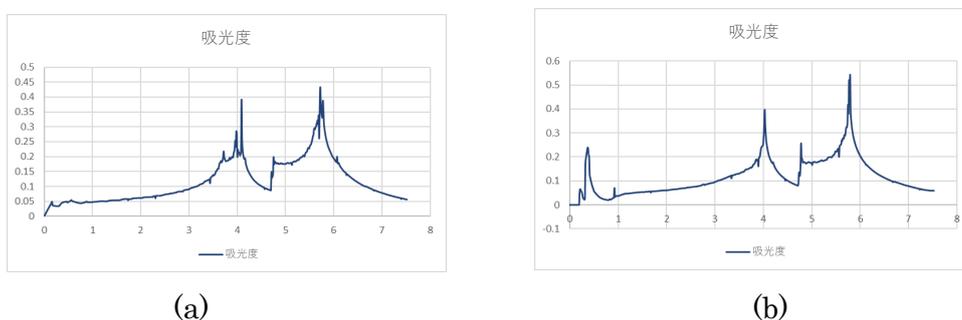


図⑤-10 BN-Gr-BN 複合積層構造のバンド構造 : (a)BCB 型、(b)NCN 型、(c)BCN 型

BN-Gr-BN 複合積層構造の光応答、及び電場印可の影響を、3種類の積層型で最も安定な BCB 型に関して調べた。電場印可の無い場合、及び $E=0.01$ au. の電場を印可した場合の BN-Gr-BN 積層構造 BCB 型の吸光度の光エネルギーへの依存性を図⑤-11 に示す。電場印可の効果は有効遮蔽近似法 (ESM 法) を用いて解析した[9]。電場印可が無い場合(図⑤-11(a))、BCB 型のバンド構造の K 点に小さなバンドギャップがあるため、100-200 meV の低エネルギー領域で吸光度が僅かに増加するが、低エネルギー領域全体での吸光度は 2.5%程度でグラフェン単層の吸光度とほとんど変化しないことが分かった。電場を印可した場合(図⑤-11(b))、K 点のバンドギャップ近くに hBN 由来の価電子バンドの位置が上昇するが、バンドギャップ自体は電場印可の無い場合の 113 meV から 122 meV へと僅かに増加したのみであった。その結果、低エネルギー領域での吸光度 (図⑤-11(b)) は電場印可の無い場合 (図⑤-11(a)) に比べて殆ど変化しておらず、BN-Gr-BN 複合積層構造では電場印可の光応答への影響は小さいことが分かった。



図⑤-11 BN-Gr-BN 複合積層構造の吸光度：(a)電場印可なしの場合、(b) 電場印可ありの場合 ($E=0.01$ au.)



図⑤-12 BN-Gr-Gr-BN 複合積層構造の吸光度：(a)電場印可なしの場合、(b) 電場印可あり ($E=0.01$ au.)

グラフェン/hBN 複合積層構造の光応答及び電場印可の影響がグラフェン層の層数により如何に変化するか調べるために、BN-Gr-Gr-BN 積層構造 (図⑤-7(b)) に関して光応答及び電場印可の影響を解析した。BN-Gr-Gr-BN 積層構造の吸光度を図⑤-12 に示す。電場印可が無い場合の低エネルギー領域での吸光度は 5%程度で、グラフェン層の 2 層分の吸光度と一致している。一方、電場印可した場合には、0.3-0.4eV の低エネルギー領域での吸光度は 20%程度と、グラフェン層の 2 層分の吸光度の 4~5 倍に増大することが分かる。これは電場印可が無い場合には K 点にバンドギャップが無いが、電場を印可した場合には 200 mV 程度のバンドギャップが生じるためである。得られた結果から、グラフェンを hBN と複合積層化することにより、グラフェン単層では K 点 (Dirac 点) にバンドギャップが生じる、グラフェン 2 層では電場印可により低エネルギー領域の光応答が増大するなど、電子状態や光応答に影響を及ぼすことが分かった。

3. 5. 2. 3 まとめ

多層グラフェン及び hBN と積層させたグラフェンに対して第一原理解析を行い、積層構造が光熱電特性に及ぼす影響を調べた。多層グラフェンについては、2 層では AA 積層、AB 積層、R7 型、R7-trans 型の 4 通りについて、3 層では AAA 型、ABA 型、ABC 型の 3 通りについて調べた。3 層では、R7 型 (R7-trans 型) の吸収度は単層グラフェンのほぼ 2 倍となった。AA 型、AB 型についてはバンド構造、遷移の禁制を調べることによって、その吸光度のエネルギー依存を説明することが出来た。特に AB 型では 400~600meV 程度の短波長赤外領域で単層グラフェンの 2 倍以上の吸光度を示すという結果が得られた。3 層では ABC 型において 361meV のエネルギーにおいて非常に強い吸光度が得られた。

3. 5. 3 グラフェン・デバイスの光起電力の評価

グラフェン・デバイスの光熱電効果の発現には左右電極金属の相違によるグラフェン中の電子状態の相違が重要である。電極金属－グラフェン接合系に対する第一原理解析を実施し、グラフェン中のポテンシャル変調の接合方向、グラフェン長、金属種による相違を調べ、異種電極の組合せによるグラフェン・デバイスの光起電力を評価した。具体的には、グラフェンに用いる代表的な電極である Al、Ti、Pd、Au の 4 種類の金属種に関して接合系におけるグラフェン中のポテンシャル変調を解析し、その解析結果を用いて異種電極の組合せによるグラフェン・デバイスの光熱電効果を評価した結果、光起電力は 10 nV 程度と見積もられた。

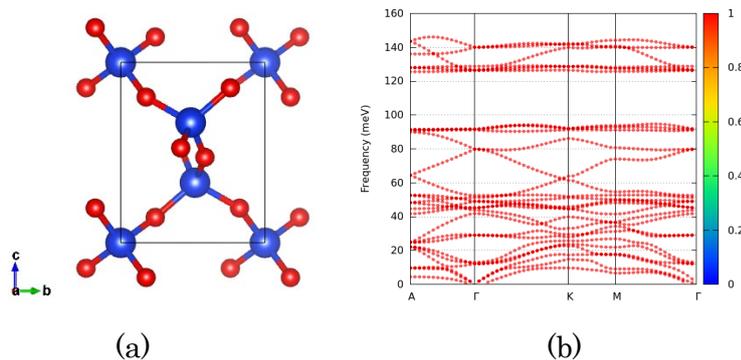
3. 5. 4 励起プラズモンと基板表面フォノンとの相互作用の解析

赤外線によるグラフェン上のプラズモンの励起は光感度向上の重要な鍵と考えられる。高い感度を得るためにはプラズモン励起を増大すると同時に励起プラズモンのエネルギー散逸を抑制する必要がある。本項目では、エネルギー散逸の経路の一つであるグラフェン上の励起プラズモンと基板の表面フォノンとの相互作用を考察した。具体的には、グラフェン・デバイスの代表的な基板材料 (SiO_2 , Al_2O_3 , BN) の表面フォノンの第一原理解析を実施し、100meV 程度のグラフェン上の励起プラズモンの散逸に影響を与える縦型の表面フォノンモードを同定し、励起プラズモンと縦型表面フォノンとの相互作用を定性的に評価した。

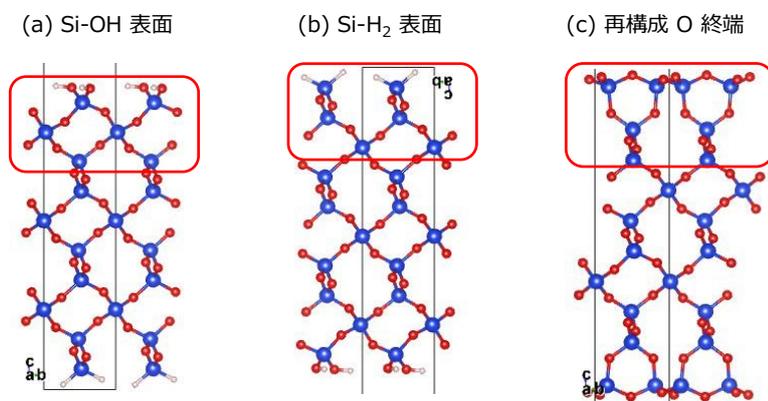
3. 5. 4. 1 基板材料の表面フォノンの解析

(1) SiO_2 表面フォノン

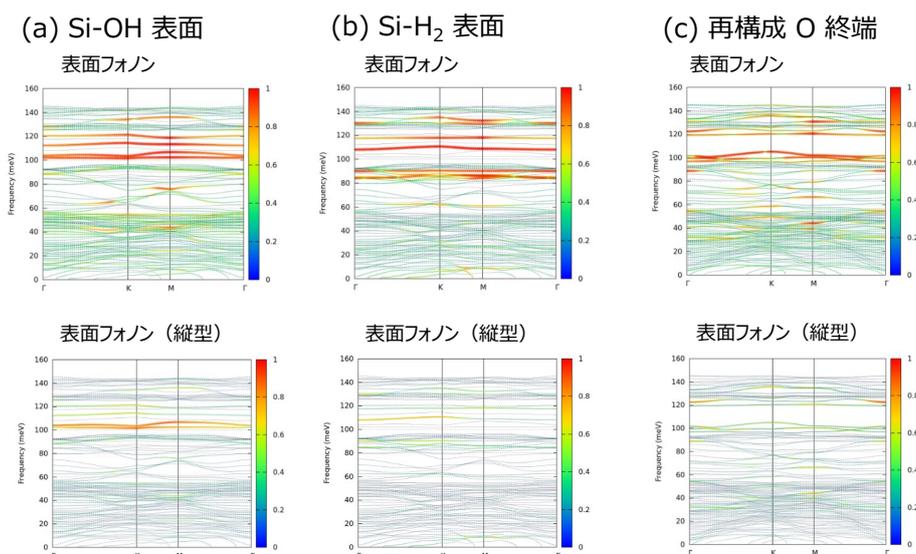
基板材料の SiO_2 の構造としては代表的なクォーツ構造を考慮した。図⑤-21 に SiO_2 の原子構造と第一原理解析によって得られたフォノン構造を示す。フォノンの振動数(エネルギー)は最大 140 meV 程度であり、90 meV 付近から 120 meV 付近までの間にはモードが存在せずフォノン構造のギャップとなっている。 SiO_2 の表面構造としては、図⑤-22 に示す 3 種類の(001)表面構造、Si-OH 終端表面、Si-H₂ 終端表面、再構成 O 終端表面を考慮した。これら 3 種類の SiO_2 表面上のグラフェンはその特徴的な電子構造を保持するためデバイスの基板材料として適切であると考えられる。



図⑤-21 : バルク SiO_2 の(a) 原子構造と(b) フォノン構造。



図⑤-22 : SiO₂ 表面構造 : (a)Si-OH 終端表面、(b) Si-H₂ 終端表面、(c) 再構成 O 終端表面。



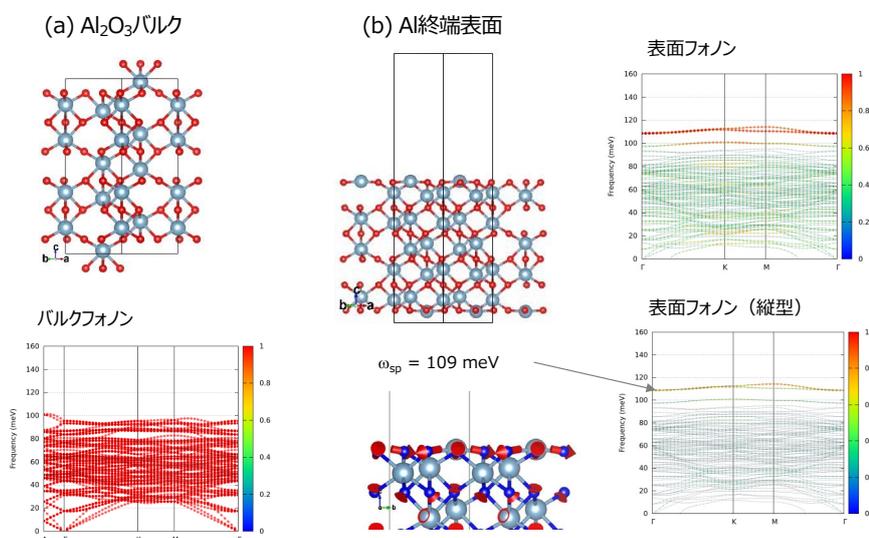
図⑤-23 : SiO₂ 表面のフォノン構造 : (a)Si-OH 終端表面、(b) Si-H₂ 終端表面、(c) 再構成 O 終端表面。上段は表面振動成分で色分け、下段は表面成分と縦型成分で色分け。

図⑤-22 の SiO₂ 表面構造に対する第一原理によるフォノン構造の解析結果を図⑤-23 に示す。上段の図は、SiO₂ 表面領域での格子振動成分の割合で色付けした全体のフォノン・モードである。赤色が強いモードが表面フォノンであり、バルク SiO₂ のフォノン構造 (図⑤-21(b)) におけるギャップ中に複数の表面モードが現れていることが分かる。これら表面モードの中でグラフェン上の励起プラズモンと相互作用できるのは縦型の表面モードであり、これは励起プラズモンが縦波なためである。下段の図に、SiO₂ 表面にける縦型の表面フォノンを表面成分及び縦型成分の割合で色付けして示す。Si-OH 終

端表面で 100 meV 程度にあった縦型表面モードは、再構成 O 終端表面ではほぼ消失し代わりに 120 meV 付近に弱い縦型表面モードが現れている。グラフェン上の励起プラズモンの散逸に影響を与える縦型表面フォノンの振動数（エネルギー）やモード数は SiO₂ 表面構造に強く依存することが分かった。

(2) Al₂O₃ 表面フォノン

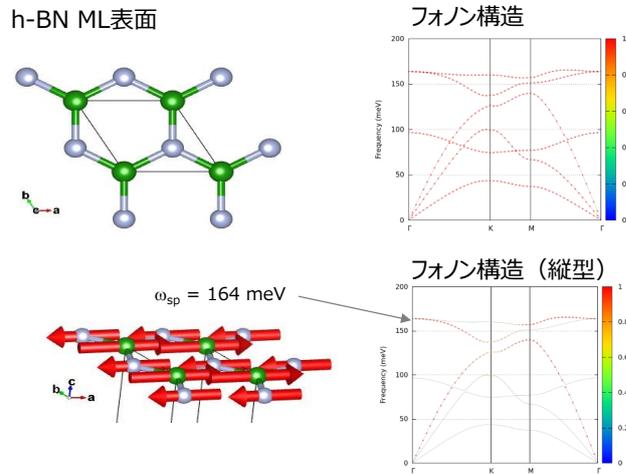
Al₂O₃ 基板としては代表的な α アルミナ構造を考える。図⑤-24(a)に Al₂O₃ バルクの原子構造と第一原理解析によって得られたフォノン構造を示す。フォノンの振動数（エネルギー）は最大 100 meV 程度であり、SiO₂ バルクのフォノン構造と異なり振動モードが存在しないギャップは無い。Al₂O₃ の表面構造としては、図⑤-24(b)に示す Al 終端 (0001) 表面構造を考慮した。Al₂O₃ 表面では他の表面構造も考えられるが基板上のグラフェンの電子構造を壊すので電子構造を保持する Al 終端表面を考慮した。Al₂O₃ 表面のフォノン構造では、バルク Al₂O₃ のフォノンよりも高い 110 meV 付近に表面モードが現れることが特徴的であり、この表面モードは比較的大きな縦波成分を持っていることが分かる。



図⑤-24： (a) Al₂O₃ バルクの原子構造とフォノン構造、 (b) Al 終端表面とフォノン構造：右上図は表面振動成分で色分け、右下図は表面成分と縦型成分で色分け。

(3) hBN 表面フォノン

hBN 基板としては単層 hBN を考える。図⑤-25 に hBN 単層の原子構造と第一原理解析によって得られたフォノン構造を示す。フォノンの振動数（エネルギー）は最大 160 meV 程度でギャップは無い。160 meV 付近のフォノンが縦波モードでありグラフェン上の励起プラズモンと相互作用する。



図⑤-25 : hBN 単層の原子構造とフォノン構造、右下図は縦型成分で色分け。

3. 5. 4. 2 グラフェン上の励起プラズモンへの影響の評価

上で得られた基板材料の縦型表面フォノンとグラフェン上の励起プラズモンとの相互作用を定性的に評価した。縦型フォノンとプラズモンの相互作用はフレリッヒ相互作用と呼ばれ、その結合強度(F_{sp}^2)は

$$F_{sp}^2 = \frac{\hbar\omega_{sp}}{2\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty} + \epsilon_{env}} - \frac{1}{\epsilon_0 + \epsilon_{env}} \right)$$

で評価される。ここで、 ω_{sp} は縦型表面フォノンの振動数、 ϵ_{∞} と ϵ_0 は高振動数と低振動数における誘電率、 ϵ_{env} は環境の誘電率である。SiO₂、Al₂O₃、hBN 基板に関して縦型表面フォノンとグラフェン上の励起プラズモンとのフレリッヒ結合強度を各々の誘電率を用いて評価した結果、SiO₂ 基板では $\omega_{sp} = 123$ meV の縦型表面フォノンに対して $F_{sp}^2 = 1.26$ meV、Al₂O₃ 基板では $\omega_{sp} = 109$ meV に対して $F_{sp}^2 = 2.56$ meV、hBN 基板では $\omega_{sp} = 164$ meV に対して $F_{sp}^2 = 0.44$ meV、となった。これらの結果から、励起プラズモン散逸の観点ではグラフェンの基板材料としては h-BN が優れ、SiO₂ 表面は再構成 O 終端化が効果的と予測される。

3. 5. 4. 3 まとめ

グラフェン・デバイスの代表的な基板材料 (SiO₂, Al₂O₃, hBN) の表面フォノンの第一原理解析を実施し、100meV 程度のグラフェン上の励起プラズモンの散逸に影響を与

える縦型の表面フォノンモードを同定し、表面フォノンモードが表面構造に強く依存することを示した。縦型表面フォノンと励起プラズモンとの相互作用を評価し、励起プラズモン散逸の観点から h-BN が優れ、SiO₂ 表面は再構成 O 終端化が効果的と予測した。

3. 5. 5 全体のまとめ

単層グラフェン及び多層グラフェンの電子構造と赤外吸収特性を解析しグラフェン積層構造が光熱電特性に及ぼす影響を評価した。次に電極まで含めたデバイス構造を想定して電極/グラフェン接合系の原子構造や電子状態を解析し、接合によりグラフェン内に誘起されるポテンシャル変調の金属種、接合方向による相違を見出し、異種電極の組合せによるグラフェン・デバイスの光起電力と検出感度を見積もった。加えて、基板材料の表面フォノンがグラフェン上に励起したプラズモンの散逸に与える影響を定性的に評価した。

参考文献

- [1] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn. and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [3] T. Yamasaki *et al.*, Comp. Phys. Commun. **244** (2018) 264.
- [4] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [5] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [6] S. Grimme, J. Comp. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [7] Y. Cao *et al.*, Nature **556** (2018) 43.
- [8] T. Hamada *et al.*, J. Australian Ceramic Soc. **47** (2011) 61.
- [9] M. Otani *et al.*, Phys. Rev. B **73** (2006) 115407.

3. 6 ⑥TMDC 積層構造の物性の理論的解析

3. 6. 1 はじめに

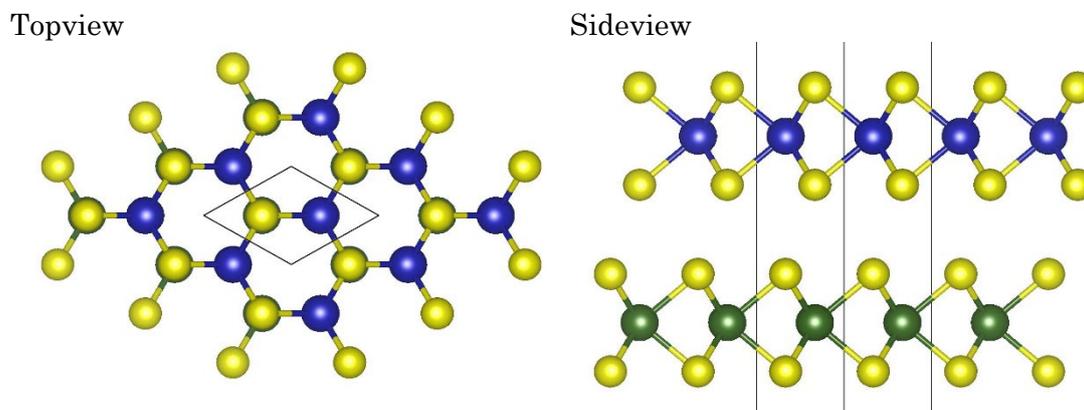
遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition metal dichalcogenide, TMDC) の積層構造及び電子状態について第一原理計算手法を用いて解析した。特に、ヘテロ積層構造、ツイスト構造、原子欠陥、ドーピングなどの効果について調べた。

本項のシミュレーションの条件は特に断りが無い限り以下の通りである。計算プログラムとしては物質・材料研究機構で開発している密度汎関数法[1,2]に基づいた PHASE/0 を用いた[3]。価電子・原子核間の相互作用には擬ポテンシャル法[4,5]を用いている。ファンデルワールス相互作用には Grimme による DFT-D2 法を使った[6]。波動関数、電荷密度の展開の基底関数系には平面波 (カットオフエネルギー: $E_c=25Ry$) を用いている。

3. 6. 2 TMDC ヘテロ積層

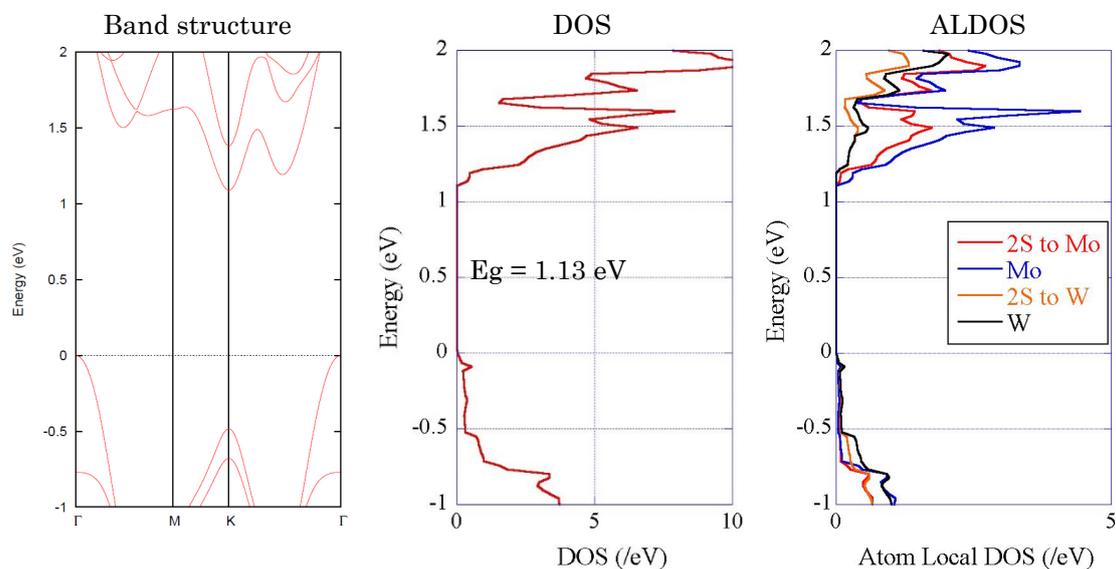
TMDC には遷移金属元素とカルコゲン元素の組み合わせによって幾つもの種類があり、それらを組み合わせることによって様々な物性の発現が期待され、近年精力的に研究が進められている。その一つとして光吸収能の制御の可能性がある。TMDC はそれぞれ異なるバンドギャップ、荷電子帯、伝導帯を持つ。それらを組み合わせることによってタイプ 2 超格子を形成することで単体では実現できないエネルギーギャップを持った系の形成が期待できる。ここでは多層の積層の前に効果を調べるために MoS_2/WS_2 二層積層構造を用いて解析を行った。

図⑥-1 に MoS_2/WS_2 積層構造の構造図を示す。 MoS_2 と WS_2 は格子定数が近いいため積層構造における変化も小さいと考えられる。 MoS_2 と WS_2 の積層において格子定数を



図⑥-1 MoS_2/WS_2 積層構造 青、緑、黄色の丸はそれぞれ Mo 原子、W 原子、S 原子である。

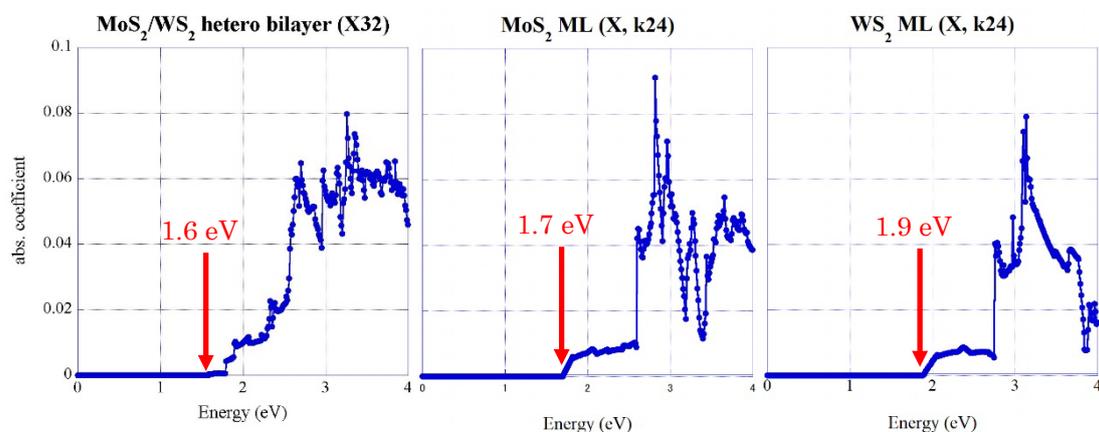
一致させるのは周期境界条件を満たす必要があるという計算手法の制約のためだが、格子定数の変化が小さいため結果への影響は非常に小さく無視できるレベルと考えられ



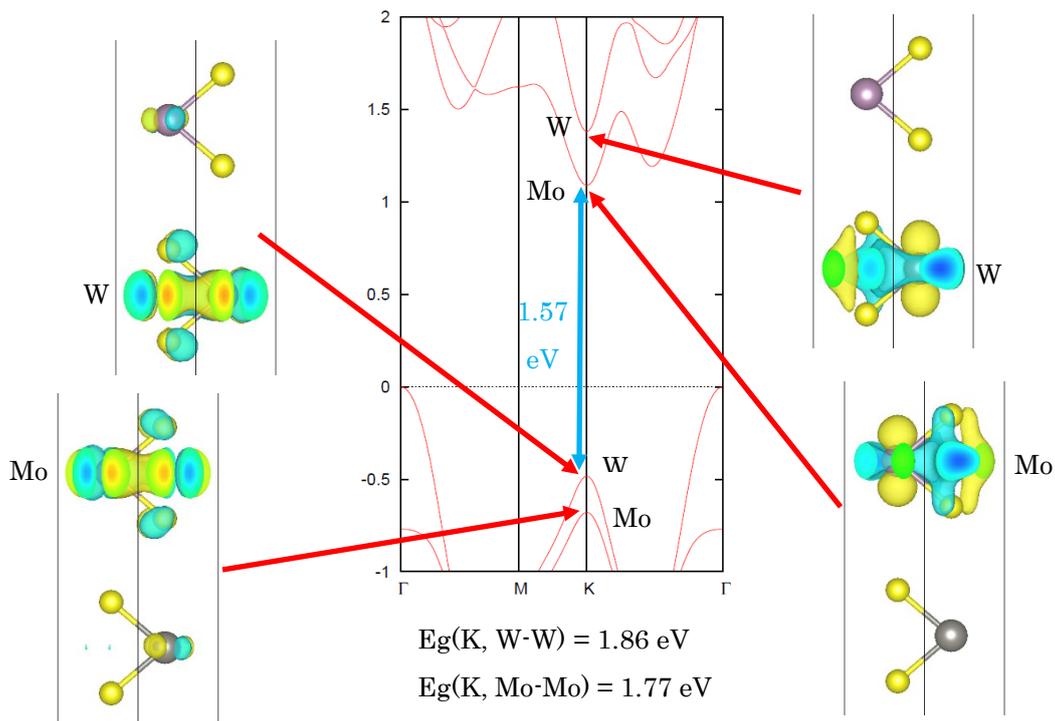
図⑥-2 MoS₂/WS₂ 積層構造のバンド構造 (左)、状態密度 (中央)、元素毎の DOS (右)

る。

図⑥-2 に MoS₂/WS₂ 積層構造のバンド構造、DOS、元素毎の DOS (ALDOS) を示す。バンド構造、DOS から、間接遷移型でバンドギャップが 1.13eV であることがわかる。図⑥-3 に光吸収係数の光エネルギー依存のグラフを示す (右)。参考までに、MoS₂ (中央)、WS₂ (左) それぞれの単層の光吸収係数のグラフも掲載する。MoS₂/WS₂ 積層、MoS₂ 単層、WS₂ 単層の光吸収の立ち上がりエネルギーはそれぞれ 1.6eV、1.7eV、



図⑥-3 MoS₂/WS₂、MoS₂、WS₂ の光吸収係数 吸収係数が立ち上がるエネルギーを赤字で示している。



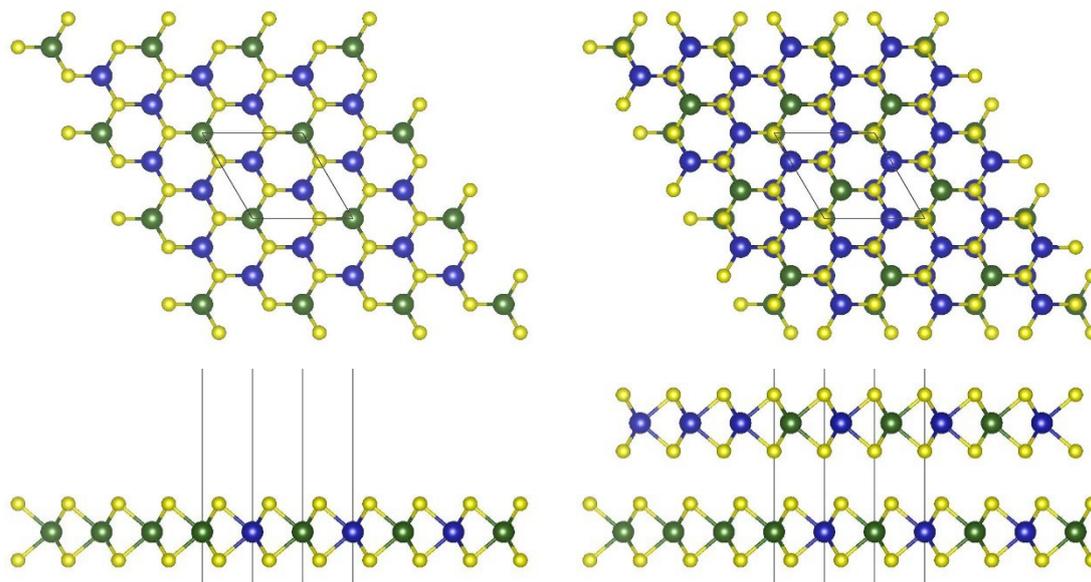
図⑥-4 MoS₂/WS₂積層構造のバンド構造（中央）、波動関数（左右）

1.9eV となった。MoS₂/WS₂積層構造のバンドギャップは 1.13eV (図⑥-2)であったが、間接遷移型のためこのエネルギーの光の吸収はない。また、それぞれの系の光吸収係数の立ち上がりエネルギーにおける値には大きな差があり、MoS₂/WS₂積層構造の光吸収係数は MoS₂、WS₂単層と比べると非常に小さい。吸収エネルギーの立ち上がりが 1.6eV となることや、立ち上がりの吸収係数が小さい理由を探る探るために、波動関数について調べた。図⑥-4 にバンド構造と K 点の波動関数 4 つを示す。約 1.4eV の状態の波動関数 (右上) は W に強く局在していることがわかる。同様に、約 1eV の状態の波動関数 (右下) は Mo に、-0.5eV の状態の波動関数 (左上) は W に、-0.7eV の状態の波動関数 (左下) は Mo に強く局在している。つまり、それぞれの層の相互作用は非常に弱いことがわかる。光吸収にはフェルミレベル (0eV) の上下の同じ k 点での電子遷移が寄与する。ここでは -0.5eV の WS₂層から 1.0eV の MoS₂層への励起が一番吸収エネルギーが小さく、約 1.57eV となる (図⑥-3 参照)。このエネルギーが MoS₂/WS₂積層構造の光吸収の立ち上がりエネルギー 1.6eV (図⑥-3 右) に寄与していると考えられる。吸収係数が小さい理由は、これら 2 つの状態が二層に分かれて局在しており、重なりが小さいためと考えられる。K 点におけるバンドエネルギーの数値から、MoS₂層に局在している状態間のエネルギー差は約 1.77eV、WS₂層に局在している状態間のエネルギー差は約 1.86eV となる (図⑥-4)。MoS₂/WS₂積層構造の光吸収 (図⑥-3 右) ではそれらのエネルギーに相当するところで、光吸収が階段状に大きくなっていることが見て

取れる。つまり、それぞれの層内における電子遷移によって光吸収に寄与していることが推察される。これらの層内の光吸収エネルギーは、図⑥-3の中央、右に示した MoS_2 単層、 WS_2 単層の光吸収の立ち上がりエネルギーとほぼ同じである。つまり、それぞれの単層の光吸収の性質はほとんど変わっていないことを示す。以上のことから、異種 TMDC 積層の光吸収について以下のように考えられる。a) 異種 TMDC 積層によって単層よりも小さい直接遷移エネルギーが得ることは可能である。b) しかし、層間相互作用が小さいために、その光吸収への寄与は非常に小さい。c) 層間相互作用が小さいために、それぞれの単層の光吸収の性質がそのまま残っており、異種 TMDC を積層した効果は非常に弱い。TMDC 薄膜は層間がファンデルワールス力という弱い力で結合しているため異種積層が容易と考えられ、それを利用した物性探索が進められているが、光吸収に関しては弱い結合のために単層の性質が強く残ってしまい、バンド構造としてはエネルギーギャップを変えることが出来ても光吸収のエネルギーレンジのチューニングには利用しにくいと考えられる。

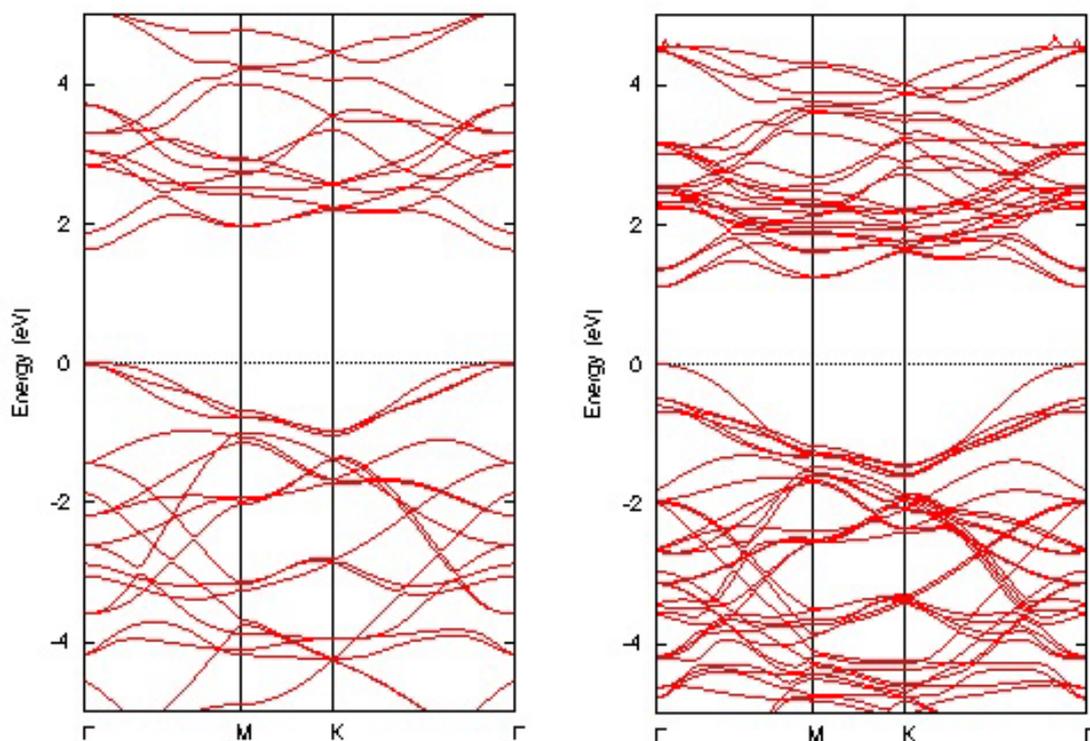
3. 6. 3 異種遷移金属元素の面内混合

バンド構造は系の対称性を反映している。そのため、その対称性を何らかの方法で変えることによって、バンド構造を変えることが可能である。例えば系の大きさのある方向に 2 倍に伸ばすとその方向の k 点は半分に折り返される。このようなバンドの折り

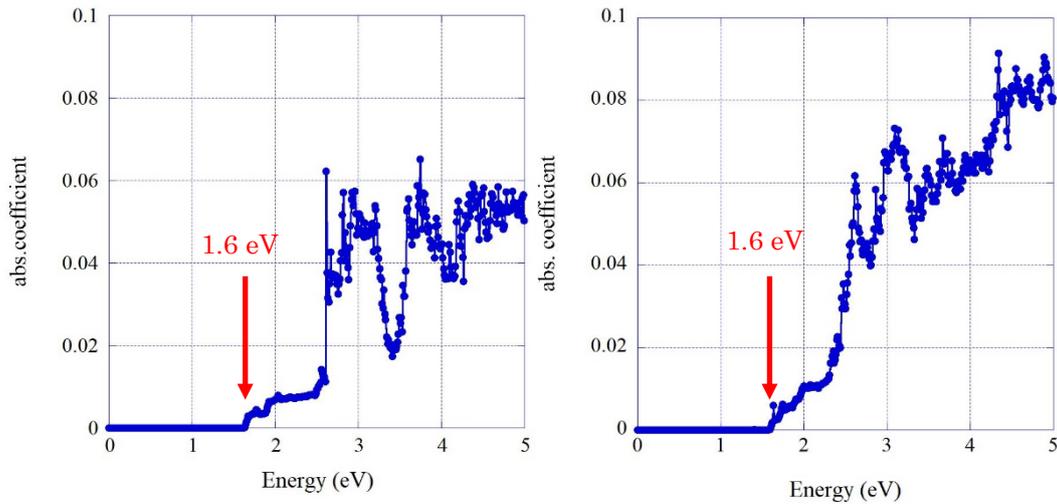


図⑥-5 $[\text{Mo}_{2/3}\text{W}_{1/3}]\text{S}_2$ 構造 青、緑、黄色の丸はそれぞれ Mo 原子、W 原子、S 原子である。左が単層、右が二層、上が面を上から見た図、下が横から見た図である。黒線はユニットセル ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) である。

畳みの性質を利用することによって、元々異なる k 点にあった伝導帯と価電子帯のバンドの間における遷移を利用することが出来る可能性がある。ここでは系の対称性の変化として、TMDC 単層内の遷移金属サイトに複数の種類の遷移金属を配置した面内超格子構造の性質を調べた。ここでは MoS_2 の Mo サイトの $1/3$ を W に置き換えて作成した。この置き換えによって系のユニットサイズは $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ となる ($[\text{Mo}_{2/3}\text{W}_{1/3}]\text{S}_2$ 構造)。図⑥-5 にその構造を示す。ユニットセルが $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ になると、遷移金属サイトが 3 か所存在する。2 か所には Mo を、1 か所には W を配置した周期構造を作成した。図⑥-6 に単層、二層構造のバンド図を示す。 MoS_2 は、単層では伝導体の下端が K 点に、価電子帯の上端は K 点と Γ 点が拮抗する形になっている。一方、 $[\text{Mo}_{2/3}\text{W}_{1/3}]\text{S}_2$ 単層では、バンドの折り返しにより、伝導体の下端が Γ 点に移動し、価電子帯の上端も Γ 点のみになっている。つまり、直接遷移型のバンド構造になった。 W の比率を $1/3$ とした理由は、この折り畳みを意図したものである。他の比率 (ユニットセル) を取ると k 点の移動はまた異なるものになる。バンドギャップは単層では 1.63eV 、二層構造では 1.11eV となった。積層させることで弱いながらも層間相互作用があるため幾つかのバンドはエネルギーが変わる。バンドギャップの縮小に寄与したのは Γ 点の荷電子帯の上端の上昇である。図⑥-6 では荷電子バンドの上端を 0eV としているため全体がシフトしたように見える



図⑥-6 $[\text{Mo}_{2/3}\text{W}_{1/3}]\text{S}_2$ 構造のバンド構造 左が単層、右が二層構造のものである。

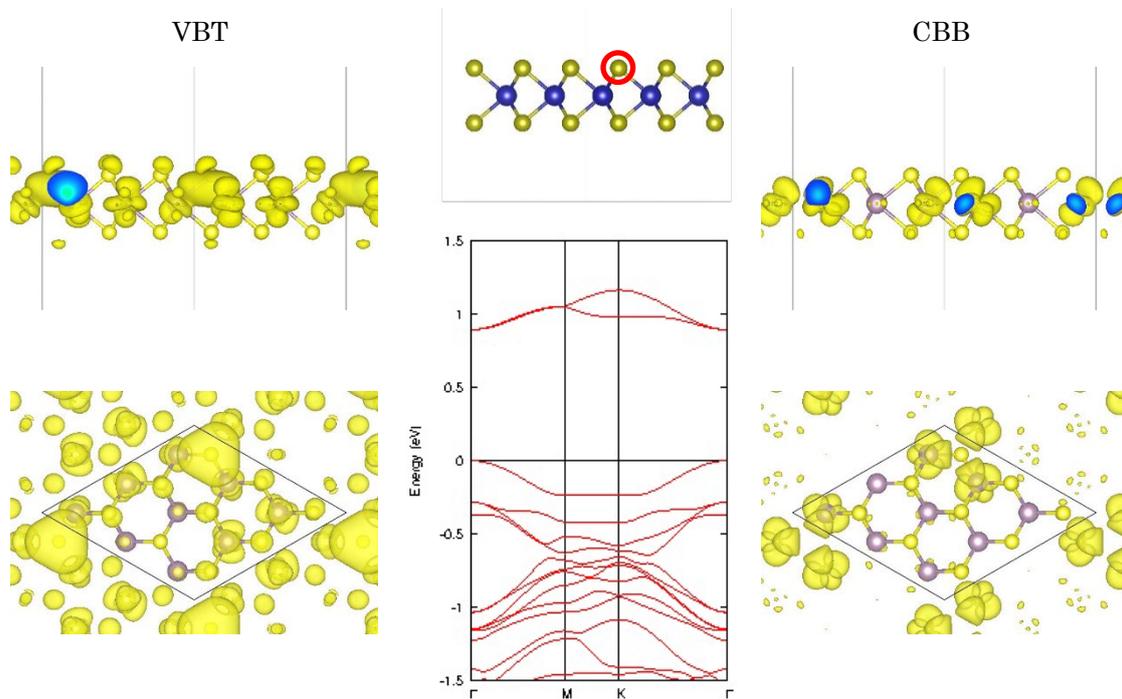


図⑥-7 $[\text{Mo}_{2/3}\text{W}_{1/3}]\text{S}_2$ 構造の光吸収係数 左が単層、右が二層構造のものである。

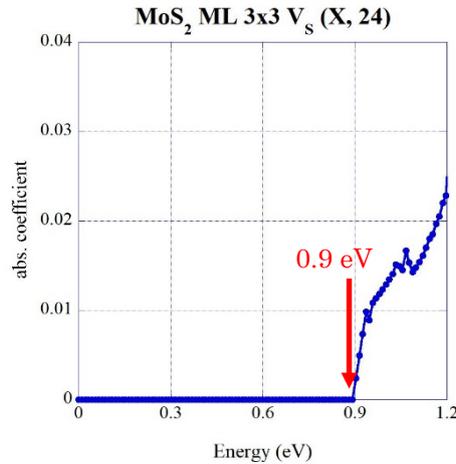
が、実際には多くのバンドはほとんど変化していない。両図のエネルギー位置を伝導帯の下端を揃えるようにシフトすると価電子帯の上端が積層によって上昇したことがより明らかに分かるがここには掲載していない。図⑥-7に光吸収係数のグラフを示す。図を見てわかるように、光吸収の立ち上がりのエネルギーは単層、二層構造ともに約1.6eVとなっている。バンド構造としては二層構造にすることにより価電子帯の上端が上昇しバンドギャップが縮小したものの、そのバンドは光吸収には寄与しないようである。図⑥-6右の二層構造に関するバンドの Γ 点の-0.5eVあたりを見るとバンドが数本ある。これは二層構造にしても動かなかったバンド(単層の0eVのバンド)であるが、これらが光吸収には寄与しているものと考えられる。図⑥-7の両構造に対する光吸収係数のグラフを見ると、約1.6eVでの立ち上がりより上のエネルギー(約1.9eV)のところでさらに光吸収係数が大きくなっている。これは図⑥-3に似ているが、前者(図⑥-7)では比較的連続的に大きくなっているのに対して、後者(図⑥-3左)では階段上になっているという違いがある。これは結局、1.6eVの光吸収の立ち上がりはMoに関係していて、1.9eV付近での光吸収係数の増大はWに関係しているのではないかと考えられる。前者の MoS_2/WS_2 積層構造ではMo層とW層の波動関数は別の層にあるためあまり混ざっていないが、後者の $[\text{Mo}_{2/3}\text{W}_{1/3}]\text{S}_2$ 積層構造では面内にMo原子、W原子があることからそれらの波動関数が混ざっているために、なまった階段状になったのではないかと考えられる。以上のように、層内で異なる遷移金属を混ぜて面内超格子を作成して対称性を変えることによって、バンド構造については変化を生じさせ、単層、二層構造で直接遷移型に変化し、二層構造ではバンドギャップ変えることが出来た。しかし、吸収出来る光エネルギー領域を変えることが出来なかった。

3. 6. 4 S 原子欠陥導入

一般的に、バンドギャップのある半導体的なバンド構造を持つ物質では欠陥の導入によってギャップ中に準位を生じる。ここでは代表的な TMDC である MoS_2 中の S 原子欠陥について調べた。図⑥-8 に S 原子欠陥を一つ導入した MoS_2 単層の構造（ユニットセルサイズは 3×3 ）である）、そのバンド構造、価電子帯上端の電荷密度分布、伝導帯下端の電荷密度分布を示す。S 原子欠陥の位置は赤い円で示している。他の S 原子が存在するため、構造図では欠陥そのものはわからない。バンド構造を見ると 1eV 付近に準位があることがわかる。欠陥のない MoS_2 単層は約 1.7eV のバンドギャップを持つ。よって、この準位は欠陥起因だと考えられる。価電子帯最上部のバンド ($-0.3\text{eV} \sim 0\text{eV}$) の電荷密度分布（図左）を見ると、S 原子欠陥の位置に局在していることがわかる。また、局在性はあまり強くなく、隣のユニットセルの S 原子欠陥との間にも電荷が分布していることがわかる。ユニットセルが小さいために欠陥同士の距離が近く（欠陥密度が高く）、欠陥に起因する準位が相互作用していることを示唆する。このことはバンド図からもわかる。一般的に孤立欠陥のバンドはフラットになるはずだが、このバンドはエネルギー幅を持っており、相互作用していると考えられる。伝導帯下端のバンド (0.9eV



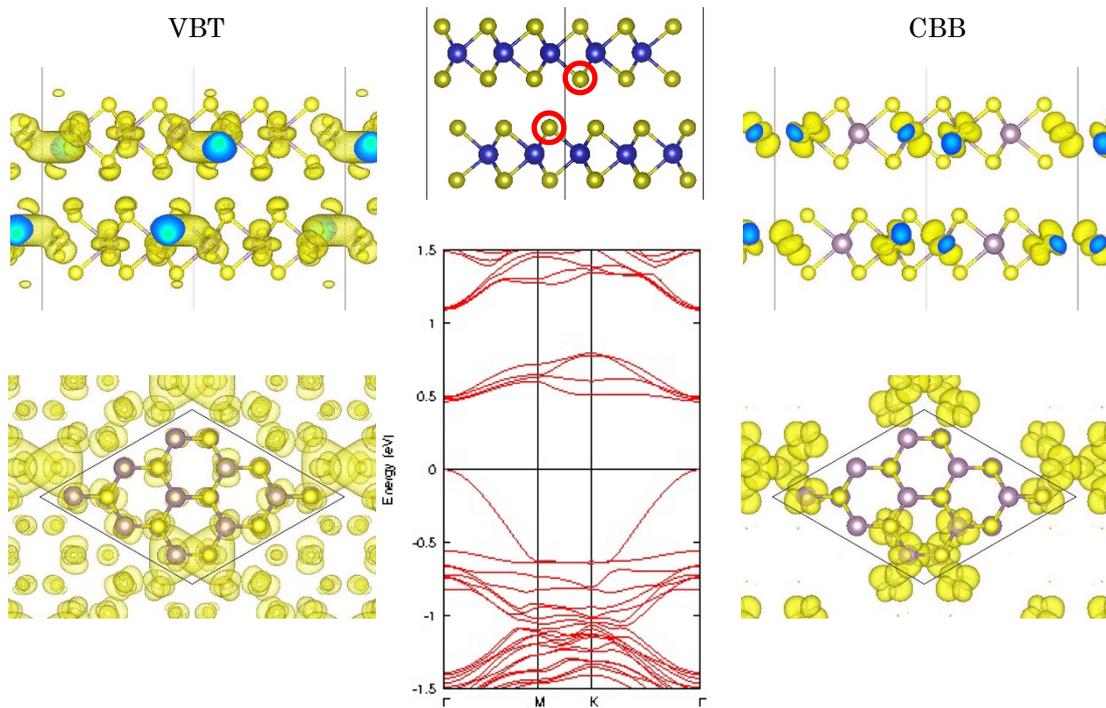
図⑥-8 S 原子欠陥を導入した MoS_2 単層構造（中央上）、そのバンド構造（中央下）、荷電子帯上端の電荷分布（左）、伝導帯下端の電荷分布（右） 中央上の構造図中の赤い円は S 原子欠陥の位置を示している。



図⑥-9 S原子欠陥を導入した MoS₂ 単層構造の光吸収係数

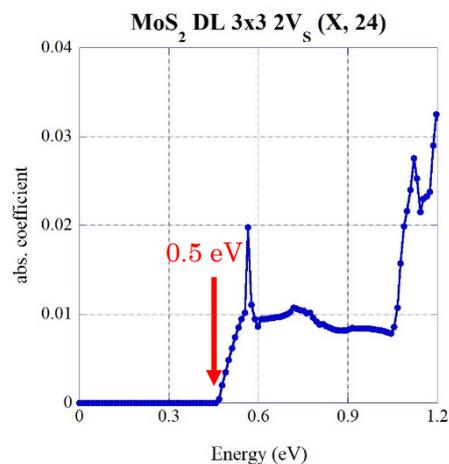
～1.2eV) の電荷密度分布 (図右) を見ると欠陥位置に局在しており、欠陥の間には電荷分布が少なく、荷電子帯に比べると相互作用が小さいことが示唆されるが、バンド図を見るとバンド幅は 0.3eV～0.4eV あり、価電子帯上端のバンドと同じようなバンド幅である。電荷分布ではわかりにくいですが、やはり密度が高い (欠陥同士の距離が近い) ために十分相互作用していると考えられる。伝導帯下端の電荷密度の欠陥付近をよく見ると 3 つに分かれている。これは、S 原子欠陥の導入により 3 つの Mo 原子が未結合手 (ダングリングボンド) を持つことと関係しており、それぞれの未結合手が見えていると考えられる。バンドギャップとしては、 Γ 点のところで 0.9eV のエネルギーギャップを持つ直接遷移型となっている。図⑥-9 に S 原子欠陥を導入した MoS₂ 単層構造の光吸収係数のグラフを示す。光吸収係数は 0.9eV のところで立ち上がっている。この光エネルギーは 0.9eV のバンドギャップに相当しており、前項、前々項と異なり、縮小したバンドギャップが光吸収に寄与するものであることを示す。このことは電荷分布などからも理解できる。例えば、3.6.2 項の「異種 TMDC の積層構造」では、積層した MoS₂ 単層、WS₂ 単層の間の相互作用が小さく、電荷 (波動関数) がそれぞれの層に分かれて分布しており、光吸収にはそれぞれの層が独立に寄与していた。光吸収エネルギーを変えるためにはギャップがただ小さくなればよいのではなく、それらが相互作用を通じて同じ空間領域に分布していることが重要ではないかと考えられる。

図⑥-10 に S 原子欠陥を各層の一つ導入した MoS₂ 積層 (二層) 構造 (ユニットセルサイズは 3x3) である)、そのバンド構造、価電子帯上端の電荷密度分布、伝導帯下端の電荷密度分布を示す。S 原子欠陥の位置は赤い円で示している。S 原子欠陥は二層の内側にあり、近くに配置させている。バンド図を見ると 0.5eV 付近に欠陥準位があることがわかる。S 欠陥のある単層のバンド図 (図⑥-8) と比べると欠陥準位が低エネルギー側にシフトしてきたように見えるが、実際には価電子帯上端のバンドが高エネルギー側



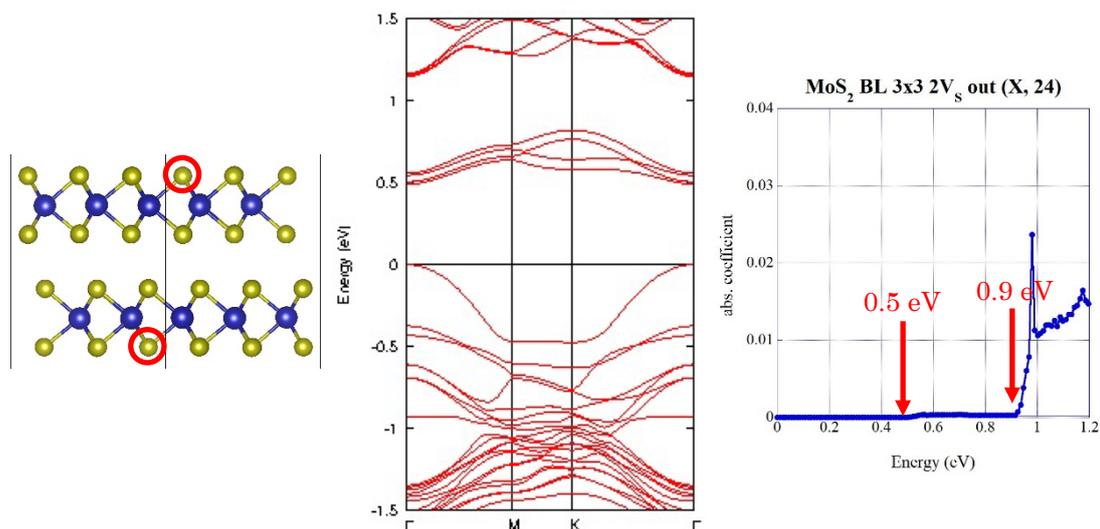
図⑥-10 S原子欠陥を導入した MoS₂ 積層（二層）構造（中央上）、そのバンド構造（中央下）、荷電子帯上端の電荷分布（左）、伝導帯下端の電荷分布（右） 中央上の構造図中の赤い円は S 原子欠陥の位置を示している。

に広がってきたために伝導帯下端の欠陥準位とのエネルギー差が小さくなり、伝導帯下端の欠陥準位が下がってきたように見えるだけである。図⑥-8、図⑥-10 のバンド図をほとんど動かないバンドを基準にして並べてみればどのバンドが層間相互作用によってエネルギー位置を変えたかわかる（図⑥-13 参照）。図の左右に荷電子帯上端のバン



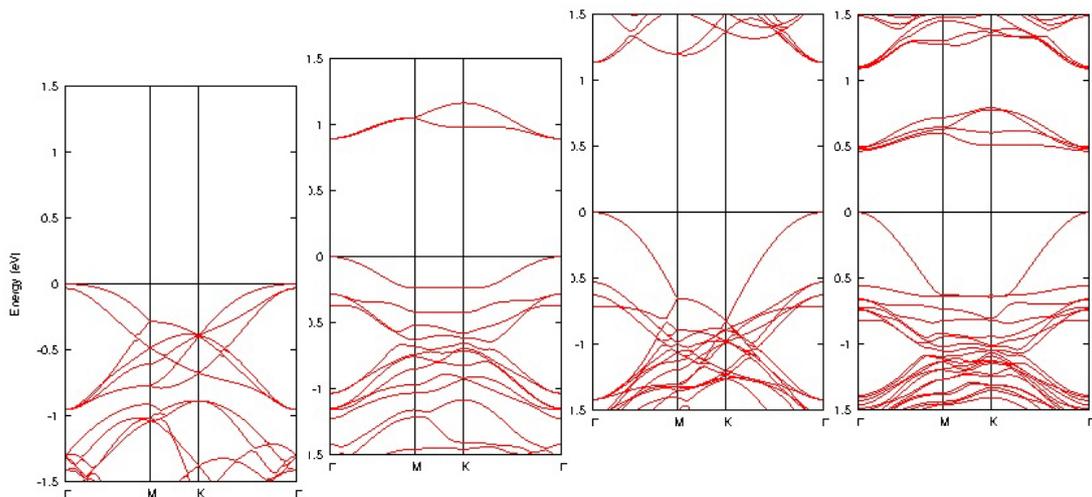
図⑥-11 S原子欠陥を導入した MoS₂ 積層（二層）構造の光吸収係数

ド (-0.6eV~0eV)、伝導帯下端のバンド (0.5eV~0.8eV) の電荷密度分布を示す。図⑥-8の単層の場合とほぼ同様な分布になっている。図⑥-11に光吸収係数の光エネルギー依存性のグラフを示す。バンド構造を反映して光吸収の立ち上がりが 0.5eV となっている。



図⑥-12 S原子欠陥を導入した MoS₂ 積層 (二層) 構造 (左)、そのバンド構造 (中央)、光吸収係数 (右)

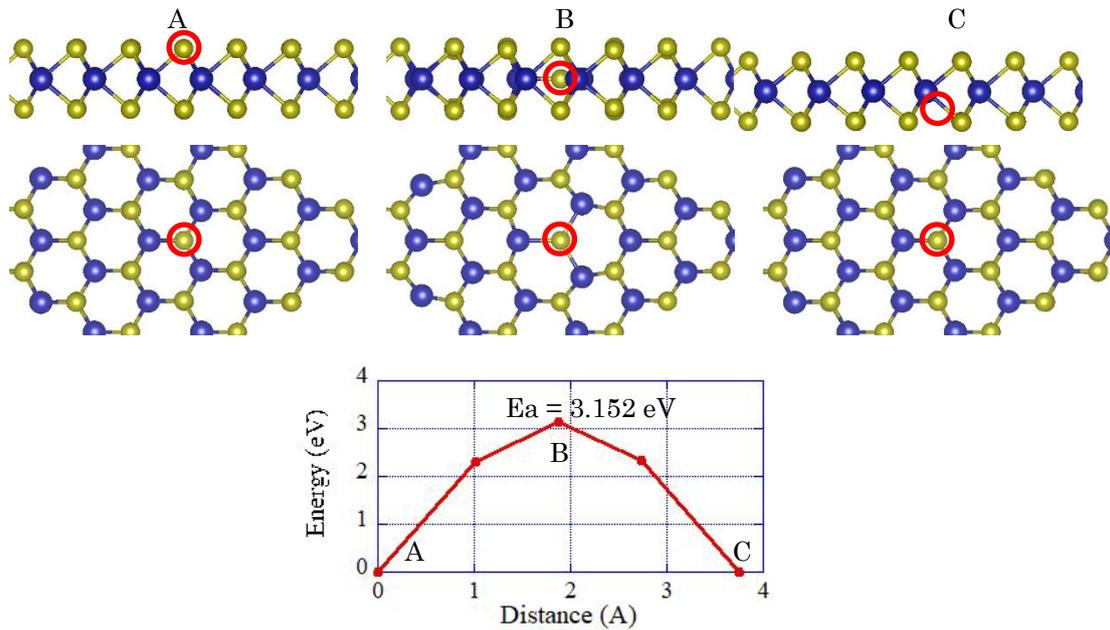
図⑥-12にS原子欠陥を各層に一つ導入した MoS₂ 積層 (二層) 構造 (ユニットセルサイズは(3x3)である)、そのバンド構造、光吸収係数のグラフを示す。S原子欠陥の位置は赤い円で示している。S原子欠陥は二層の外側にあり、離して配置させた。バンド図を見ると 0.5eV の直接遷移型のギャップを持つことが分かる。これは図⑥-10のS欠陥が内側に分布している場合と非常に似ている。しかし、光吸収のグラフを見ると、欠陥が離れている場合には 0.5eV の光吸収の立ち上がりは非常に小さく、0.9eV から十分な大きさとなり、光吸収という観点からはむしろ単層 (S原子欠陥あり) に近い。この 0.9eV の光吸収はΓ点における -0.4eV の状態から 0.5eV の状態への遷移に関係しており、間にある 0eV の状態の光吸収への寄与は非常に小さい。光吸収について S原子欠陥と積層との関係については今後さらに検討が必要と考えている。参考までに、図⑥-13に (左から順番に) MoS₂ 単層、S原子欠陥のある MoS₂ 単層 (図⑥-8と同じ)、MoS₂ 積層 (二層) 構造、S原子欠陥の MoS₂ 積層 (二層) 構造 (図⑥-10と同じ) のバンド構造を、積層や欠陥の影響を受けていないバンドの位置を揃えるよう並べた。これらと比べるとどのバンドが影響を受けたかが分かりやすい。MoS₂ (左端) に欠陥を導入すると (左から2番目)、欠陥準位が 1eV 付近に形成されるとともに、価電子帯の上端のバンド (Γ点) が上昇する。欠陥のない MoS₂ が単層 (左端) から二層 (右から2番目) になると、伝導帯のバンドは変わらず (左端の MoS₂ 単層では表示していない)、



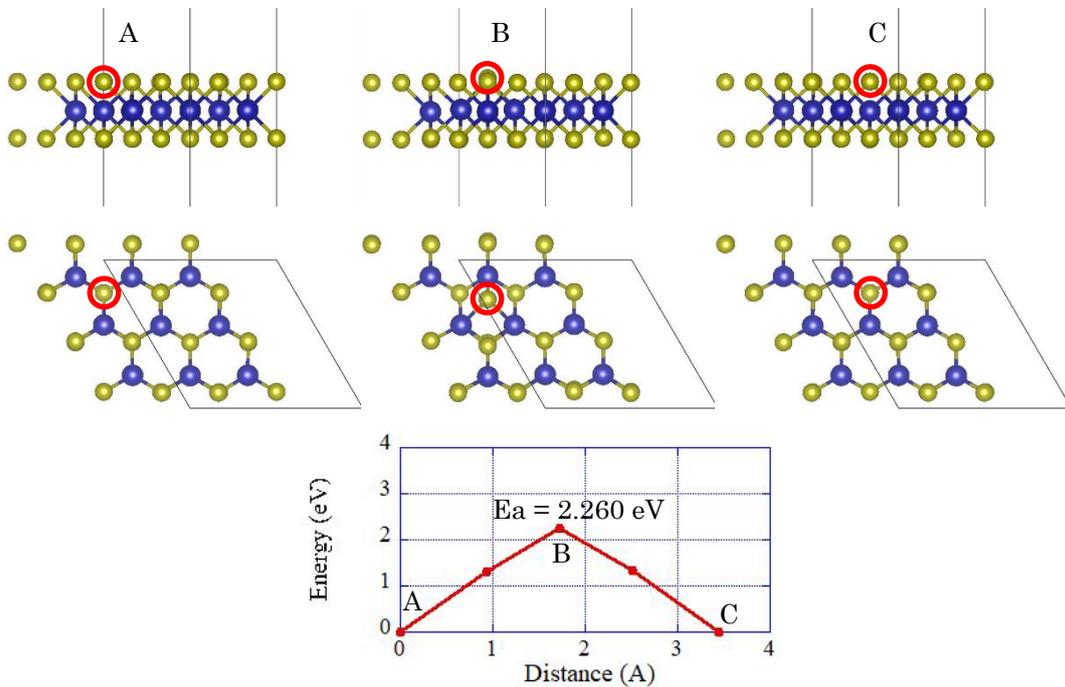
図⑥-13 バンド構造 (左から順番に) MoS₂単層、S原子欠陥のある MoS₂単層 (図⑥-8と同じ)、MoS₂積層(二層)構造、S原子欠陥の MoS₂積層(二層)構造(図⑥-10と同じ)。

価電子帯の上端のバンド(Γ点)が大きく上昇する。欠陥のある MoS₂単層(左から2番目)を積層(右端)すると欠陥準位の位置は変わらないで準位の数が増え、価電子帯の上端のバンド(Γ点)が大きく上昇する。MoS₂の積層(二層)について欠陥の有無(右から2番目と右端)について比較すると、欠陥導入によって 0.5eV 付近に欠陥準位が生じているだけである。光吸収などの物性を調べるためにはそれぞれの準位が実際にどの原子に重みを持っているかなどを調べる必要があるが、バンドギャップの変化だけを見ても、ここに記載したように変化の理由は様々である。

次に、S原子欠陥の拡散について調べた。図⑥-14にS原子欠陥が MoS₂層の面方向に移動する経路における拡散バリアについての計算結果を示す。拡散バリア・経路の評価には Nudged elastic band (NEB) 法を用いた[7]。NEB法では始状態、終状態を複数の中間イメージで補間して、すべてのイメージを反応経路に沿って緩和計算をして反応バリアを計算する。今回は中間イメージとして3イメージを使った。始状態をA、遷移状態(反応経路中一番エネルギーの高い箇所)をB、終状態をCとしている。拡散バリアは 2.26eVであった。単純には原子の拡散頻度は ν (/sec) = $\nu_0 \cdot \exp(-E_a/k_B T)$ で評価する。基準振動数で多くは $10^{13}/\text{sec} \sim 10^{14}/\text{sec}$ が用いられる。E_aは拡散バリアで、今回は 2.26eVとなる。k_Bはボルツマン因子、Tは温度である。室温を仮定すると ν (/sec) は $10^{-24}/\text{sec}$ 程度となり、室温程度の場合、1秒間に 10^{-24} 回程度しかこの現象が起こらない、つまり、ほとんど拡散しないと考えられる。また、温度を 500K程度と仮定してもこの数値は $10^{-9}/\text{sec}$ 程度となり、やはりほとんど起こらない過程と考えられる。よって形成された S 欠陥はほとんど動かずにその場所に停滞していると考えられる。図⑥-15にはS原子欠陥が MoS₂層の面と垂直な方向に移動する経路(表面から裏面への



図⑥-14 MoS₂単層中のS原子欠陥の拡散過程（面と平行な方向） 構造（上図：始状態(A)、遷移状態(B)、終状態(C)）と拡散経路中のエネルギー変化（下図） 構造図中の赤い円はS原子欠陥の位置を示す。

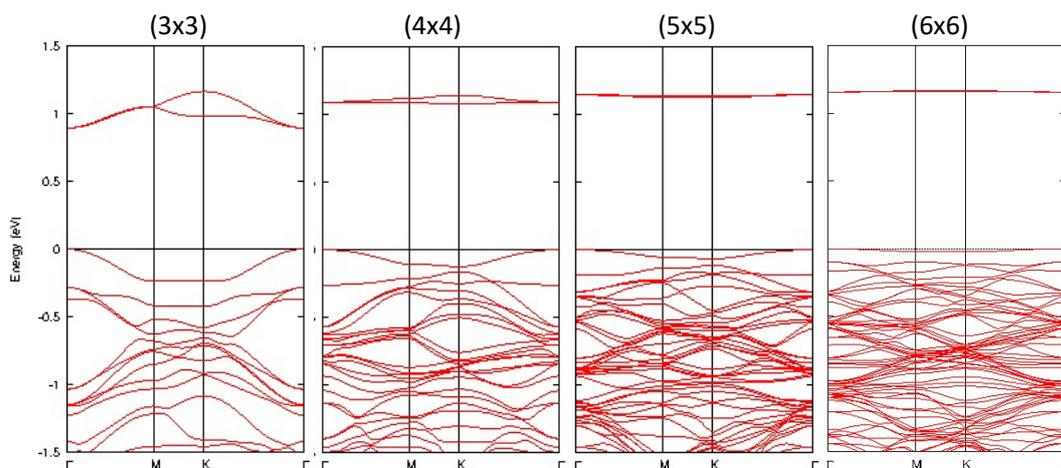


図⑥-15 MoS₂単層中のS原子欠陥の拡散過程（面と垂直な方向） 構造（上図：始状態(A)、遷移状態(B)、終状態(C)）と拡散経路中のエネルギー変化（下図） 構造図中の赤い円はS原子欠陥の位置を示す。

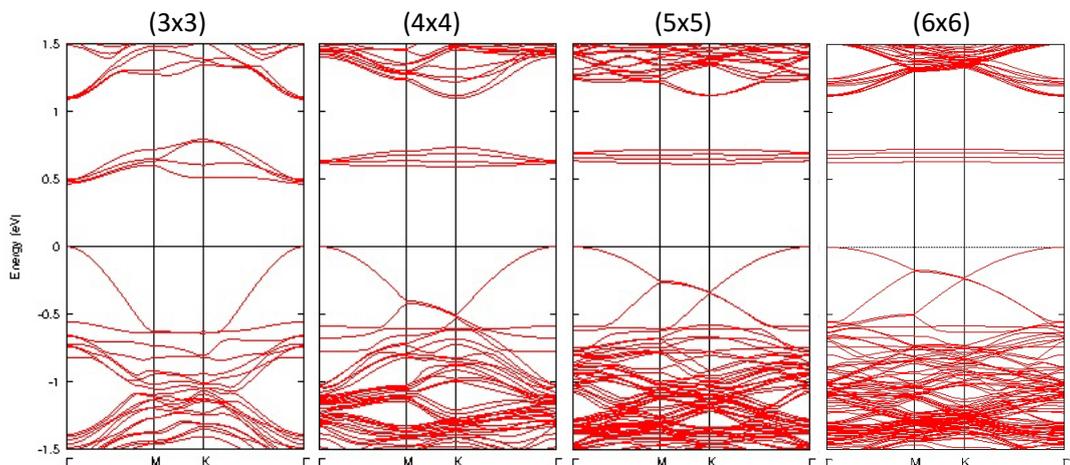
拡散経路)における拡散バリアについての計算結果を示す。これらの計算でも中間イメ

ージとして3イメージ使った。この経路では拡散バリアは3.15eVであった。面内方向より拡散バリアが高くなった理由は、Moが形成している3角形の中央を通る必要があるためである。構造B（エネルギーが一番高い状態）を見ると、Mo原子が形成する3角形が構造A、Cより見た目で分かるほど大きくなっていることが分かる。このために拡散バリアが高くなったと考えられる。拡散バリアは面内方向の拡散より高くなっていることから、先ほど検討したよりも更に拡散頻度は小さいと考えられるため、層を貫通してS原子欠陥が移動することも起こりにくいと考えられる。他にはS原子やその他の原子が層間を拡散してきて原子欠陥を埋めてしまう過程が考えられる。その評価はまだ行っていない。実験的な情報を収集して欠陥を埋める可能性のある元素の候補が見つかったら今後評価していく。

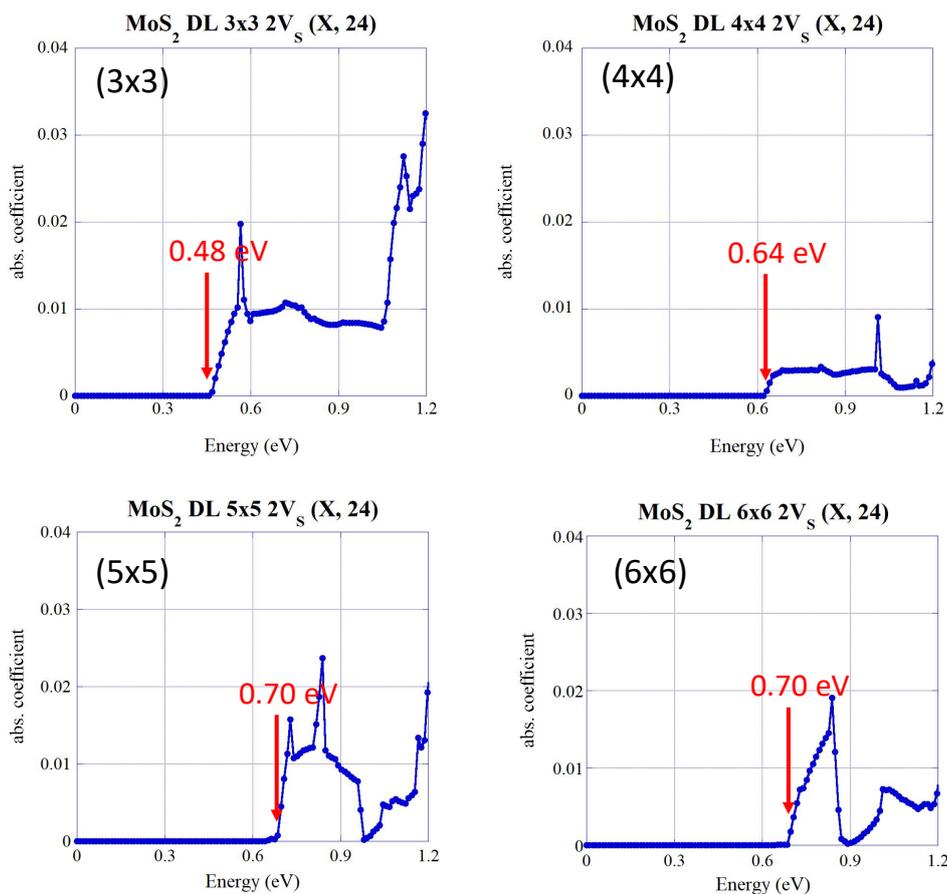
ここまで(3x3)のスーパーセルを用いてきた。これは11%の濃度に該当する。そのバンド分散、欠陥準位が欠陥濃度によってどのように変わるかを知ることは重要である。ユニットセルサイズを変えることでS原子空孔の濃度による欠陥準位の変化について調べた。スーパーセルのサイズとしては(3x3)、(4x4)、(5x5)、(6x6)を採用した。その欠陥濃度は11%、6%、4%、3%となる。図⑥-16、図⑥-17それぞれ単層、二層のバンド構造を示す。濃度が小さくなる（スーパーセルが大きくなる）につれ、欠陥準位のバンドの分散が小さくなり、欠陥同士の相互作用が小さくなっていることがわかる。この傾向は単層でも二層でも同様である。若干異なる点と言えば、単層では2枚のバンドが低濃度ではほぼ縮退するのに対し、二層では4枚のバンドが縮退せずわずかながら分離している点がある。これは上下の層に含まれている原子空孔起因の状態が相互作用したためと考えられる。今回の計算では上下の層の原子空孔の位置を最近接に置いたが、もし離れた場所に置いたとしたらそれらの状態の相互作用が小さくなり、4枚のバンドのエネルギーは今回の計算より近くなり縮退するのではないかと考えられる。孤立したS原



図⑥-16 S原子空孔を含んだ単層MoS₂膜のバンド構造 スーパーセルサイズは左から(3x3)、(4x4)、(5x5)、(6x6)である。縦軸の0eVは価電子バンドの上端を示す。



図⑥-17 S原子空孔を含んだ二層 MoS₂膜のバンド構造 スーパーセルサイズは左から(3x3), (4x4), (5x5), (6x6)である。縦軸の 0eV は価電子バンドの上端を示す。



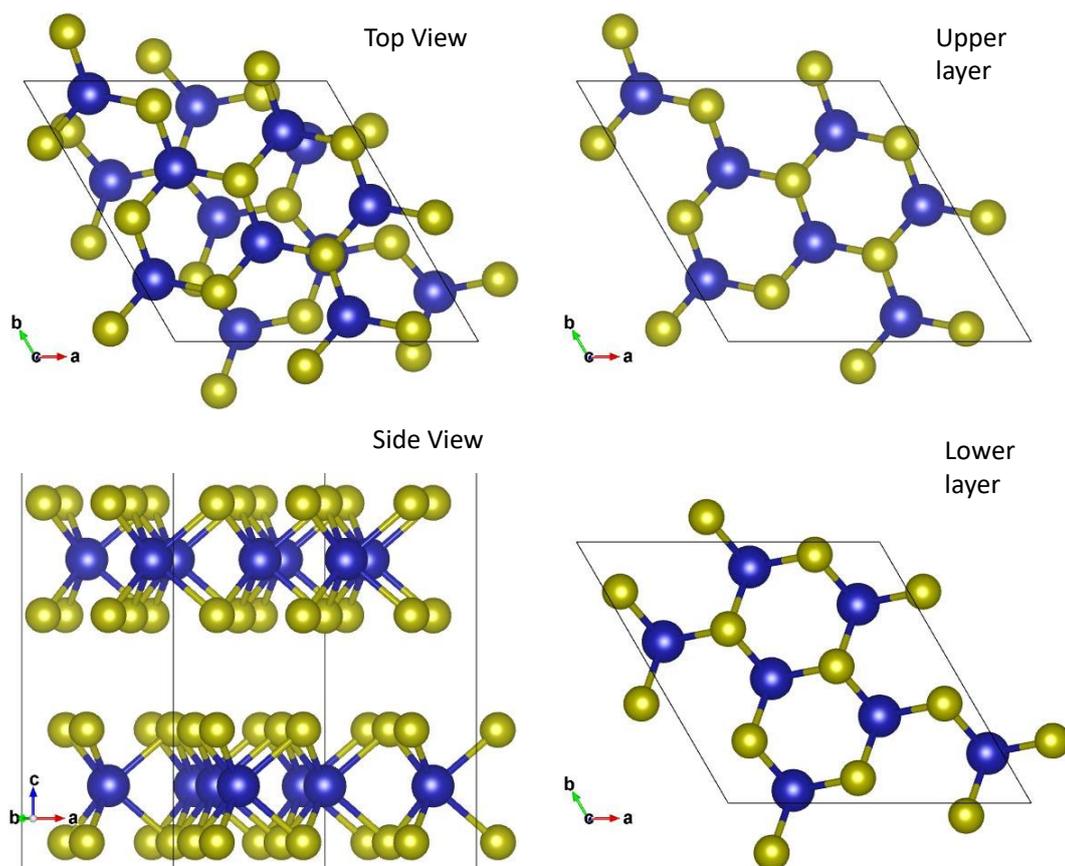
図⑥-18 S原子空孔を含んだ二層 MoS₂膜のバンド構造 スーパーセルサイズは左から(3x3), (4x4), (5x5), (6x6)である。縦軸の 0eV は価電子バンドの上端を示す。

子空孔のバンドギャップとしては、(6x6)の計算がバンドの分散が十分小さくなってい

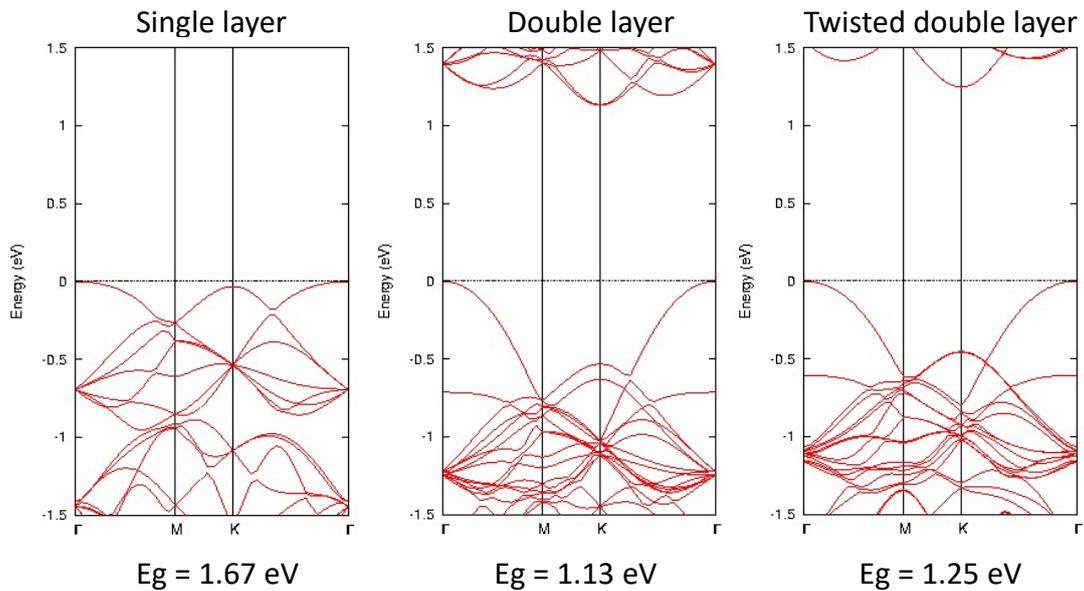
ることと、(5x5)との比較で十分収束していると考えられるのでその値を採用すると、バンドギャップは単層で 1.16eV、二層では 0.63eV となる。図⑥-18 は 4 つのスーパーセルに対する光吸収係数の入射エネルギー依存性のグラフである。二層の場合の結果である。バンドギャップを反映して、(3x3)では 0.48eV に、(4x4)では 0.64eV に、(5x5)では 0.70eV に、(6x6)では 0.70eV に吸収端があることが分かる。完全な MoS₂ は単層でも二層でも吸収端は約 1.7eV であったが、S 原子空孔を導入することによりその吸収端が 0.70eV と低エネルギー側に変わることをわかった。

3. 6. 5 二層 TMDC のツイスト角依存性

TMDC は各層の結合が弱いために層ごとに方位をずらすことが可能である。特に、最近では積層技術の進展により、任意の角度で方位を変えて積層させることが可能になってきた。我々は二層 MoS₂ を対象に、各層の方位を変えた場合に TMDC の電子状態にどのような影響が出るのかを調べた。TMDC は 3 回回転対称があるために、回転角は 120°までが有効となる。また 0°~60°の回転角は 120°~60°と全く同じになるために、

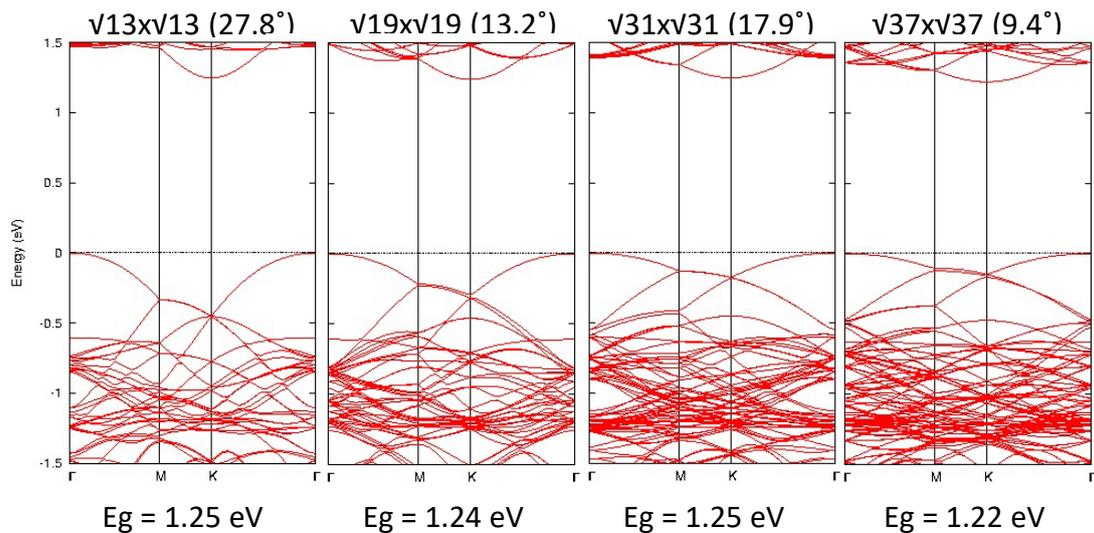


図⑥-19 上下層を回転（ツイスト）させた二層 MoS₂ の構造 スーパーセルサイズは(√7x√7)、ツイスト角は 21.8°である。



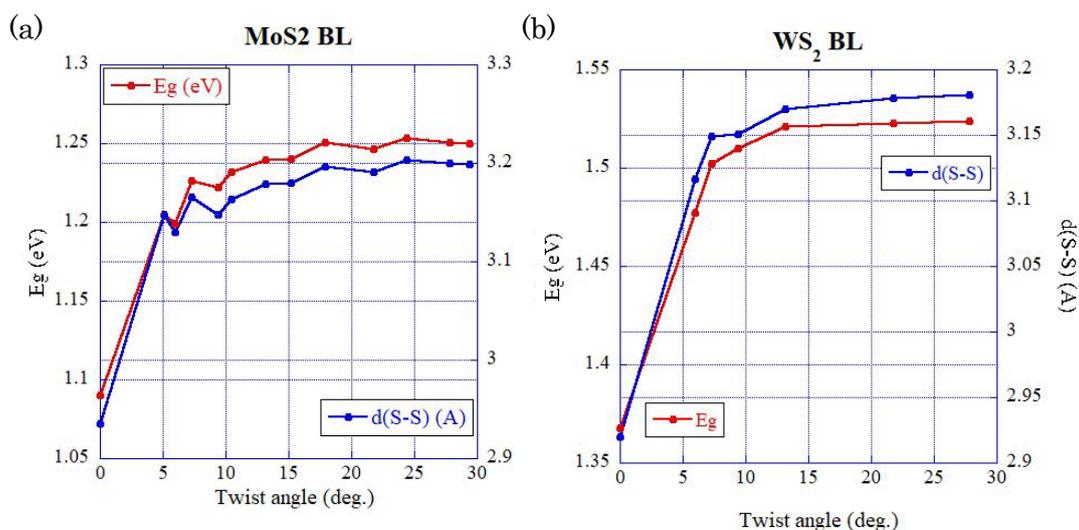
図⑥-20 上下層を回転（ツイスト）させた二層 MoS_2 のバンド構造（右端）と単層 MoS_2 （左端）及びツイスト角なしの二層 MoS_2 のバンド構造 スーパーセルサイズは $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ 、ツイスト角は 21.8° である。

実際の有効な回転角は 60° までとなる。更に、各層は S 原子で接しており金属原子では接していないという構造の特徴から、S 原子の配置を考えると $0^\circ \sim 30^\circ$ の回転角は $60^\circ \sim 30^\circ$ の回転角とほぼ等価になる。但し、これらの 2 つの系列は金属原子の配置は等価ではないため厳密に等価ではない。実験的にもこの 2 つの系列を区別することは難しいことが知られている。そのため、ここでは $0^\circ \sim 30^\circ$ までのツイスト角について検討する。



図⑥-21 上下層を回転（ツイスト）させた二層 MoS_2 のバンド構造 バンド図の上はサイズとツイスト角、下はバンドギャップである。

一般的に無限結晶を扱うためには周期構造を考える。そのために可能な角度のズレ（ツイスト角と呼ぶ）は離散的にならざるを得ない。まずは最小のスーパーセルサイズで作成出来る($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)構造について紹介する。図⑥-19にその構造を示す。左上がトップビュー、左下がサイドビュー、右上が上層のトップビュー、右下が下層のトップビューである。ツイスト角は 21.8° である。上層と下層で原子結合の向きが揃っていない（ツイストしている）ことがわかる。この構造のバンド構造を図⑥-20に示す。ツイストの影響を見るために、参考として、単層 MoS_2 、最も一般的であるツイスト角 0° の二層 MoS_2 のバンド構造も掲載している。単層 MoS_2 はバンドギャップが 1.67eV であったが、二層 MoS_2 ではツイスト角 0° で 1.13eV 、ツイスト角 21.8° では 1.25eV となった。二層同士で比較すると、バンド構造には大きな変化は見られず、間接バンドギャップのままである。バンドギャップの変化は約 0.12eV であり、単層から二層へ積層させるときの変化（約 0.5eV ）と比べるとあまり大きくないと言える。図⑥-21に可能なツイスト構造についてスーパーセルの小さい順にバンド構造を示す。セルサイズ、ツイスト角はそれぞれ、($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$), 27.8° , ($\sqrt{19}\times\sqrt{19}$), 13.2° , ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$), 17.9° , ($\sqrt{37}\times\sqrt{37}$), 9.4° である。ツイスト角はオーダーしていないことに注意する必要がある。図にあるようにそれらのバンド構造は間接ギャップ型となっており、バンドギャップはそれぞれ、 1.25eV 、 1.24eV 、 1.25eV 、 1.22eV となった。ツイスト角の大きい順で並べ直すと、ツイスト角が小さくなる($\sqrt{19}\times\sqrt{19}$)構造で $E_g=1.24\text{eV}$ 、さらに小さくなる($\sqrt{37}\times\sqrt{37}$)で $E_g=1.22\text{eV}$ となり、ツイスト角度が小さくなるにつれバンドギャップが小さくなる傾向があるようである。このことを更に調べるために、ツイスト角の更に小さいものを中心にどのような傾向になるか調べた。小さなツイスト角を扱うには大きなスーパーセル



図⑥-22 二層 MoS_2 (a)と二層 WS_2 (b)のツイスト角とバンドギャップ、層間距離の関係

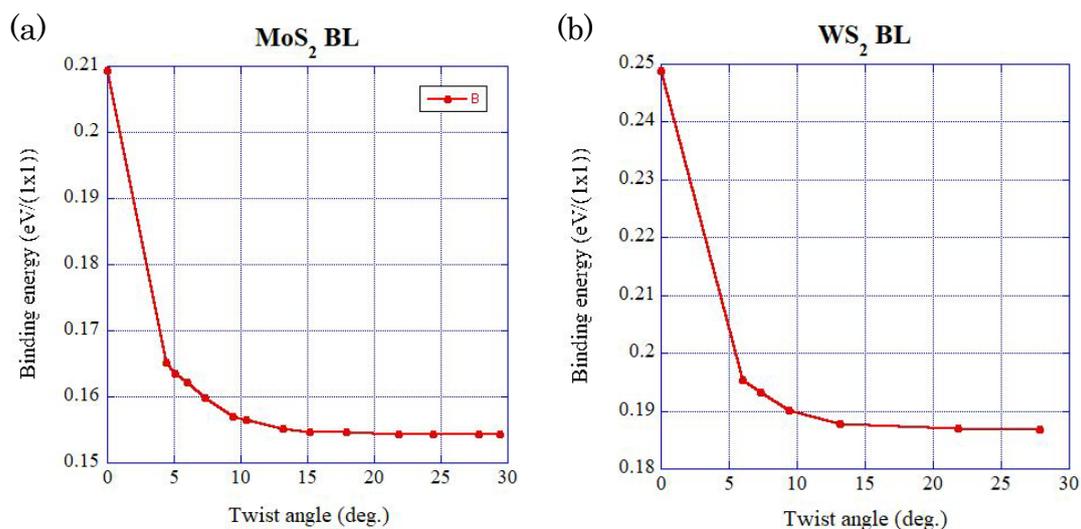
表⑥-1 二層 MoS₂ のツイスト角とサイズ、層間距離、バンドギャップの関係 左から右へツイスト角の小さい順に記載している。

Size	1	$\sqrt{127}$	$\sqrt{91}$	$\sqrt{61}$	$\sqrt{37}$	$\sqrt{91}$	$\sqrt{19}$	$\sqrt{43}$	$\sqrt{31}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{67}$	$\sqrt{13}$	$\sqrt{97}$
twist 角 (deg.)	0	5.1	6	7.3	9.4	10.4	13.2	15.2	17.9	21.8	24.4	27.8	29.4
S-S 層間距離(Å)	2.936	3.148	3.130	3.165	3.148	3.163	3.179	3.179	3.197	3.192	3.203	3.200	3.198
Δ (S-S) (Å)	0	0.276	0.256	0.230	0.157	0.127	0.068	0.052	0.036	0.020	0.026	0.020	0.024
E _g (eV)	1.090	1.205	1.199	1.227	1.222	1.232	1.239	1.240	1.250	1.246	1.254	1.251	1.250

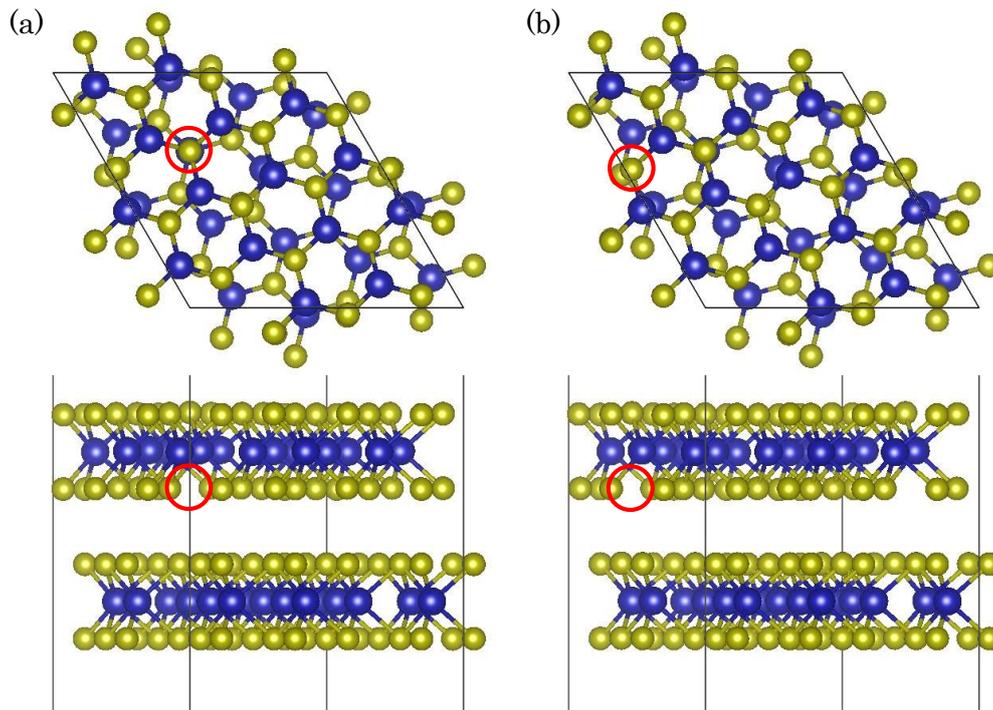
が必要となることから、原子数も増えることになる。電子状態計算は原子数の 3 乗で計算不可が増えるため、原子数には限界がある。そのため、ここで実際に扱ったツイスト角の最小は 5.1° (スーパーセルサイズは $(\sqrt{127} \times \sqrt{127})$) である。またなるべく 30°に近いものとして 29.4° (スーパーセルサイズは $(\sqrt{97} \times \sqrt{97})$) までを採用した。表⑥-1 にその結果を示す。サイズとツイスト角とともに、層間距離、ツイスト角 0°を基準としたときの層間距離の変化、及びバンドギャップを示す。ここで層間距離は各層に含まれる原子の平均高さから算出している。ツイスト角 0°の場合には全ての S 原子が等価の高さにあるが、ツイストさせた場合には S 原子の高さが等価ではない。そのため全ての S 原子の高さの平均を取った。表を右から順番に見ると、ツイスト角が小さくなるにつれてバンドギャップが 1.25eV から 1.2eV へと小さくなっていることが分かる。また、同時に層間距離も小さくなっていることが分かる。これは層間相互作用の変化を考えるとともっともらしい相関である。単層では 1.67eV のバンドギャップであったが、二層 (0°) にすると層間相互作用により Γ 点の価電子バンドが上昇しギャップが 1.09eV に小さくなる。ツイスト角を変えることで層間距離が変わるが、層間距離が大きくなると層間相互作用は当然小さくなることから、積層させたときの Γ 点の価電子バンドの上昇幅が小さくなる。そのためギャップが大きくなることになる。これらの相関を見るために、ツイスト角の関数としてバンドギャップと層間距離のグラフを作成した (図⑥-22(a))。その変化には非常に強い相関があることが見て取れる。また、ツイスト角が 0°から大きくなると層間距離、バンドギャップともに概ね単調増加していることがわかる。よって、このバンドギャップの変化は層間距離の変化によって層間相互作用が変わったことに依ると考えられる。変化幅については層間距離の変化は 0.27Å、バンドギャップの変化幅は 0.16eV である。もし、ツイスト角を自在に変更出来るのであれば、バンドギャップをこの幅の範囲でコントロール出来る可能性があると考えられる。TMDC には多数の種類があるが、他の物質についてもこの傾向がどのようになるか調べた。図⑥-22(b)に WS₂ の結果を示す。(a)と比べるとほとんど同じ傾向を示していることが分かる。

バンドギャップの変化は 0.16eV 、層間距離の変化は 0.27\AA であり、 MoS_2 のケースとほとんど同じであった。相互作用の強さの変化を層間距離ではなく面積あたりの結合エネルギーでも評価した。図⑥-23 にあるように MoS_2 と WS_2 はほとんど同じ傾向を示す。結合エネルギーの変化幅は MoS_2 で 55meV 、 WS_2 で 62meV であり、やはりほぼ同じであった。 MoS_2 と WS_2 が同じ傾向を示すことはその構造から理解出来ると考えられる。 TMDC は金属原子が中央にあり、それを S 原子が上下からサンドイッチした形になっている。そのため層間の相互作用には金属原子より S 原子の方が影響が大きいと考えられる。 MoS_2 と WS_2 は S 原子の配置に関しては全く同じなので、ツイストによる影響がほぼ同じなのは非常にもっともらしい結果であると考えられる。

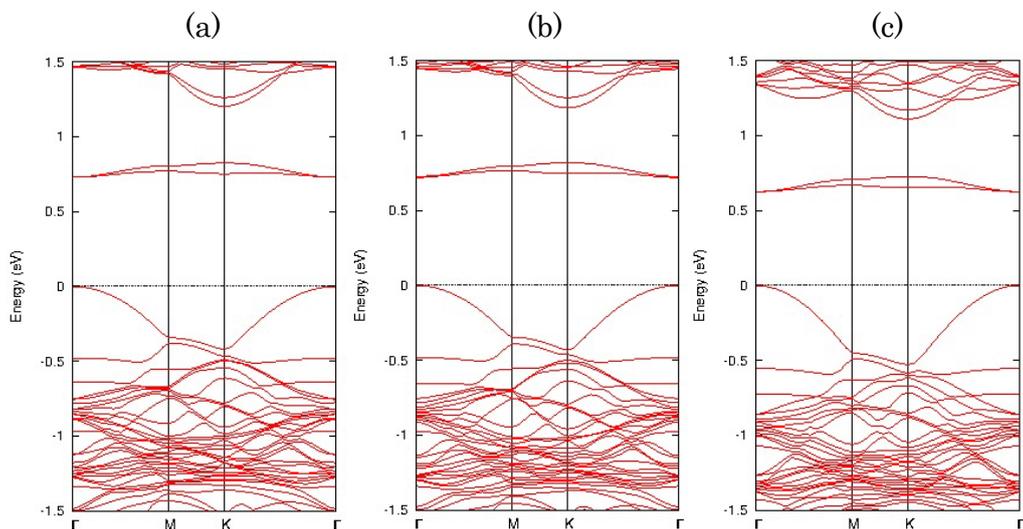
次にツイスト構造に S 原子空孔を導入した場合のバンド変化について調べた。図⑥-24 にセルサイズ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)、ツイスト角 27.8° の構造を示す。 S 原子欠陥は上層の MoS_2 の S 原子のうち、二層の内側にあたる場所に導入した。(a)では下層の Mo 原子の直上に欠陥を導入した。(b)では下層の S 原子の最近接に欠陥を導入した。サイドビューを見ると赤い円の箇所の S 原子がないことが分かる。図⑥-25 にバンド構造を示す。(a)、(b)はそれぞれ図⑥-24(a)、(b)の構造に対するバンド構造である。バンド構造は S 原子空孔の位置にはほとんど依存しないことが分かる。その欠陥準位(バンド)は概ね 0.75eV 付近に分布している。比較のために(c)として、ツイスト角 0° の場合の S 原子空孔に対するバンド構造を計算した。相対的に欠陥準位が低下して、 0.6eV あたりにあることが分かる。これは、図⑥-22 で調べたような上下層のツイストに依る効果であると考えられる。セルサイズ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)、ツイスト角 27.8° の構造では、ツイスト角 0° の場合と比べてバンドギャップが 0.08eV 程度小さくなっている。ツイストによるバンドギ



図⑥-23 二層 MoS_2 (a)と二層 WS_2 (b)のツイスト角と単位面積あたり結合エネルギーの関係



図⑥-24 スーパーセルサイズ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)、ツイスト角 27.8° のツイスト二層 MoS_2 に S 原子欠陥を導入した構造 (a)下層の Mo の直上の S 原子 (上層の) を除いた構造、(b)下層の S 原子の最近接の S 原子 (上層の) を除いた構造



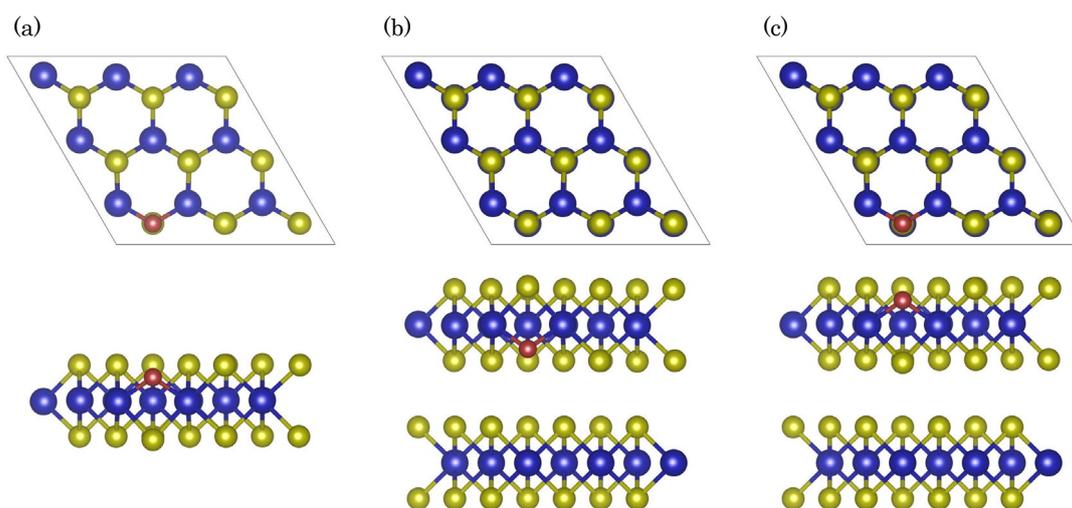
図⑥-25 スーパーセルサイズ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)、ツイスト角 27.8° のツイスト二層 MoS_2 に S 原子欠陥を導入した構造のバンド構造 (a)下層の Mo の直上の S 原子 (上層の) を除いた構造に対するバンド、(b)下層の S 原子の最近接の S 原子 (上層の) を除いた構造に対するバンド、(c) ツイスト角 0° の構造に対するバンド

ギャップの変化は Γ 点の価電子バンドの上昇による。そのため、図⑥-25 に見えるツイス

トに依る欠陥準位の移動は、実際には欠陥準位の低下ではなく、ツイストによる価電子バンドの移動によるものと考えられる。ツイスト角を変えることで3図⑥-22でも論じた層間距離の変化により、約0.16eVの範囲でバンドギャップを変えることが出来ると考えられる。このことは欠陥を導入した系についても同じではないかと考えられる。

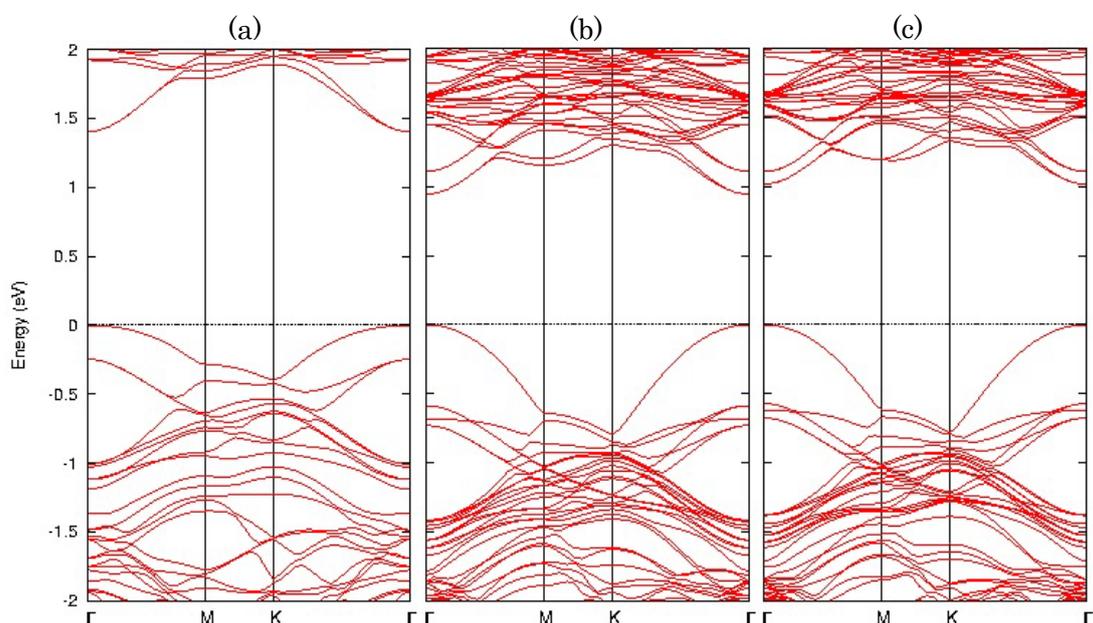
3. 6. 6 原子置換の効果

原子置換によって物質の特性を変えられることが知られている。ここでは MoS_2 のS原子を同じVI属元素であるOで置換したときの電子状態の変化について調べた。O原子は環境中に大量にあるので意図せずに入ることもある一方で、同じVI属であることから意図して入れることも可能だと考えられる、最も一般的なドーパントだと考えられる。図⑥-26に構造を示す。ここでは単層と二層の MoS_2 について考えた。二層の方でS原子が内側と外側にあるため、その両者について検討した。スーパーセルサイズは(3x3)とした。O原子濃度は11%ということになる。図⑥-27にバンド構造を示す。単層にO原子を導入した場合のバンドギャップは1.41eVであった。O原子なしの MoS_2 の場合は1.67eVだったので0.26eV程度のバンドギャップの縮小が見られた。一方、二層 MoS_2 にO原子を導入した場合には内側と外側で差があり、内側の場合で0.95eVのバンドギャップとなり、外側の場合には1.02eVとなった。O原子のない二層 MoS_2 のバンドギャップは約1.1eVなので0.1eV程度のバンドギャップの縮小が見られた。O原子導入の効果は単層の方が大きいものの、3.6.4項で見たようなS原子欠陥と比較するとその



図⑥-26 MoS_2 のS原子の一つをO原子に置換した構造 (a) O原子を導入した単層 MoS_2 、(b) 内側にO原子を導入した二層 MoS_2 、(c) 外側にO原子を導入した二層 MoS_2 。スーパーセルサイズは(3x3)である。赤丸がO原子である。

効果は小さいという結果になった。



図⑥-27 MoS₂のS原子の一つをO原子に置換した構造に対するバンド構造 (a) O原子を導入した単層MoS₂、(b)内側にO原子を導入した二層MoS₂、(c)外側にO原子を導入した二層MoS₂。

3. 6. 7 ドーピングの効果

TMDC 積層膜においてドーピングをコントロールすることで、バンドギャップの縮小及び光吸収端の長波長化が可能であることを理論的に示した。

3. 6. 8 まとめ

TMDC の積層構造及び電子状態について第一原理計算手法を用いて解析した。TMDC は層間が vdW 力という弱い力で結合しているため、複雑なヘテロ構造を構成させる自由度があることが知られている。一方で、本研究を通して、結合が弱いために電子状態の変化が乏しく、少なくとも光吸収端については単層の性質が保持されるという結果が得られた。吸収端を赤外線領域にシフトさせる構造として原子置換、ドーピングを提案した。ここで得られた成果は今後、TMDC のみならずグラフェンなどを含む二次元系積層膜全般に関して大きく寄与するものと考えられる。

謝辞

本報告書の構造図、電子密度図の描画には VESTA[8]を用いた。ここに謝意を表する。

参考文献

- [1] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn. and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [3] T. Yamasaki et al, Comp. Phys. Comm. **244**, 264 (2018).
- [4] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [5] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [6] S. Grimme, J. Comp. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [7] G. Mills et al, Phys. Rev. Lett. **72**, 1124 (1994).
- [8] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

3. 7 ⑦TMDC 合成技術、積層合成技術の開発

3. 7. 1 MBE 法による TMDC 積層技術の開発

3. 7. 1. 1 はじめに

グラフェン赤外線センサに波長選択性を与えるため、別の二次元材料である遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC, Transition metal dichalcogenide)を用い、異種の TMDC を積層した超格子を作製し、波長選択フィルタへの活用を目指した。ここでは分子線エピタキシー法(MBE)による TMDC ヘテロ積層構造の作製を試みた結果を述べる。まず、TMDC 単層膜のエピタキシャル成長に及ぼす諸因子の影響を明らかにすべく、基板面方位 (3.7.1. 2)、基板材料 (3.7.1.3)、原料に用いる分子種 (3.7.1.4) が TMDC 成長に及ぼす影響を評価した。得られた知見を基に、ほぼ格子整合系である MoSe_2 と WSe_2 単層膜のヘテロ積層構造の作製を試み、最大四層の多層積層構造の作製に成功した (3.7.1.5)。さらに、3.7.1.6 では、対象を格子不整合系へと拡張し、 $\text{MoSe}_2/\text{MoTe}_2$ 多層積層構造 (最大 7 層) を作製した結果について述べる。

3. 7. 1. 2 MBE 法による GaAs 基板上での MoSe_2 単層膜成長

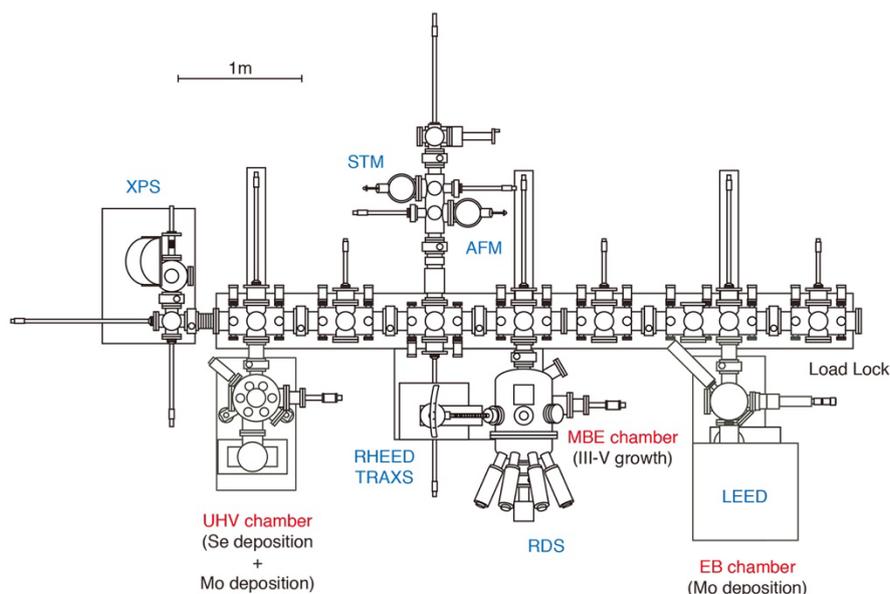
MoSe_2 や MoS_2 など遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal dichalcogenides; TMDC)は、その単位層が MX_2 (M: W, Mo 等、X: S, Se, Te 等) の組成を持ち、グラフェンと同様に、これらの層が弱い van der Waals 結合を介して積層した層状物質である。したがって、TMDC のヘテロエピタキシーにおいては、層状構造を持たない一般的な三次元結晶構造の場合と異なり、層間に強い結合が存在しないことから、結晶構造の違いや格子不整合といった制約が大幅に緩和され、ファンデルワールスエピタキシー (van der Waals epitaxy: vdWE)と呼ばれる結晶性のよい薄膜成長を実現することができると言われている。

代表的な TMDC である MoSe_2 や MoS_2 の(0001)面は、バルク (単層膜) が六回 (三回) 対称性を持つことから、そのヘテロエピタキシーに際しては、同じく三回対称や六回対称を持つ結晶が基板として用いられてきた[A1]。また、対称性だけでなく、基板と成長膜の面内格子定数の整数倍が一致することによって、部分的に格子整合した長周期構造を持つ界面が形成されることも、VdWE における重要な因子であるとの報告もある[A2,A3]。一方、いくつかの系においては、成長膜と基板物質の結晶方位がわずかにずれ、両者の界面における格子位置の一致度を向上させるようなエピタキシャル方位関係が報告されている[A4-A6]。

本項では、様々な面方位を持つ GaAs 基板上において分子線エピタキシー(Molecular beam epitaxy: MBE)法による MoSe_2 のヘテロエピタキシャル成長を評価する。 MoSe_2 薄膜の VdWE における基板面方位の影響を明らかにすることによって、VdWE における

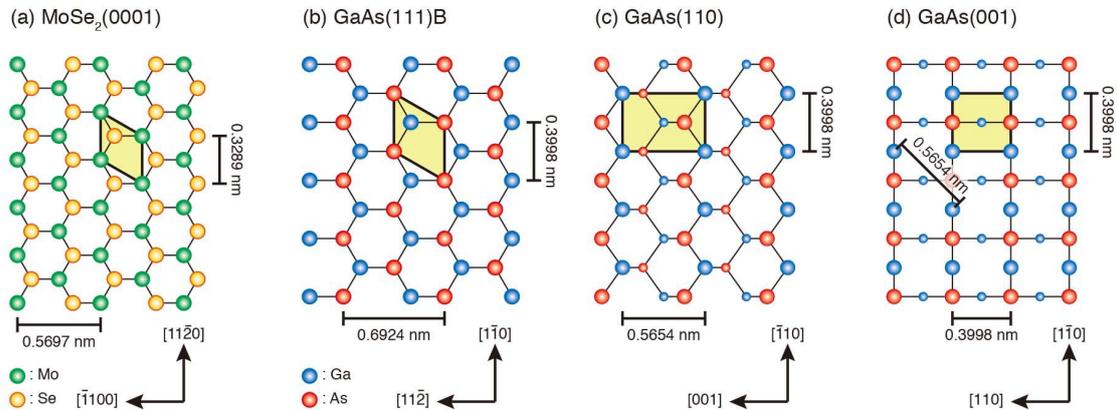
重要な因子を抽出し、結晶性の良好な TMDC ヘテロエピタキシャル薄膜を得るための本質的な条件を探る。

実験は、GaAs 成長用と TMDC 成長用の二機の MBE チャンバーおよび走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy: STM)、X 線光電子分光 (x-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 用の分析チャンバーを備えた複合型表面・界面分析装置[A7]を用いて行った。図⑦-A1 に示すように、全てのチャンバーは超高真空搬送室によって接続されており、成長と分析の間の試料汚染を最小限にとどめることが可能である。基板には GaAs(111)B、(110)、(001)基板を用いた。図⑦-A2 に示すように、(111)B 表面は MoSe₂ 単層膜と同様に三回対称性を持ち、(110)および(001)表面は二回対称性を持つ。GaAs 基板を As 雰囲気下で 650°C まで加熱することにより表面の自然酸化膜を除去し、その上に MBE 法によって GaAs バッファ層を成長させることで、原子レベルで平坦な GaAs(111)B-(2x2)、GaAs(110)-(1x1)および GaAs(001)-c(4x4) β 清浄表面を作製した。MoSe₂



図⑦-A1: 複合型表面・界面評価装置

成長に先立ち、(111)B および(001)表面に Se 分子線を照射することによって Se 終端表面を作製した。MoSe₂ 薄膜の MBE 成長は、基板温度 200°C、300°C、400°Cで行い、成長後に Se 分子照射下において 600°Cでアニールを行った。Mo の分子線強度は 1×10^{-10} Torr、Se 分子線強度は 1×10^{-9} Torr に固定し、成長速度は約 0.01ML/s とした。成長過程の評価には、反射高速電子回折(reflection high-energy electron diffraction: RHEED)、低速電子回折(low-energy electron diffraction: LEED)、STM、XPS を用いた。



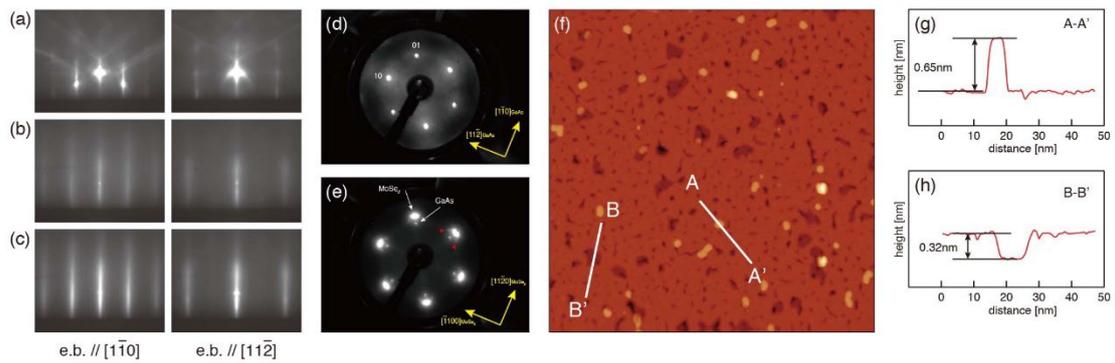
図⑦-A2: MoSe₂、GaAs(111)B、GaAs(110)、および GaAs(001)面の模式図

MoSe₂/GaAs(111)B

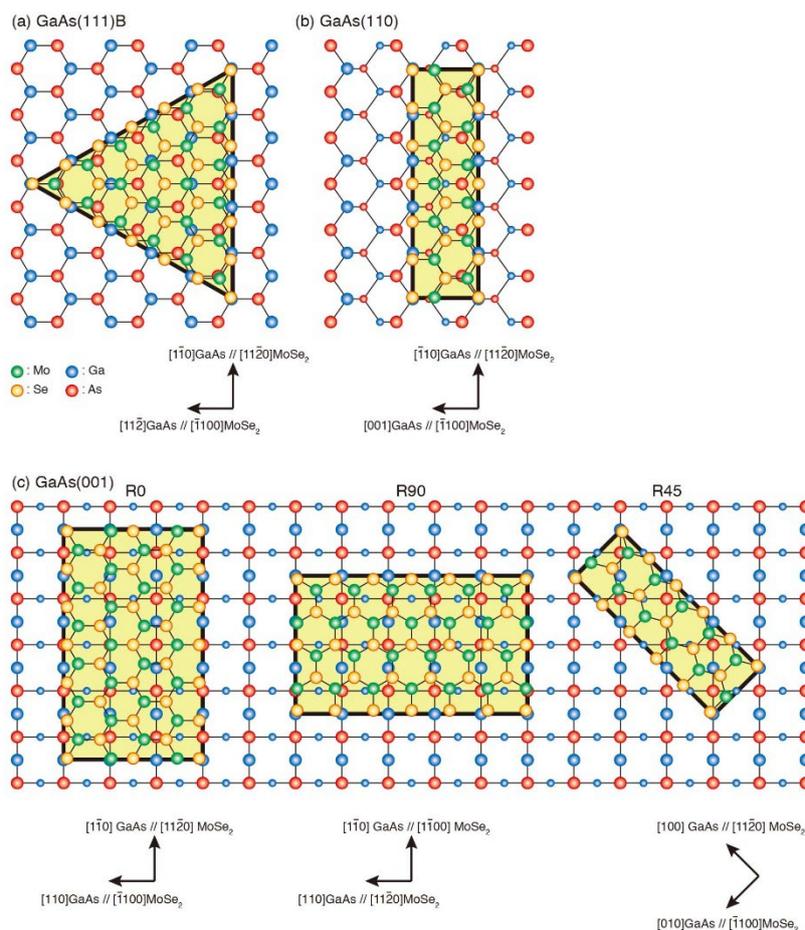
図⑦-A3(a)～⑦-A3(c)に、基板温度 300°Cで成長中の MoSe₂ 薄膜の RHEED パターンを示す。100 分間の MoSe₂ の成長後（膜厚に換算すると約 1 ML）には基板の反射が消滅して、弱い MoSe₂ の反射のみが観測される(図⑦-A3(b))。成長後に Se 分子線を照射しながら約 600°Cでアニールすると、MoSe₂ の反射がより明瞭になる(図⑦-A3(c))。MoSe₂ 成長前後の RHEED パターン (図⑦-A3(a)と⑦-A3(c)) を比較すると、[1-10]、[11-2]方向共にストリークの間隔が GaAs(111)B の約 1.2 倍となっていることから、MoSe₂ 薄膜が、(0001)MoSe₂ // (-1-1-1)GaAs, [11-20]MoSe₂ // [1-10]GaAs という方位関係でエピタキシャル成長したことが判る。

図⑦-A3(e)は MoSe₂/GaAs(111)B の LEED パターンを示す。パターン中には MoSe₂ と GaAs の回折スポットが観測され、両者の方位が揃っていることが判る。また、MoSe₂ からの回折スポットは明瞭な六回対称性を示している。単層 MoSe₂(0001)は三回対称であることから、MoSe₂ 膜が反転ドメインを含むことが判る。

MoSe₂ と GaAs(111)B のエピタキシャル方位関係を図⑦-A4(a)に示す。GaAs(111)B と MoSe₂ の面内格子定数は、それぞれ、0.3998nm と 0.3289nm であることから、両者の格子不整合は-17.7%である。一方、図に示したように、GaAs の格子定数の 5 倍が MoSe₂ の格子定数の 6 倍の値と非常に近く、実効的な格子不整合は-1.3%まで小さくなると考えることができる。



図⑦-A3: (a) Se 終端 GaAs(111)B-(1x1)表面、(b) GaAs(111)B 上に成長した MoSe₂ 単層膜、(c) アニール後の MoSe₂ 単層膜の RHEED パターン。(d) Se 終端 GaAs(111)B-(1x1)表面および(e) MoSe₂/GaAs(111)B の LEED パターン。(f) MoSe₂ 単層膜(アニール後)の STM 像(200 nm x 200 nm)と像中のラインプロファイル(g と h)。

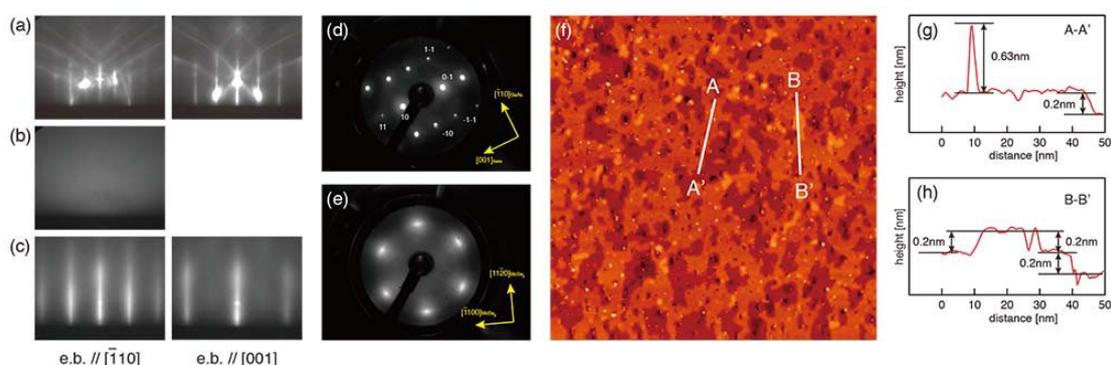


図⑦-A4: MoSe₂ と GaAs(111)B (a)、GaAs(110) (b)および GaAs(001) (c)のエピタキシャル方位関係。

MoSe₂/GaAs(110)

さらに格子不整合を小さくすることで MoSe₂ 膜の結晶性の向上が可能かどうか検討するために、GaAs(110)基板上での MoSe₂ 成長を試みた。GaAs(110)の面内格子定数は[1-10]方向には 0.3998nm、[001]方向には 0.5654nm であり(図⑦-A2(c))、後者の値は MoSe₂ の[-1100]方向の周期性(0.5697 nm)ときわめて近い(図⑦-A2(a))。したがって、図⑦-A3(b)に示すように、MoSe₂[-1100]が GaAs[001]と平行になるような配向を仮定すると、その格子定数は 0.76%と非常に小さくなる(直交する GaAs [-110]方向には、(111)B 上と同じく-1.3%)。

基板温度 200°Cで成長した MoSe₂ 薄膜の RHEED パターンを図⑦-A5(a)-(c)に示す。(111)B 上の場合と異なり、MoSe₂ の成長直後には MoSe₂ の反射は観測されず(図⑦-A5(b))、アニールによって MoSe₂ の反射が出現する(図⑦-A5(c))。RHEED のストリーク間隔から、予想したように、(0001)MoSe₂ // (110)GaAs, [11-20]MoSe₂ // [-110]GaAs ([-1100]MoSe₂ // [001]GaAs) という方位関係で MoSe₂ がエピタキシャル成長したことが判る。成長後の LEED パターン(図⑦-A5(e))は、(111)B 上の場合と同様に、六回対称性を示しており、反転ドメインが形成されたことが判る。一方、LEED の回折スポットは、(111)B 上の場合と比べてブロードであり、MoSe₂ の方位に揺らぎが存在することが示唆される。また、MoSe₂ 表面には 0.2nm 高さのステップが多数存在することが STM 観察から確認できる(図⑦-A5(f))。後に述べるように、成長前の GaAs(110)表面は原子レベルで平坦であることから、MoSe₂ 成長にともなって基板表面が荒れたことが判る。以上より、格子不整合の減少が必ずしも MoSe₂ の結晶性向上に寄与しないことが明らかとなった。



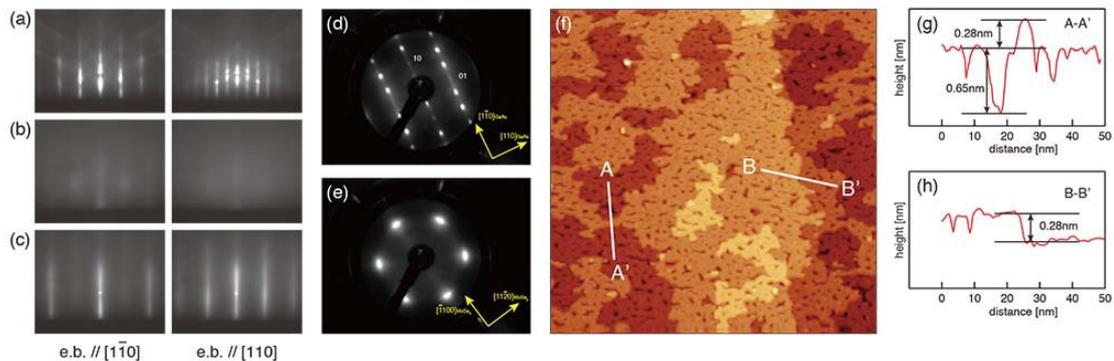
図⑦-A5: (a) Se 終端 GaAs(110)-(1x1)表面、(b) GaAs(110)上に成長した MoSe₂ 単層膜、(c) アニール後の MoSe₂ 単層膜の RHEED パターン。(d) Se 終端 GaAs(110)-(1x1)表面および(e) MoSe₂/GaAs(110)の LEED パターン。(f) MoSe₂ 単層膜(アニール後)の STM 像(200 nm x 200 nm)と像中のラインプロファイル(g と h)。

MoSe₂/GaAs(001)

すでに述べたように、MoSe₂/GaAs(110)系においては、[11-20]MoSe₂//[-110]GaAs および[-1100]MoSe₂// [100]GaAs の方位関係が存在する。後者の方が格子不整合は小さいものの、前者は MoSe₂/GaAs(111)B においても観測される関係であり、このどちらがエピタキシャル方位関係を決定づける重要な因子であるか自明ではない。そこで、これを明らかにするために、(001)方位の GaAs 基板上での成長実験を行うこととした。図⑦-A4(c)に示すように、MoSe₂/GaAs(001)においては、以下の三種類の方位関係が考えられる。

- (i) [11-20]MoSe₂// [1-10]GaAs (R0)
- (ii) [11-20]MoSe₂// [110]GaAs (R90)
- (iii) [11-20]MoSe₂// [100]GaAs (R45)

互いに 90°回転した関係にある R0 と R90 配向は、MoSe₂ の[11-20]方位が GaAs の [110](R90)あるいは[1-10] (R0)と平行であり、この方位における格子不整合は(111)B 面上と同様に-1.3%である。これと直交する方向においては、GaAs (0.3997 nm)と MoSe₂(0.5697 nm)の面内格子定数が約 2:3 の関係にあり、その格子不整合は-5%となる。一方、R45 配向においては、MoSe₂[1100]が GaAs[010]と、MoSe₂の[11-20]が GaAs[110]と平行になり、格子不整合は、それぞれ、-3.04%と 0.64%となることから、格子整合性は R0/R90 配向よりも良好となる。



図⑦-A6: (a) Se 終端 GaAs(001)-(2x1)表面、(b) GaAs(001)上に成長した MoSe₂ 単層膜、(c) アニール後の MoSe₂ 単層膜の RHEED パターン。(d) Se 終端 GaAs(001)-(2x1)表面および(e) MoSe₂/GaAs(001)の LEED パターン。(f) MoSe₂ 単層膜(アニール後)の STM 像(200 nm x 200 nm)と像中のラインプロファイル(g と h)。

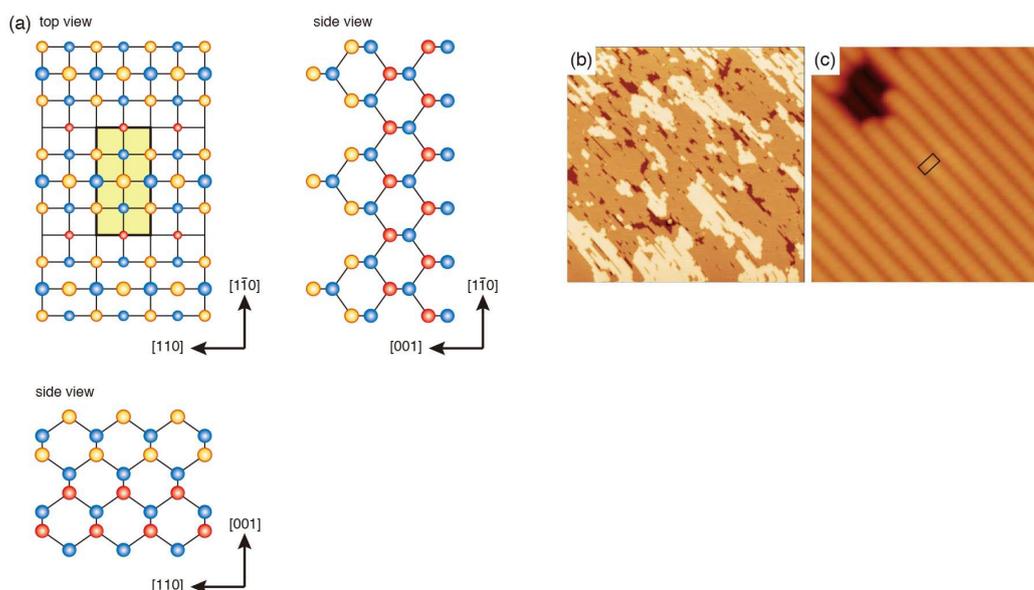
図⑦-A6(a)～⑦-A6(c)に、基板温度 300°Cで成長中の MoSe₂ 薄膜の RHEED パターンを示す。成長直後の MoSe₂ の反射は明瞭ではないが、アニールによってシャープになる。RHEED のストリークの間隔から、MoSe₂ 薄膜が、(0001)MoSe₂// (001)GaAs, [11-20]MoSe₂// [110]GaAs という方位関係 (R90 配向) でエピタキシャル成長したことが判

る。R90 配向と同じ格子不整合の R0 配向や、R90/R0 配向よりも格子整合性のよい R45 配向は観測されないことから、エピタキシャル配向におよぼす格子整合性の影響は大きくないと結論できる。

MoSe₂ の配向性を支配する因子

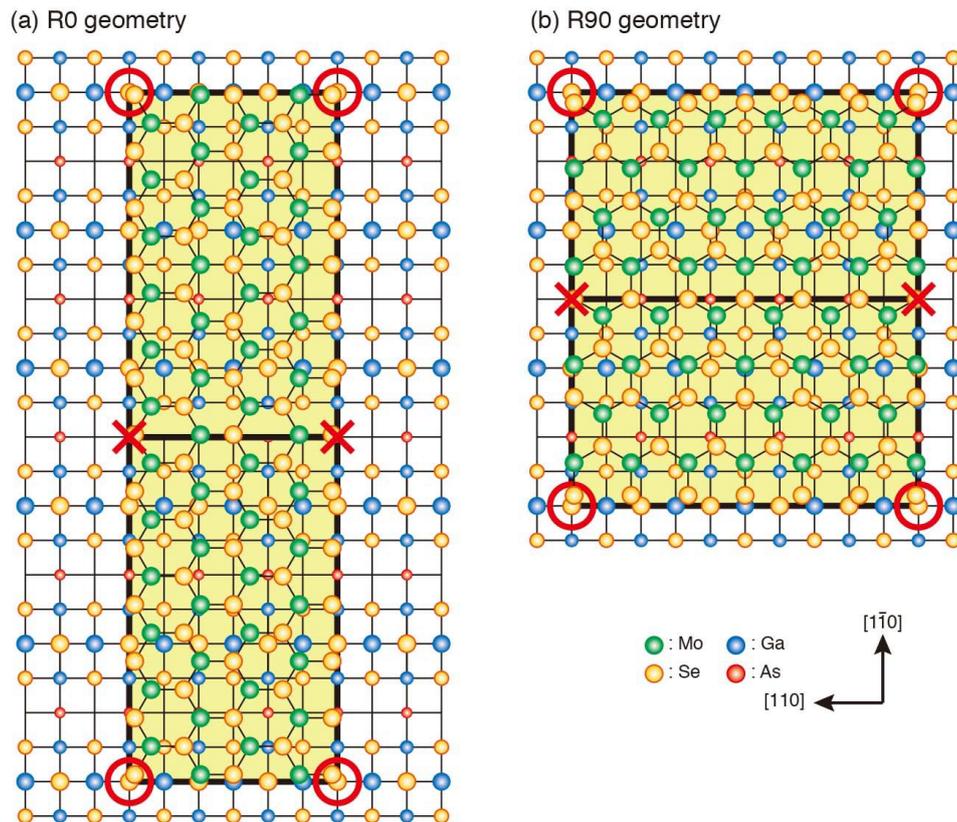
これまでに述べた三種類の基板面方位に共通して、[11-20]MoSe₂ が [110]GaAs あるいは [1-10]GaAs と平行となる方位が観測された。[11-20]や[110]方向は、それぞれ MoSe₂ と GaAs 結晶において、原子密度が最も高い結晶方位であり、[100]GaAs 方位の原子密度は [110]/[1-10]の 1/√2 に過ぎない。したがって、MoSe₂(0001)における最も原子密度の高い [11-20]方位が、GaAs 基板の最も原子密度の高い [110]/[1-10]方位と平行になることがエピタキシャル方位関係を決定づける重要因子であることが示唆される。

上記解釈に基づけば、MoSe₂/GaAs(001)において R0 配向が観測されなかった実験事実も、以下に述べるように合理的に説明することが可能となる。図⑦-A7 に示すように、Se 終端 GaAs(001)表面は(2x1)構造を有する。この表面は [110]方向に平行な原子列を持つ異方的な原子配列を有する[A8-A12]。この異方的な原子配列によって、[1-10]方向の表面原子密度は[110]方向の 50%となることから、[11-20]MoSe₂//[1-10]GaAs (R0)配向が出現しなかったと考えられる。一方、(001)-(2x1)表面上においては、MoSe₂ と GaAs の原子位置が一致する格子点の密度は、図⑦-A8 に示すように、R90 配向と R0 配向とで違いがない。このことから、界面での格子点の一致度もエピタキシャル方位関係を決定づける重要因子では無いことが示唆される。



図⑦-A7: (a) Se 終端 GaAs(001)-(2x1)構造モデル。(b) Se 終端 GaAs(001)-(2x1)表面の STM 像 (100 nm x 100 nm)。(c) 同(10 nm x 10 nm)

MoSe₂のエピタキシャル成長におよぼす基板表面構造の影響をさらに評価するために、Se処理を行わずに、(001)-c(4x4) β 表面上に直接MoSe₂を成長させた。図⑦-A8(c)に示すように、MoSe₂薄膜はR90配向で成長し、その表面モフォロジーはSe終端(2x1)表面上と大きな違いはない(図⑦-A8(c))。しかしながら、MoSe₂のLEEDスポットは円弧状になっており、配向性に揺らぎが存在することが分かる。以上より、(2x1)表面構造の存在が、MoSe₂薄膜の配向性向上に重要な役割を果たしていることが判る



図⑦-A8: Se終端GaAs(001)-(2x1)表面上におけるMoSe₂/GaAs界面における原子位置関係。MoSe₂とGaAsの原子位置が一致するサイトを○で示す。R0とR90配向でサイト密度は同じである。

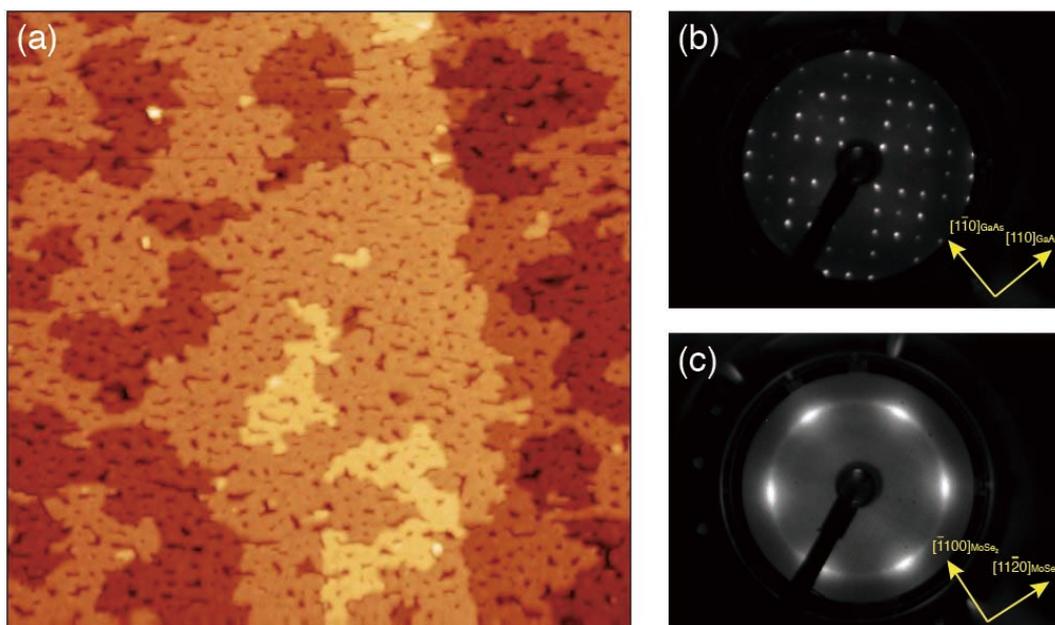
MoSe₂薄膜の表面モフォロジー

図⑦-A3(f)、⑦-A5(f)、⑦-A6(f)を比較すると、(111)B上に比べ、(110)や(001)上に成長したMoSe₂薄膜の表面が荒れていることが判る。その原因を明らかにするために、各表面上でのMoSe₂薄膜成長過程の詳細をSTMによって評価した。(111)B上では、成長初期から比較的大きなMoSe₂二次元島が形成されていることが判る(図⑦-A10(a))。一

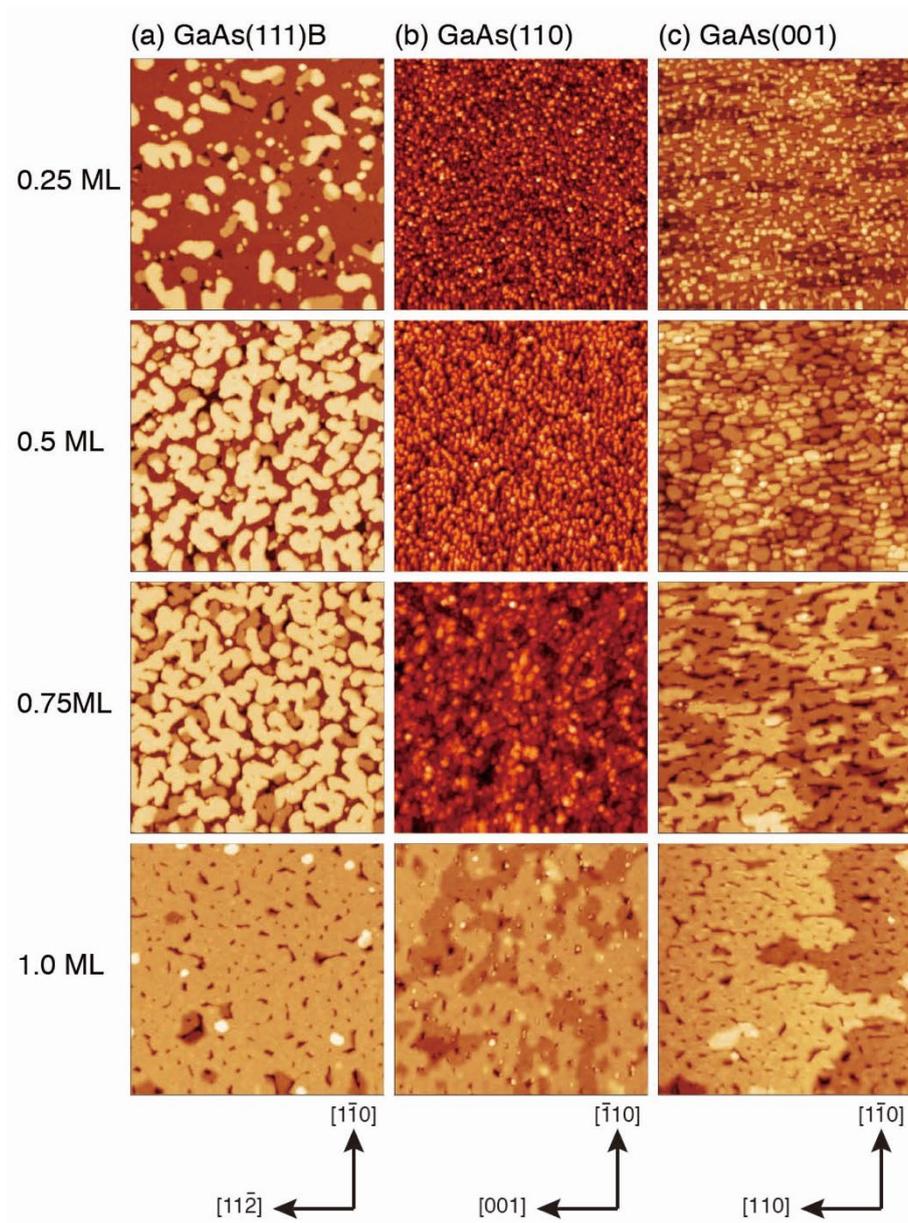
方、(110)上では、非常に小さな MoSe_2 島の形成が確認できる。図⑦-A11(a)に示すように、 MoSe_2 成長前の $\text{GaAs}(110)$ 表面は原子レベルで平坦であるが、その上に Se 分子線を照射すると、 Se 分子/原子が吸着する(図⑦-A11(b))。したがって、これらの吸着物が核となることで、高密度での MoSe_2 島の形成が起こったものと考えられる。

$\text{MoSe}_2/\text{GaAs}(110)$ では、0.5ML までは成長表面は比較的平坦であるが、0.75ML を超えるとステップの形成が確認できる(図⑦-A10(b))。 $\text{GaAs}(110)$ 表面上に Se 分子のみを 100 分間吸着させた試料をアニールした場合にも表面ステップが確認されており、これが図⑦-A10(b)に見られた MoSe_2 表面の荒れの原因であると考えられる。

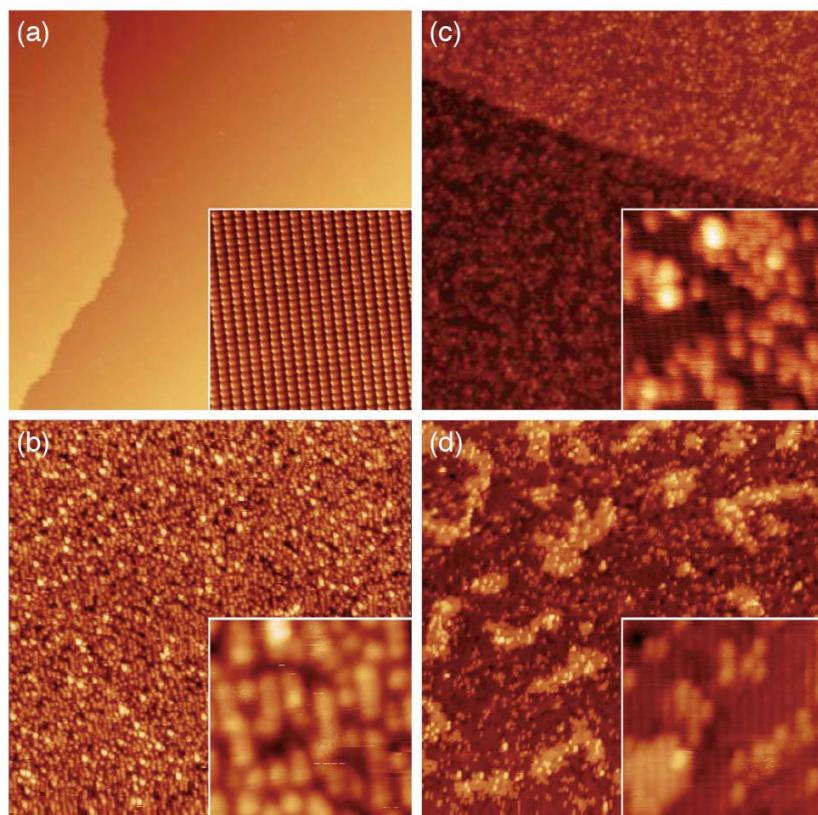
図⑦-A7(b)に示すように、 Se 終端 $\text{GaAs}(001)-(2\times 1)$ 表面には、多くの表面欠陥が存在することから、これらが核形成サイトとなって MoSe_2 島の形成密度が高くなったと考えられる。また、 $\text{GaAs}(001)-(2\times 1)-\text{Se}$ 表面はステップ密度の高い表面であり、その表面モフォロジーをそのまま受け継いで MoSe_2 薄膜が成長する様子が図⑦-A10(c)中に見取れる。さらに、成長初期の MoSe_2 島が $[110]$ 方向に伸びている様子が観測され、これも初期 (2×1) 表面の異方性を反映したものである。



図⑦-A9: (a) $\text{GaAs}(001)-c(4\times 4)\beta$ 表面上に直接成長した MoSe_2 薄膜の STM 像。(b) $\text{GaAs}(001)-c(4\times 4)\beta$ 表面の LEED パターン。(c) $\text{MoSe}_2/\text{GaAs}(001)$ の LEED パターン。



図⑦-A10: GaAs(111)B (a)、(110) (b)および(001) (c)上に成長した MoSe₂ 薄膜の STM 像。各ステップにおいて、成長後に 600°C でアニールを行った。



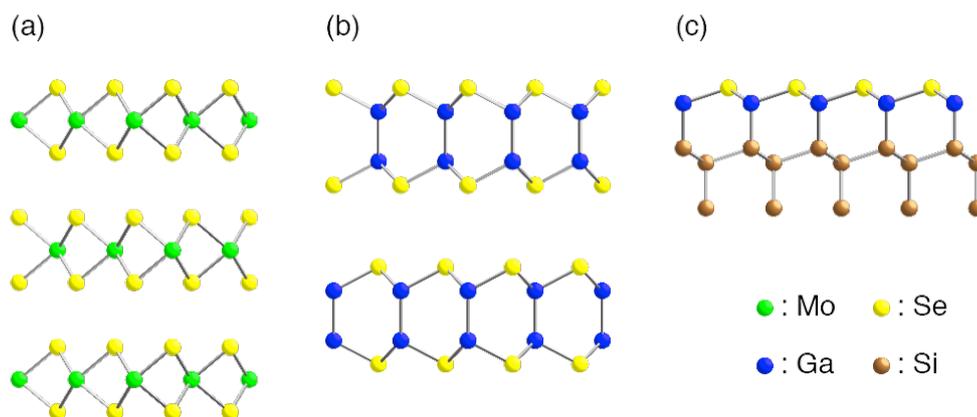
図⑦-A11: (a) GaAs(110)表面の STM 像。GaAs(110)表面に Se 分子線を 10 分間(b) および 100 分間(c)照射した表面の STM 像。(d) (c)表面を Se 分子線照射下において 600°Cでアニールした表面の STM 像。STM 像のサイズは 100 nm x 100 nm (拡大像は 10 nm x 10 nm)

3. 7. 1. 3 各種単結晶基板上における MoSe₂ 薄膜の MBE 成長

前項では、様々な面方位を持つ GaAs 基板上において MBE 法による MoSe₂ のヘテロエピタキシャル成長が可能なること、特に、(111)B 表面上で結晶性及び平坦性に優れた MoSe₂ 単層膜が形成できることを明らかにした。一方、GaAs 基板を用いることによる問題点もいくつか存在する。例えば、(1) MoSe₂ と GaAs との格子不整合がきわめて大きいため、後述するように MoSe₂ 成長膜中に欠陥が発生しやすい、(2) 前項で述べたように、MoO₃ 原料を使用した場合に基板が酸化される、(3) MoSe₂ 成長後のアニール時に GaAs 表面がやや荒れる (基板の熱的安定性が低い) [A13]、(4) optical quenching 効果によって光学測定が困難[A14]、などの問題点がある。これら諸問題を解決するために、より有望な基板材料の探索を試みた。本項では、Si(111)および ZnO(0001)基板上での MoSe₂ 成長を試みた結果を述べる。

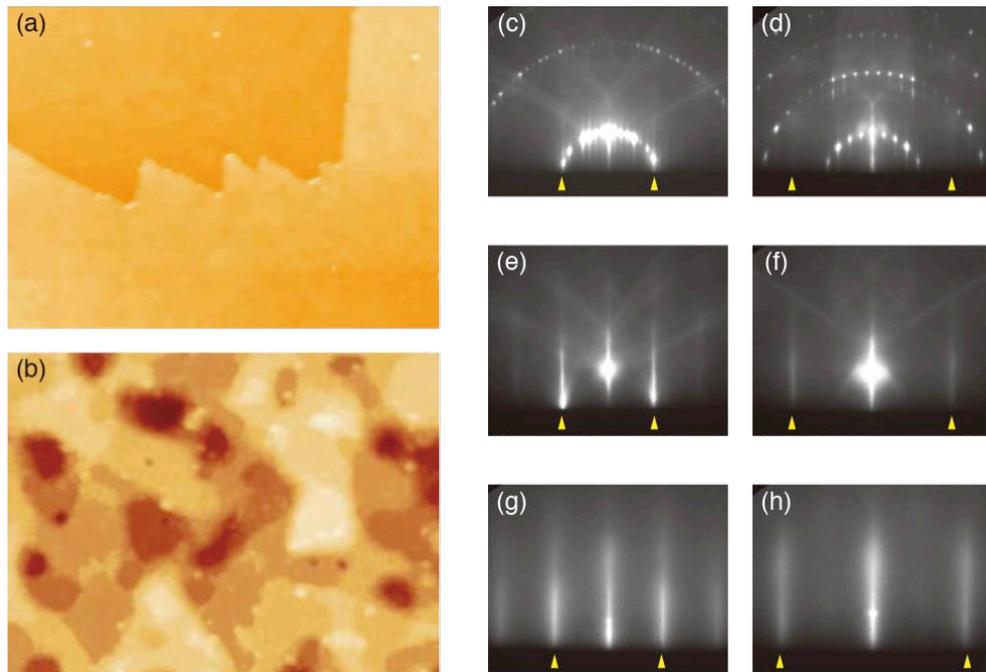
Si(111)上の MoSe₂成長

MoSe₂成長用の基板として Si を用いる場合、後に述べるように、Mo と Si が反応してモリブデンシリサイド(MoSi₂)が形成され、これが MoSe₂ 膜の成長を阻害すると考えられる。そこで、図⑦-A12 に示すように、MoSe₂(図⑦-A12(a))と同様な層状構造を持つ GaSe(図⑦-A12(b))に着目し、その二原子層で Si(111)表面を終端することによって(図⑦-A10(c))、Mo と Si の反応を抑制を試みた。



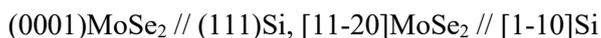
図⑦-A12: バルク MoSe₂、バルク GaSe および 1BL-GaSe で終端された Si(111) 表面の構造

Si(111)清浄表面は、Si(111)ウエハ(12.5mmx6.3mm)の裏側からヒーターを用いて 950°C まで加熱することによって作製した。図⑦-A13(c)および⑦-B13(d)に示すように明瞭な (7x7)再配列構造が RHEED によって確認でき、Si(111)清浄表面が得られたことが判る。この上に、Ga および Se を同時に蒸着すると (Se/Ga 比=10、基板温度 520°C)、図⑦-A13(e)および⑦-B13(f)に示すような(1x1)周期の RHEED パターンが得られる。バルク GaSe の面内格子定数(3.755Å)は Si (3.82Å)よりやや小さいが、RHEED パターン中のストリークの間隔は Si(111)のものと完全に一致しており、二原子層(1 bilayer=1 BL)の GaSe が擬形態成長したことが判る。こうして作製された 1BL-GaSe で終端された Si(111)表面(図⑦-A13(a))は、一原子層分の Ga を蒸着した後に Se 照射を行うことで作製された表面(図⑦-A13(b))と比べて平坦であることから、前者を MoSe₂ 成長用の基板として用いることとした。



図⑦-A13: 1BL-GaSe で終端された Si(111)表面の STM 像 ((a)および(b))。像サイズは 75nm x 100nm。Si(111)-(7x7)表面 ((c)および(d))、1BL-GaSe/Si(111)-(1x1)表面 ((e)および(f))、MoSe₂成長後 ((g)および(h)) の RHEED パターン。

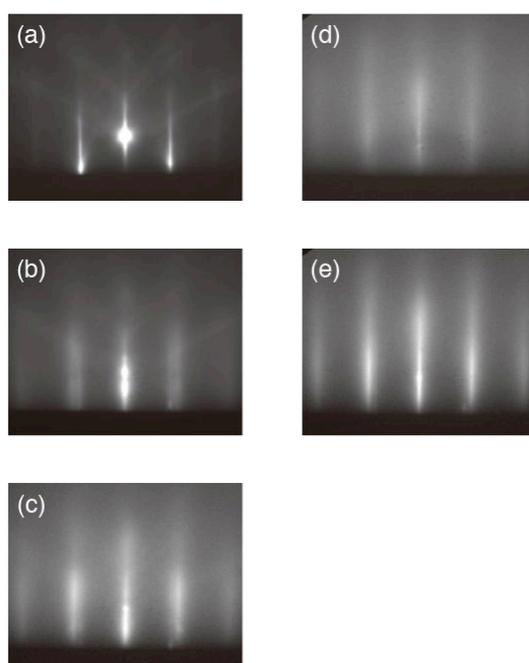
MoSe₂ 薄膜の MBE 成長は、基板温度 120°C、200°C、280°Cにおいて行った。Mo の分子線強度は 1×10^{-10} Torr に固定し、Se 分子線強度を $1 \times 10^{-9} \sim 4 \times 10^{-9}$ Torr の範囲で制御した。図⑦-A14(a)～⑦-A14(e)には、基板温度 200°C、Se 分子線 1×10^{-9} Torr の条件下で成長中の MoSe₂ 薄膜の RHEED パターンを示す。MoSe₂ の成長開始から 20 分程度経過すると MoSe₂ に相当するストリークが出現し(図⑦-A14(b))、100 分間の成長後(膜厚に換算すると約 1.25ML)には基板の反射が消滅して MoSe₂ の反射のみが観測される(図⑦-12(d))。成長後に Se 分子線を照射しながら約 420°C でアニールすると、MoSe₂ の反射がより明瞭になる。MoSe₂ 成長前後の RHEED パターン (図⑦-A13(e)～⑦-A13(h)) を比較すると、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 方向共にストリークの間隔が Si(111)基板の 1.16 倍となっていることから、MoSe₂ 薄膜が



という方位関係でエピタキシャル成長したことが判る。

図⑦-A15 に様々な条件下で成長させた MoSe₂ 薄膜表面の STM 像を示す。成長時間は 100 分で、MoSe₂ 膜厚は約 1.25ML である。MoSe₂ 薄膜の表面モフォロジーは Se/Mo 比が高いほど劣化する傾向が見て取れる。また、基板温度については、200°Cにおいて最も平坦性が向上し、それ以上でも以下でも表面ラフネス(R_q 値)が増加する。120°Cで

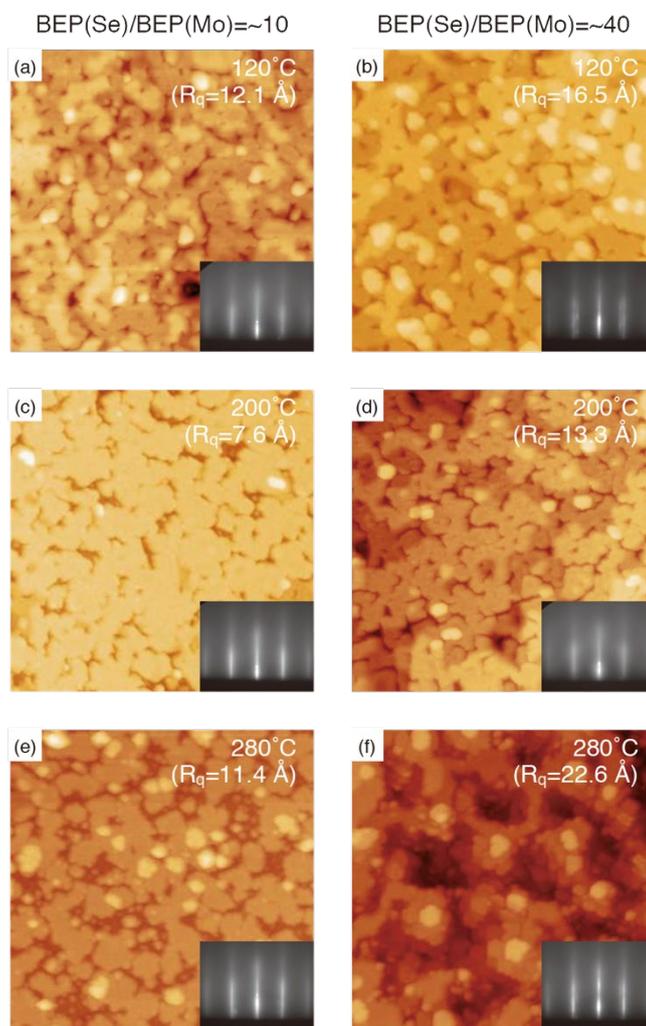
の平坦性の劣化は、Mo および Se の表面拡散が温度低下によって抑制されたためと考えられる。一方、基板温度および Se 分子線強度を高くした場合の表面モフォロジーの劣化は、界面での化学反応に起因する。例えば、基板温度 400°C、Se/Mo 比を 100 として成長した場合には、成長中に Ga₂Se₃ 層（島）からの反射が RHEED パターン中に観測されている。GaSe 層が Ga₂Se₃ 島へと変化すると、Si(111)表面が部分的に露出するため、そこで Mo と Si の化学反応が起こりやすくなり、これが MoSe₂ の膜質および表面モフォロジーの劣化を引き起こすと考えられる。



図⑦-A14: 1BL-GaSe/Si(111)上での MoSe₂ 成長中の RHEED パターン。成長時間は、(a) 0 分、(b) 25 分、(c) 50 分、(d) 100 分。(e)は 420°Cでのアニール後のパターン。

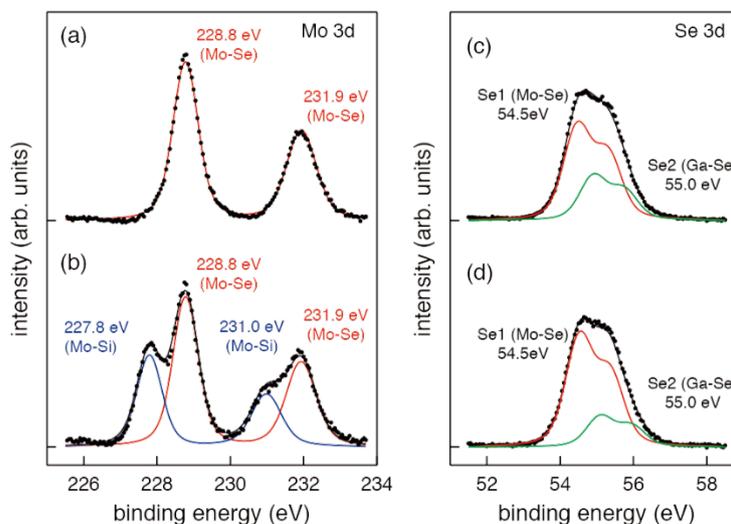
280°C以下の成長では、Ga₂Se₃ 相の形成は RHEED で確認できなかったが、以下に述べるように、Ga₂Se₃ 形成の可能性は高い。基板温度 200°C、Se/Mo 比=10 および 40 で成長させた MoSe₂ 薄膜から測定された Mo 3d 光電子スペクトルを図⑦-A16 に示す。Se/Mo 比=10 で成長させた試料のスペクトル(図⑦-A16(a))には Mo 3d 5/2 および 3d 3/2 ピークが 228.8eV と 230.3eV に見られる。これらのピーク位置はバルク 2H-MoSe₂[A15]および MoSe₂ 単原子層[A13,A14]の測定値に概ね一致する。一方、Se/Mo=40 で成長させた試料のスペクトルには、約 1eV 低エネルギー側に別の成分が出現した(図⑦-A16(b))。そのピーク位置は MoSi₂ の値[A16]にきわめて近い。Si(111)上に Mo を蒸着すると、基板温度 100°C以下であってもアモルファス MoSi₂ が形成することが知られている[A17]。したがって、Se/Mo 比=40 で成長させた試料では、GaSe 層から Ga₂Se₃ 島への構造変化

が局所的に起こり、それによって局所的に Si 表面が露出した領域で Mo と Si の反応が起こったと考えられる。なお、 MoSi_2 相は、 Se/Mo 比=40 で成長させたサンプルでは、120-280°Cの全ての温度領域で出現したが、 Se/Mo 比=10 の場合には、基板温度 280°Cの場合にのみ観測された。



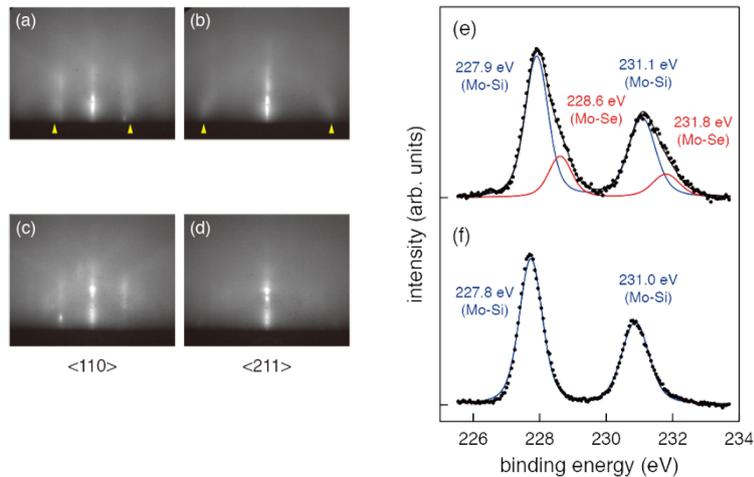
図⑦-A15: 1BL-GaSe/Si(111)上に成長した MoSe_2 薄膜の STM 像および対応する RHEED パターン。膜厚は約 1.25ML。Se/Mo 分子線強度比=10、基板温度 200°Cのときに最も平坦な MoSe_2 薄膜が成長した。像サイズは 100nm x 100nm。

図⑦-A16(c)および⑦-A16(d)は、それぞれ、Se/Mo 比=10 および 40 で成長させた MoSe_2 薄膜から測定された Se 3d 光電子スペクトルを示す。どちらのスペクトルともに、Se1 と Se2 の二成分にピーク分離できる。前者のピーク位置は 2H- MoSe_2 [A15]および MoSe_2 単原子層[A13]の値に近いことから、Mo-Se 結合に由来する成分であるといえる。一方、Se2 のピーク位置は GaSe 終端 Si(111)表面からの測定値(55.1 eV)にきわめて近く、これが Se-Ga 結合に由来する成分であることが判る。



図⑦-A16: 1BL-GaSe/Si(111)上に Se/Mo 比=10 ((a)と(c)) および 40 ((b)と(d)) で成長した MoSe_2 薄膜から測定した Mo 3d および Se 3d 光電子スペクトル。

これまで述べてきたように、1BL-GaSe で終端した Si(111)表面では、Mo と Si の化学反応が抑制され、 MoSe_2 薄膜のエピタキシャル成長が実現できる。1BL-GaSe/Si(111)表面構造(図⑦-A12(c))には不飽和なダングリングボンドが存在しないため、表面が安定化され[A18]、それが Mo-Si 反応の抑制に効果的であると考えられる。同様の安定化メカニズムは、Si(111)表面を 1ML の As で終端した場合にも報告されている[A19]。そこで、比較のため、As 終端 Si(111)表面および Si(111)-(7x7)表面上での MoSe_2 成長を試みた。Si(111)-As 表面上に成長させた試料の RHEED パターン中には MoSe_2 からのブロードかつ弱い反射が見られる (図⑦-A17(a)および⑦-B17(b))。この試料から測定した Mo 3d スペクトルには、図⑦-A15(c)に示すように、Mo-Se 結合に由来する成分と、その 3 倍ほどの Mo-Si 結合由来の成分が観測でき、 MoSe_2 だけでなく MoSi_2 が形成されたことが判る。一方、Si(111)-(7x7)表面上に成長した試料からは Mo-Se 成分は検出されず、RHEED においても MoSe_2 形成の痕跡は見られなかった。以上より、As 終端の場合、GaSe 終端と比べると、Mo-Si 反応抑制の効果は小さいと結論できる。

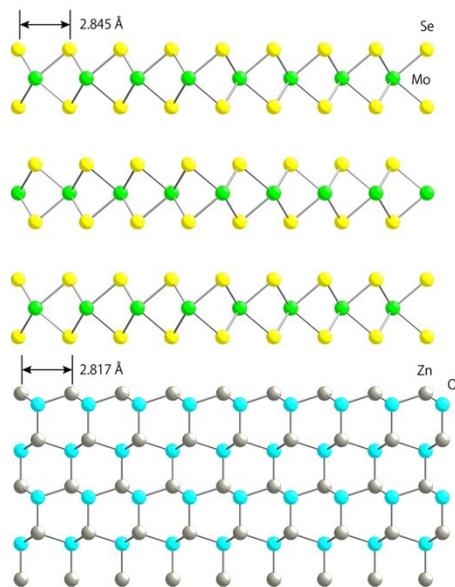


図⑦-A17: 1BL-GaSe/Si(111)上に Se/Mo 比=10 ((a)と(c)) および 40 ((b)と(d)) で成長した MoSe₂ 薄膜から測定した Mo 3d および Se 3d 光電子スペクトル。

ZnO(0001)上の MoSe₂ 成長

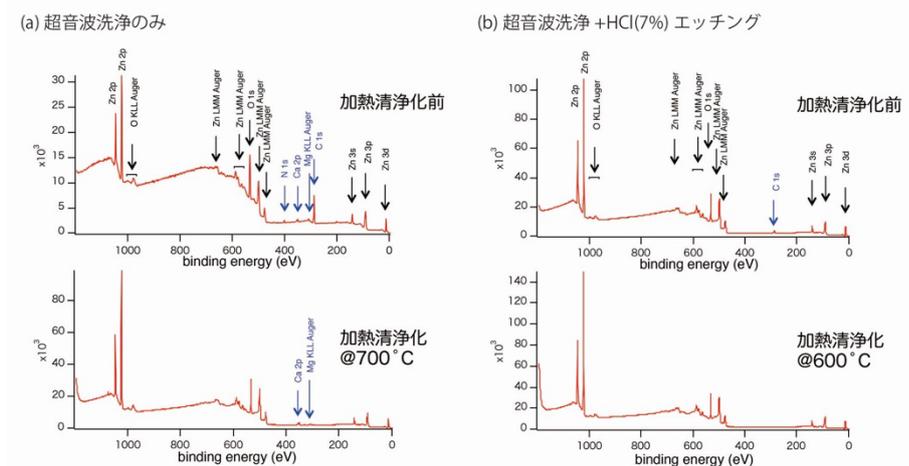
前項で述べたように、MoSe₂ の vdW エピタキシーにおいては、結晶構造の違いや格子不整合の大小にかかわらず、エピタキシャル成長が観測されることが多い。一方、MoSe₂ や WSe₂ の MBE 成長は、通常、二次元核の形成と合体で進行するため、その過程でアンチフェイズドメイン境界が形成されやすくなる。例えば、MoSe₂ と GaAs(111)B の組み合わせの場合、MoSe₂ と GaAs(111)B の面内格子定数は、それぞれ $d(\text{MoSe}_2)=3.289 \text{ \AA}$ と $d(\text{GaAs})=3.998 \text{ \AA}$ であり、 $d(\text{MoSe}_2) \times 6$ と $d(\text{GaAs}) \times 5$ の長周期どうしがほぼ格子整合する (格子不整合=-1.3%)。しかしながら、隣り合う MoSe₂ 二次元島間で位相が揃う特殊な場合を除き、両者の接合部分が欠陥となるため、膜の結晶性が低下する。

アンチフェイズドメイン境界の形成を避けるための一つの方法は核形成密度を極端に小さくすることであるが、そのためには成長温度と Se 分子線強度を CVD 成長なみに高くする必要があり、そうした条件を MBE で実現するのは容易ではない。もう一つの方法として、できるだけ MoSe₂ との格子整合性が良好な結晶を基板として選択することを提案する。我々は ZnO(0001)面の面内格子定数(3.253 Å)が MoSe₂ ときわめて近いこと(格子不整合=1.1%)に着目し、ZnO(0001)基板を用いた MoSe₂ のエピタキシャル成長の可否を検討することとした (図⑦-A18)。

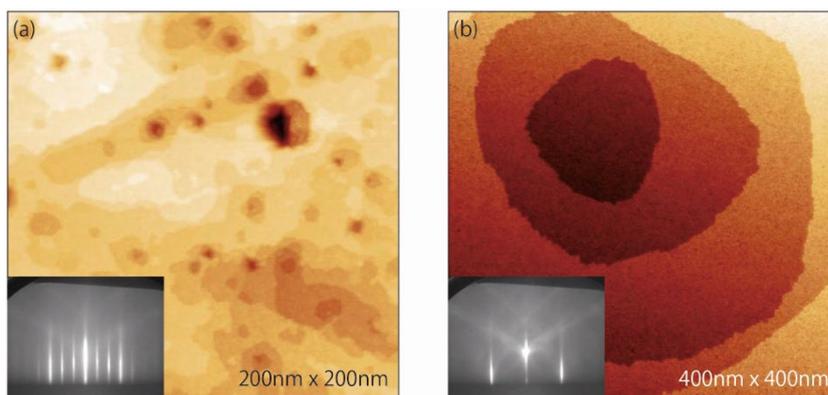


図⑦-A18: MoSe₂/ZnO(0001)ヘテロエピタキシーの模式図

ZnO(0001)基板をアセトンで超音波洗浄した後、超高真空中で 600°Cまで加熱することにより清浄表面の作製を試みたところ、Cは除去できたものの、ごく微量の Mg および Ca が XPS により検出された (図⑦-A19(a))。そこで、超音波洗浄の後に 7%-HCl 溶液でエッチングを行った後に加熱清浄化を行ったところ、ほぼ不純物の存在しない清浄な表面が得られた (図⑦-A19(b))。また、加熱清浄化後の ZnO(0001)表面を STM で観察したところ、エッチング無しの場合には小さな穴が多数観察された (図⑦-A20 (a)) のに対し、エッチングを行ったサンプルでは比較的広い平坦なテラスを持つ表面が観測された (図⑦-A20(b))。

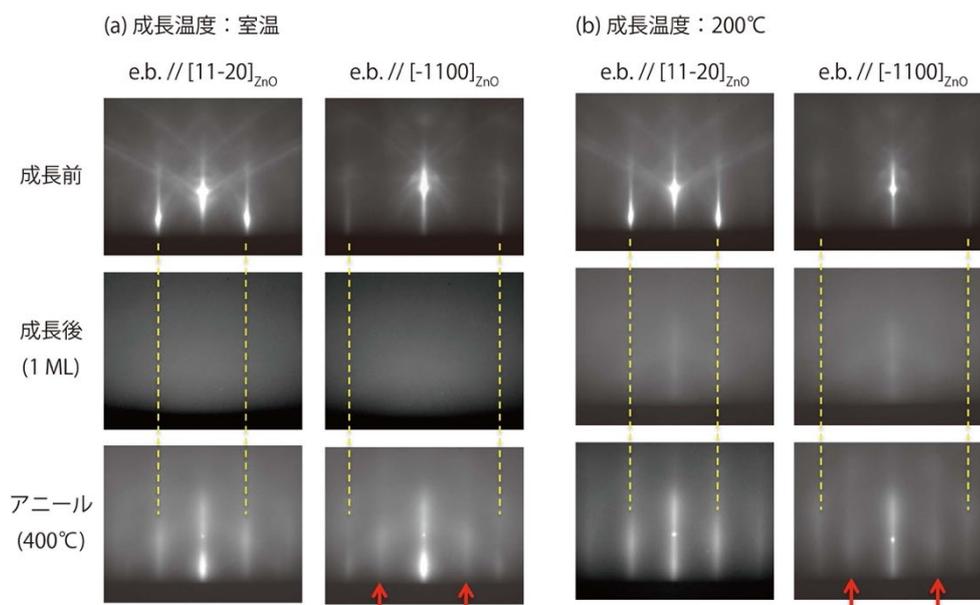


図⑦-A19: 加熱清浄化前後の ZnO(0001)表面の XPS スペクトル。(a) アセトン超音波洗浄。(b) アセトン超音波洗浄+7%-HCl 溶液によるエッチング。



図⑦-A20: 加熱清浄化前後の ZnO(0001)表面の STM 像。(a) アセトン超音波洗浄。(b) アセトン超音波洗浄+7%-HCl 溶液によるエッチング。(a)の RHEED パターンには不純物由来と思われる(3x3)超構造が明瞭に観測される。

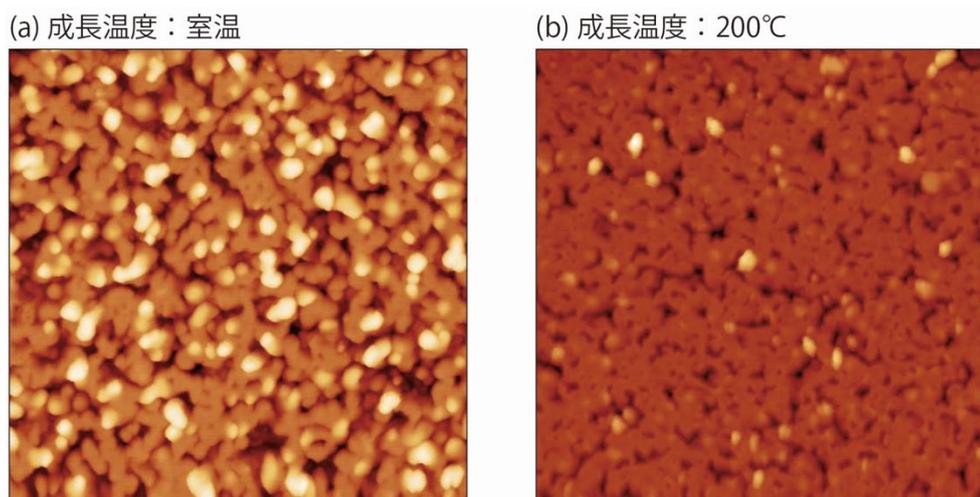
ZnO(0001)基板上での MoSe₂ の成長は室温および 200°Cで行った。Mo および Se の分子線強度は 1×10^{-10} Torr および 1×10^{-7} Torr とした。RHEED 観察(図⑦-A21)から明らかのように、どちらの温度においても、成長後に基板の反射が消滅し、また、成長膜からの反射も確認できないことから、MoSe₂ がアモルファス状に成長していることが示唆される。Se 分子線照射下で 400°Cまでアニールすると、MoSe₂ に由来すると思われるストリーク状の反射が出現する。[-1100]方位のストリーク間隔は[11-20]方位の $\sqrt{3}$ 倍であることから、図⑦-A18 に示す方位関係で MoSe₂ がエピタキシャル成長していることが判る。一方、図中矢印で示す反射は本来[11-20]方位 (および 120°回転させた方位) からのみ観



図⑦-A21: ZnO(0001)基板上における MoSe₂ 成長中の RHEED パターン

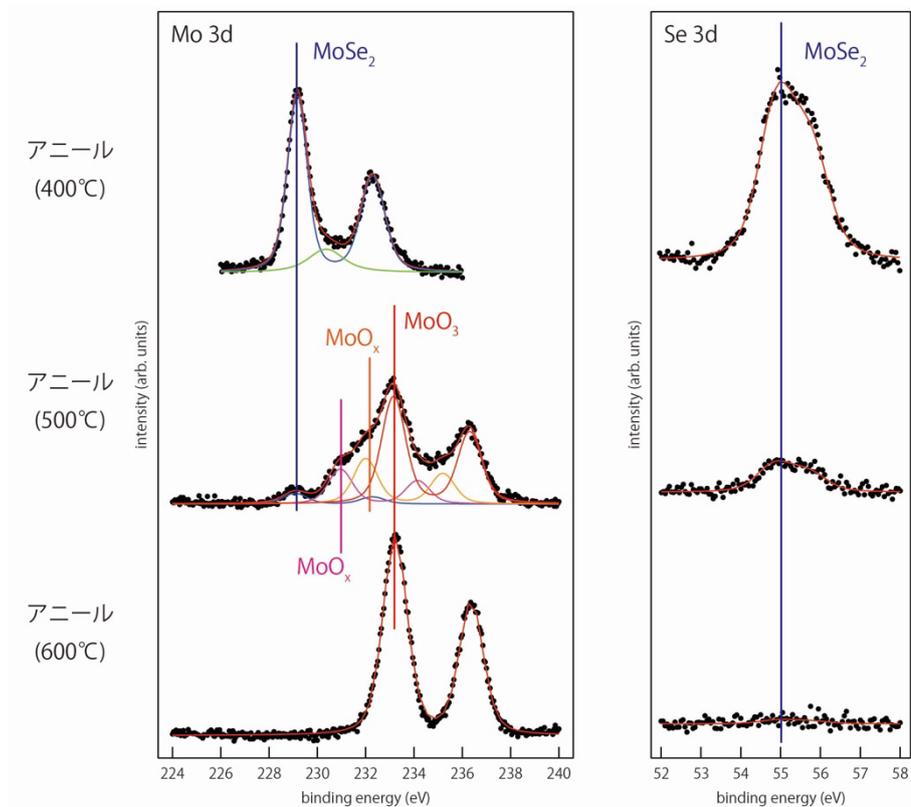
察されるはずであるが、 $[-1100]$ 方位および他の方位からも観測できる。このことは、エピタキシャル MoSe_2 膜と同時に二次元多結晶状の領域が存在することを意味する。

アニール後の STM 像を図⑦-A22 に示す。200°C で成長させた MoSe_2 薄膜(b)の方が室温成長(a)に比べて平坦であることが判る。また、図⑦-A21 において、200°C 成長の方がシャープな RHEED パターンが観測されており、200°C 成長の方が結晶性、平坦性において優れていると結論できる。



図⑦-A22: $\text{ZnO}(0001)$ 基板上に室温(a)と 200°C(b)で成長した MoSe_2 単層膜の STM 像。像サイズは 200nm x 200nm

400°Cでのアニール後の $\text{Mo } 3d$ および $\text{Se } 3d$ XPS スペクトルを図⑦-A23(a)に示す。 $\text{Mo } 3d_{5/2}/3d_{3/2}$ ピークは 229.0eV/232.2 eV に、 $\text{Se } 3d$ ピークは 55 eV に位置しており、 MoSe_2 が形成されていることが判る。しかしながら、 GaAs 上に成長させた MoSe_2 と同様に、さらに高い温度でアニールすると状況は一変する。図⑦-A23(b)に示すように、500°Cでのアニール後には、 $\text{Mo } 3d$ スペクトル中の MoSe_2 成分(青線)および $\text{Se } 3d$ ピーク強度は激減する。代わりに MoO_3 および MoO_x 由来の成分が出現することから、 MoSe_2 と ZnO との反応が促進され、 Mo 酸化物が形成されたことが判る。さらに高温の 600°C でアニールすると、 $\text{Mo } 3d$ スペクトル中からは MoSe_2 成分だけでなく MoO_x 成分もほぼ消滅し、 MoO_3 成分のみとなる。また、 Se 照射下でのアニールであるにも関わらず、 Se は完全に表面から脱離する。したがって、 $\text{ZnO}(0001)$ 基板上において MoSe_2 はエピタキシャル成長するものの、結晶性や平坦性の点で GaAs 基板上に成長した MoSe_2 膜に劣り、良好な格子整合性という利点を発揮するには至らなかった。



図⑦-A23: ZnO(0001)基板上に成長した MoSe₂ 単層膜から測定した XPS スペクトル

3. 7. 1. 4 MoSe₂ 薄膜の MBE 成長における分子種の影響

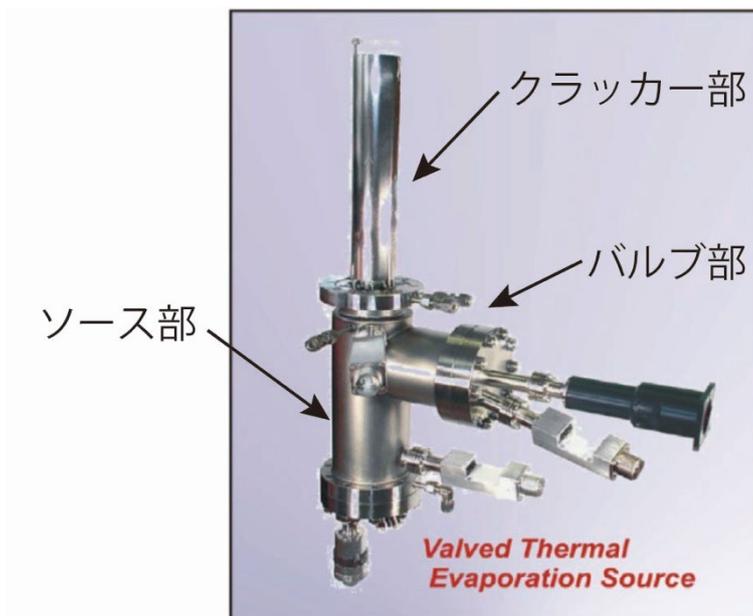
前項までに MoSe₂ の MBE 成長における基板の影響を検討した。本項では、MoSe₂ の MBE 成長における原料分子種の影響を評価し、vdWE における重要な因子を抽出することで、結晶性の良好な TMDC ヘテロエピタキシャル薄膜を得るための本質的な条件を探る。

Se 分子種の影響

MBE 成長過程においては、使用する分子の種類に依存して成長過程が変化することが報告されている。GaAs 成長時に用いる As 分子はその典型例であり、As₂ 分子と As₄ 分子とで付着率や Ga との反応性が大きく異なるため、成長モードや表面構造が大きく影響を受けることが判っている[A20,A21]。Se 分子については As 分子に比べて研究例が少ないものの、ZnSe(111)A 薄膜の MBE 成長時に Se 分子をクラッキングすることにより、通常の閃亜鉛鉱型構造ではなく、ウルツ鉱型構造を持つ ZnSe 薄膜が形成されやすくなるとの報告がある[A22]。

MoSe₂ 成長におよぼす Se 分子種の影響を評価するために、2019 年度に導入したバル

ブクラッカーセルを用いた(図⑦-A24)。通常のクヌーセンセルにおいては、分子線強度は原料部分の温度によって制御するため、MBE 成長に適した分子線強度を得るための原料温度は数 10~100°C以下程度である。一方、原料温度に依存して、Se 分子の分子種は変化し、100°Cでは Se₁ や Se₂ 分子に加えて、Se₃~Se₅ といった分子種も存在する[A23]。Se₃~Se₅ 分子の分圧はクラッキング温度の増加と共に減少し、600°Cでは 100°Cの場合の一桁から二桁低い値となる[A23]。バルブクラッカーセルにおいては、ソース部、バルブ部およびクラッカー部の温度を独立に制御でき、さらに、バルブの開閉度によっても分子線強度の制御が可能である。したがって、バルブの開閉度とクラッキング温度を適切に調整することで、分子線強度を一定の値に維持した状態で、Se 分子種の比率のみを変化させることができる。



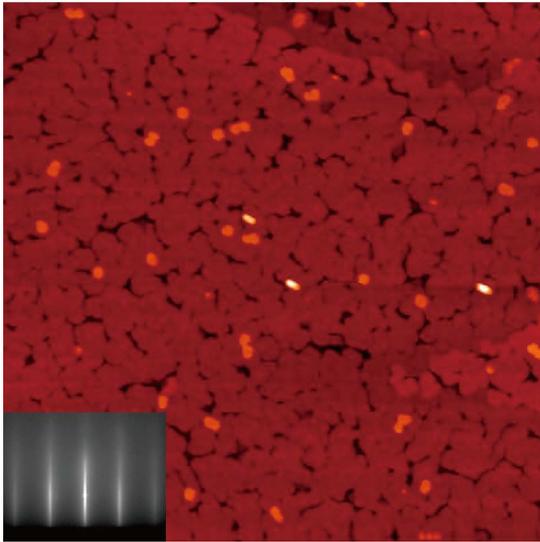
図⑦-A24: Se 用バルブクラッカーセル外観

図⑦-A25(a)および⑦-A25(b)には、300°Cおよび 650°Cでクラッキングした Se 分子線を用いて、GaAs(111)B 表面上に成長させた MoSe₂ 単原子層の STM 像を示す。どちらの場合にも一層目がほぼ完成しており、局所的に二層目が核形成している様子が見て取れる。表面のモフォロジーに大きな差はなく、MoSe₂ の MBE 成長におよぼす Se 分子種の影響は大きくないと結論できる。一方、原料部分の温度を変化させることなく、バルブの開閉度によって分子線強度を制御できるため、効率よく MoSe₂ 成長実験を行うことができるという点で、そのメリットは非常に大きい。

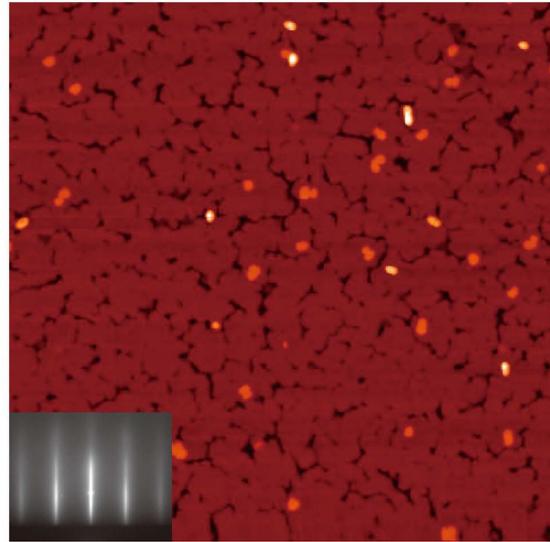
Mo 分子種の影響

通常、MoSe₂ の MBE 成長を行う場合には、Mo 分子線の発生には電子ビーム蒸着装

(a) クラッキング温度 =300°C



(b) クラッキング温度 =650°C



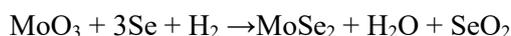
図⑦-A25: バルブクラッカーセルで発生させた Se 分子線を用いて GaAs(111)B 基板上に成長させた MoSe₂ 単原子層の STM 像。像サイズは 200nm x 200nm。

置を用いる。これは、Mo 分子線の発生には Mo 原料を高温(1700°C以上)まで加熱する必要であり、通常のクヌーセンセルでは Mo 分子線を発生させることがきわめて困難なためである。一方、CVD(Chemical vapor deposition)成長においては、酸化モリブデン(MoO₃)を用いて MoSe₂ 成長を行うことが多い。MoO₃の蒸気圧は金属 Mo と比較して桁違いに大きいため、500-700°C程度の温度で十分な分子線強度が得られる。このことは、通常のクヌーセンセルを用いて MoO₃ 分子線を発生できることを意味しており、実際、MoO₃ 分子線を用いた MoO₃ 薄膜の MBE 成長が報告されている[A24]。クヌーセンセルは電子ビーム蒸着源に比べて分子線強度の制御性や安定性に秀でていることから、MoO₃ 分子線原料を用いた MoSe₂ の MBE 成長の可否を検討することは意義深い。

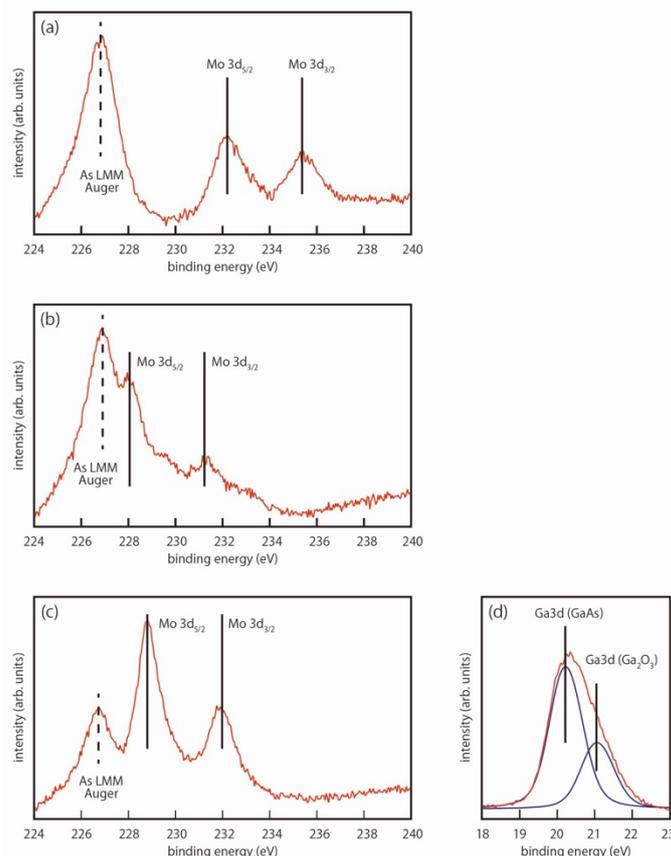
図⑦-A26(a)に GaAs(111)B 上に MoO₃ および Se 分子線を 30 分間照射した後に得られた XPS スペクトル(Mo 3d)を示す。MoO₃ および Se 分子線強度は、それぞれ、 3×10^{-9} Torr と 6×10^{-9} Torr で、基板温度は 300°Cとした。Mo 3d_{5/2} および 3d_{3/2} ピークの位置は 232.2 eV および 235.4 eV であり、これらの値は MoO₃ のピーク位置と概ね一致していることから、この条件下では MoO₃ が分解せずに残っており、MoSe₂ が形成されなかったことが判る。

MoO₃ と Se の蒸着後に Se 分子線を照射しながら 600°C でアニールを行った場合の Mo 3d スペクトルを図⑦-A26(b)に示す。Mo 3d_{5/2}/3d_{3/2} ピーク位置は 228.0 eV/231.2 eV であり、これは金属 Mo のピーク位置に一致することから、MoO₃ と Se が反応して Mo が還元されたことが判る。Mo と Se の反応を促進するために、成長時およびアニール時の Se 分子線強度を 1.6×10^{-7} Torr まで増加させた。RHEED 観察からは MoSe₂ の形成は確認

できなかったものの、図⑦-A26(c)に示すように、Mo 3d_{5/2}/3d_{3/2} ピークは 228.8 eV/232 eV に位置しており、MoSe₂ が形成されたことが示唆される。一方、図⑦-A26(d)に示す Ga 3d スペクトルには Ga-As 結合に由来するメインピーク(20.1eV)よりも高エネルギー側にサテライトピークが出現した。このピーク位置は Ga₂O₃ にきわめて近く、GaAs 基板が酸化されたことが判る。以上より、MoO₃ 原料を用いた MoSe₂ を MBE 成長させるためには、(1)比較的高い成長温度と(2) 高い Se フラックス強度が不可欠であり、さらに(3) 耐酸化性に優れた基板材料を選択する必要があると結論できる。また、WO₃ 原料を用いた WSe₂ の CVD 成長において指摘されているように[A25]、水素ガスを導入することによって



という反応が促進される可能性があり、この方法についても今後検討する価値があると考えられる。



図⑦-A26: (a) GaAs(111)B 基板の上に MoO₃(3x10⁻⁹ Torr)および Se 分子線(6x10⁻⁹ Torr)を 30 分間照射した後に測定した Mo 3d XPS スペクトル。(b) Se 分子線(6x10⁻⁹ Torr)を照射しながら 600°C でアニールした後に測定した Mo 3d スペクトル。(c) Se 分子線強度を 1.6x10⁻⁷ Torr として成長・アニールした後の Mo 3d および Ga 3d スペクトル。

3. 7. 1. 5 MBE 法による MoSe₂/WSe₂ 積層構造の作製

本実施項目(2.3.7)においては、当初、異種 TMDC の積層により Type-II 型超格子を作製し、これを赤外センサの波長フィルタに用いる計画であった。しかしながら、研究の進行とともに、理論解析の結果から、TMDC 積層による波長フィルタ実現には問題が多いことが分かってきた。しかしながら、TMDC ヘテロ構造の作製技術は世界的に見ても十分に確立されているとは言いがたく、ファンデルワールスエピタキシーによるヘテロ積層に関する技術的・学術的な検討は十分に価値があると考えられることから、ヘテロ積層構造の作製を行った。

本研究で用いる MBE 装置においては、Mo と Se 以外に、W と Te を取り扱うことが可能である。これら元素を組み合わせるヘテロ構造を作製する場合のバンド配列を表 ⑦-A1 に示す。MoTe₂、WSe₂、WTe₂ のいずれの物質を MoSe₂ と組み合わせられた場合にも、type-II 型のバンド配列が期待できることが分かる。そこで、どの物質を用いた場合に結晶性のよい積層構造を形成できるか検討するために、まず、GaAs(111)B 基板上での MoTe₂、WSe₂、WTe₂ 単層膜の成長を試みた。

GaAs(111)B 基板を As 雰囲気下で 650°C まで加熱することにより表面の自然酸化膜を除去し、その上に MBE 法によって GaAs バッファ層を成長させることで、原子レベルで平坦な GaAs(111)B-(2x2)清浄表面を作製した。その後、サンプルを TMDC 用の MBE 装置に搬送し、TMDC ヘテロ積層構造の作製を行った。

表⑦A-1: TMDC ヘテロ積層の組み合わせとバンド配列

	MoSe ₂ (3.288Å)	MoTe ₂ (3.519Å)	WSe ₂ (3.280Å)	WTe ₂ (3.554Å)
MoSe ₂ (3.288Å)	---	Type II mismatch=6.56%	Type II mismatch=0.24%	Type II mismatch=7.48%
MoTe ₂ (3.519Å)		---	Type I mismatch=6.79%	Type II mismatch=0.98%
WSe ₂ (3.280Å)			---	Type I mismatch=7.71%
WTe ₂ (3.554Å)				---

WSe₂ および MoTe₂ のエピタキシャル成長

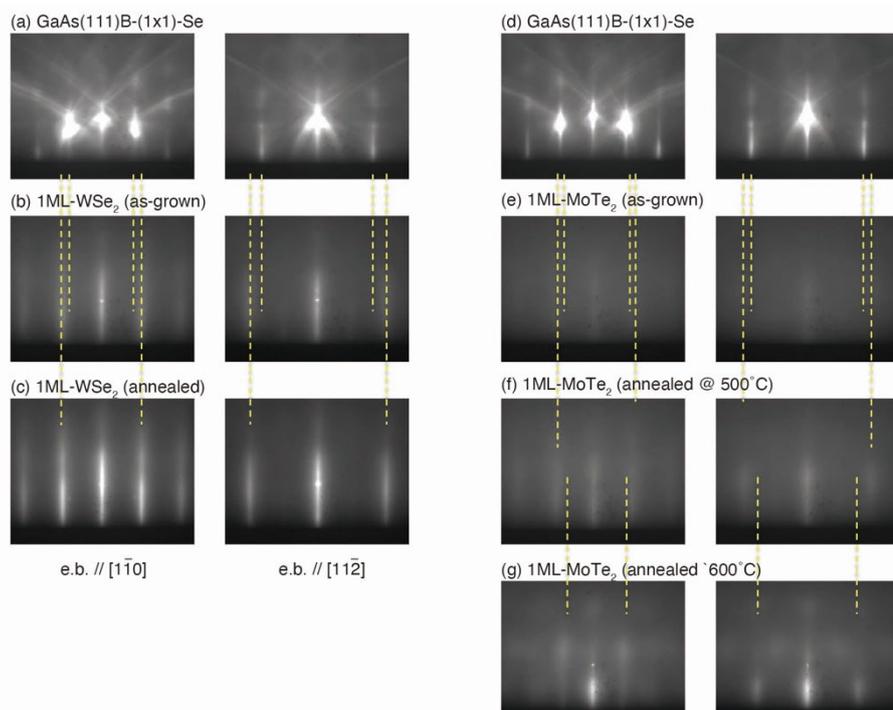
図⑦-A27 に GaAs(111)B 表面上における WSe₂ (a) および MoTe₂ (b) 成長中の RHEED パターンを示す。成長条件は MoSe₂ 成長と同じく、基板温度 300°C、Se および Te 分子線は 3x10⁻⁹ Torr とした。600°C でアニール後の WSe₂ 単層膜はシャープなストリーク状の反射を示していることから、比較的良好な結晶性の膜が成長したことが分かる。エピ

タキシャル配向性は、 $\text{MoSe}_2/\text{GaAs}(111)\text{B}$ の場合と同様に、 $[11-20]\text{WSe}_2 // [1-10]\text{GaAs}$ という関係である。一方、 MoTe_2 (b)に関しては、 500°C 程度でアニールした場合に 2H-MoTe_2 相に由来する弱い反射が観測されるものの、さらに 600°C でアニールすると別の相へと変化する。現時点で、この相の構造は不明であるが、 2H や $1\text{T}'$ 相の構造を仮定した場合には RHEED パターンは説明できないことから、これらと全く異なる相が形成された可能性がある。同様に WTe_2 の成長も試みたが、多結晶相が形成されたことから TMDC ヘテロ積層には不向きであると判断した。以上より、候補となった MoTe_2 、 WSe_2 、 WTe_2 の中で、 WSe_2 のみが $\text{GaAs}(111)\text{B}$ 上でエピタキシャル成長したことから、 MoSe_2 と WSe_2 の組み合わせでヘテロ積層構造を作製することとした。

$\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ 積層構造

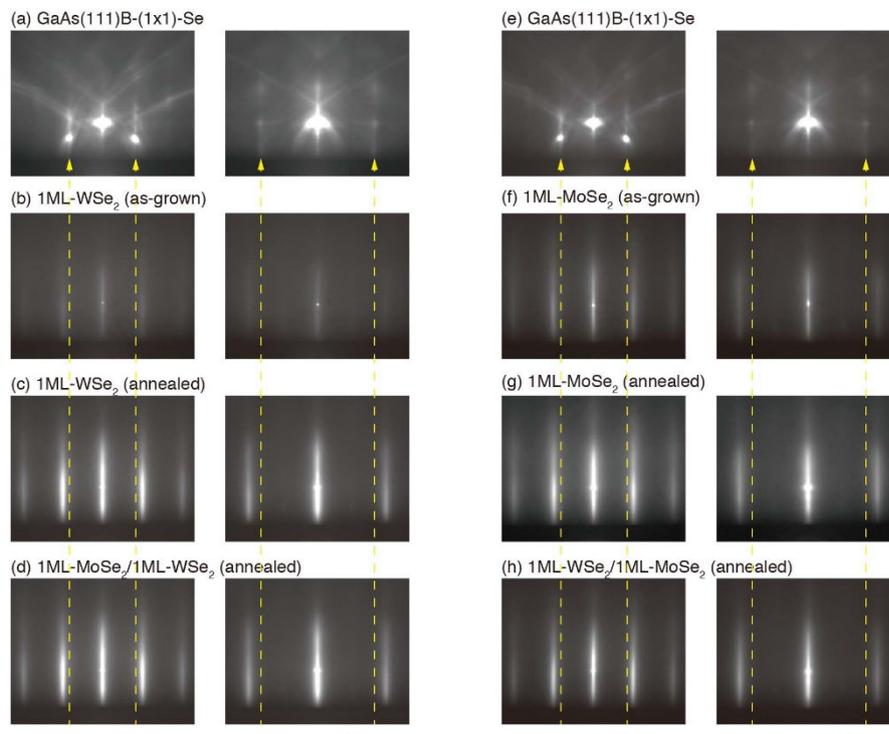
図⑦-A28 に $\text{GaAs}(111)\text{B}$ 上での $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ (a-d)および $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ (e-h)積層構造の作製中の RHEED パターンを示す。いずれの積層順の場合にも、シャープなストリーク状の反射が観察されており、結晶性に優れた積層構造の形成が示唆される。

第一層目の TMDC の成長は、 GaAs 基板の反射が消滅した時点で単層膜が完成したと判断できる。一方、第二層目に関しては、 MoSe_2 と WSe_2 の面内格子定数が極めて近く、RHEED で観測されるストリーク間隔もほとんど同じであるため、第二層目の MoSe_2 (WSe_2)が第一層目の WSe_2 (MoSe_2)を完全に覆ったかどうかを RHEED のみで判断することは極めて困難である。そこで、第一層目の成長に要した時間をもとに第二層目のおおよその成長時間を想定し、それよりやや短い時間で成長を行うこととした。成長後に



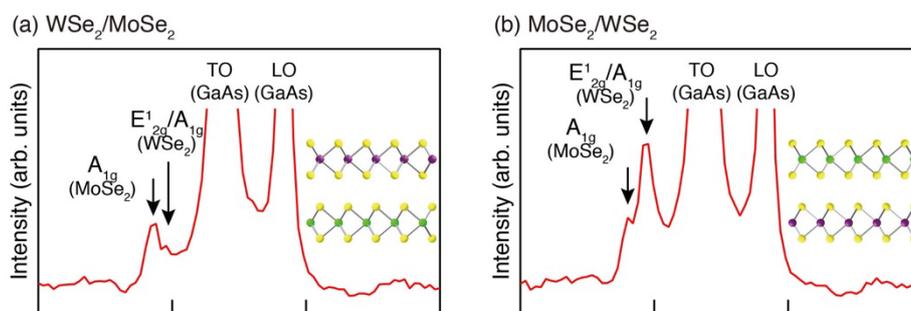
図⑦-A27: $\text{GaAs}(111)\text{B}$ 上での WSe_2 (a-c)および MoTe_2 (d-g)成長中の RHEED パターン

STM で第二層目の被覆率を評価し、成長時間が不足している場合には追加の成長を行い、これを第二層目がほぼ完成する段階まで繰り返した。

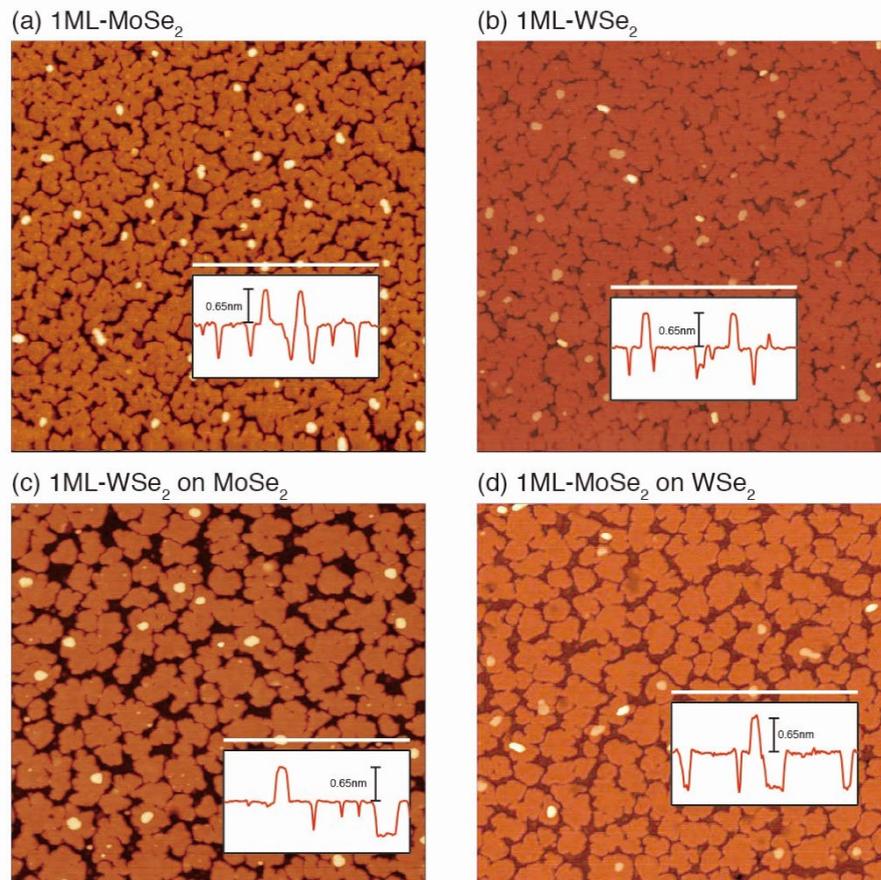


図⑦-A28: GaAs(111)B 上での $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ (a-d) および $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ (e-h) 積層構造成長中の RHEED パターン

$\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ (a) および $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ (b) 積層試料から測定したラマンスペクトルを図⑦-A29 に示す。どちらのスペクトルにも MoSe_2 の A_{1g} ピークと WSe_2 の E'_{2g} ピークが観測できる。また、積層順を変えることにより、これらピークの相対強度が変化している様子も見て取れる。この挙動は過去の報告例[A26,A27]と一致する。図⑦-A30 に一層目および二層目成長後の STM 像を示す。第一層目、第二層目ともに、90%以上の被覆率を示しており、比較的良好なヘテロ積層構造が形成されたことが分かる。



図⑦-A29: GaAs(111)B 上での $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ (a) および $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ (b) 積層構造から測定したラマンスペクトル

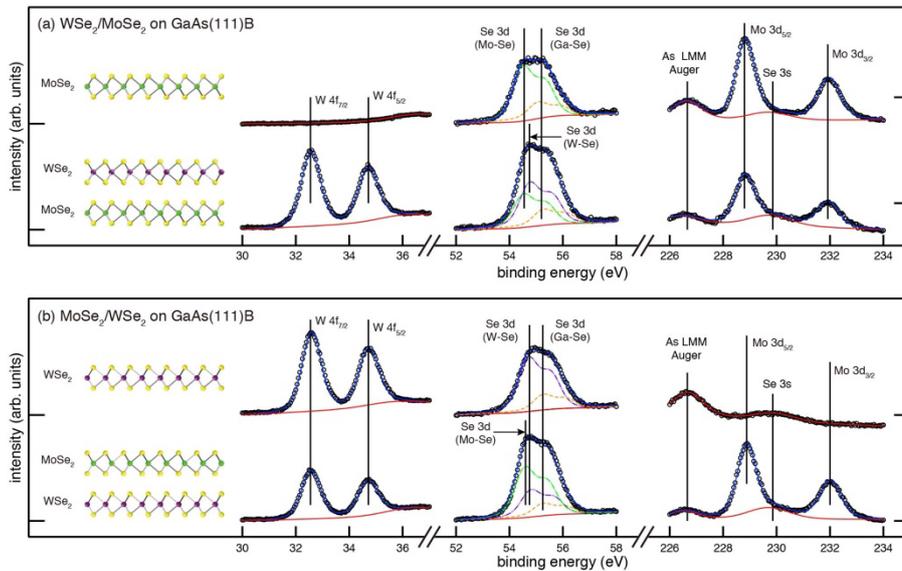


図⑦-A30: GaAs(111)B 上での WSe₂/MoSe₂ (a, b) および MoSe₂/WSe₂ (c, d)積層構造作製中の STM 像。像サイズは 200nm x 200nm。

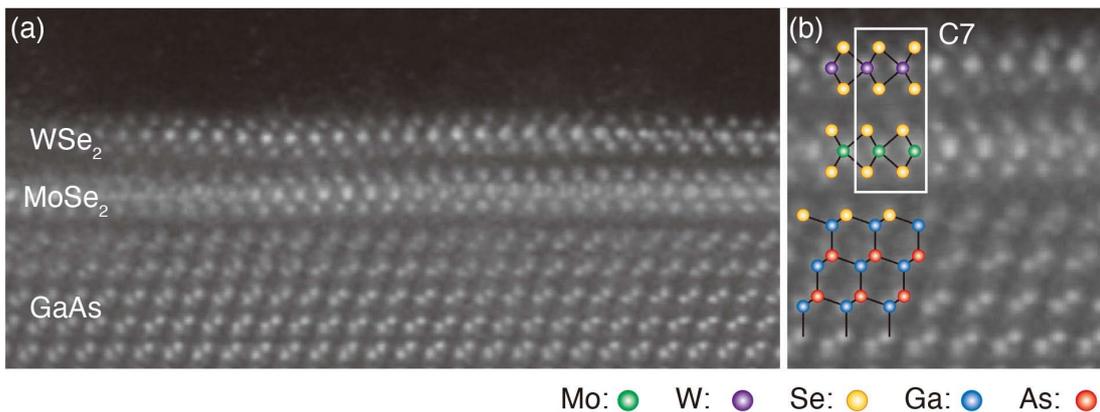
図⑦-A31 に XPS 測定結果を示す。WSe₂ 上に MoSe₂ を成長させる前後の W4f ピーク、MoSe₂ 上に WSe₂ を成長させる前後の Mo 3d ピークともに、ピーク位置に変化はみられず、どちらも単層膜のピーク位置と一致する。また、Se 3d スペクトルは Ga-Se 成分、Mo-Se 成分、W-Se 成分に分離できるが、いずれのピーク位置も積層化の前後で変化は見られない。以上より、MoSe₂ と WSe₂ の間の相互作用は極めて弱く、積層化によって電子状態がほとんど変化しないことが分かる。

WSe₂/MoSe₂ 積層構造の断面 TEM 像を図⑦-A32 に示す。GaAs と MoSe₂ の界面ではミスフィット転位が観測されないことから、TMDC 層間と同様に、両者の間の強い結合が存在しないことが分かる。WSe₂ と MoSe₂ の積層は C7 タイプであり、この積層が再安定であることは過去の第一原理計算によって明らかになっている[A28]。

第二層目には局所的にコントラストが弱い領域があることから、第二層目 WSe₂ が存在しない領域が存在することが示唆され、これは STM 像において第二層目に穴が空いている箇所を観測されることと矛盾しない。また、TMDC 層がところどころ波打っている様子が観測できる。GaAs と単層 MoSe₂ の熱膨張係数が一桁以上異なることから(単層



図⑦-A31: GaAs(111)B 上での WSe₂/MoSe₂ (a) および MoSe₂/WSe₂ (b) 積層構造から測定した XPS スペクトル

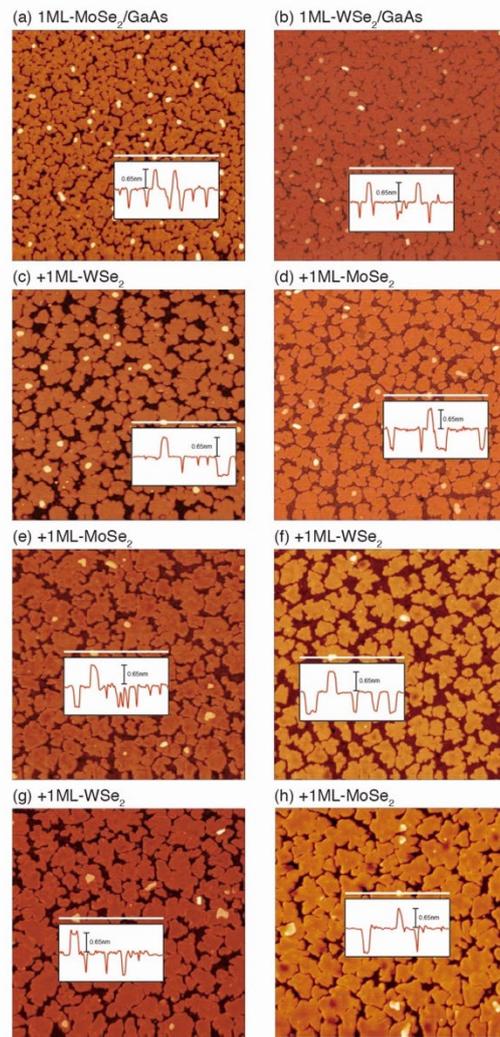


図⑦-A32: GaAs(111)B 上での WSe₂/MoSe₂ 積層構造の断面 TEM

MoSe₂: $10.62 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、GaAs: $0.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [A29]、600°C でアニールした試料を室温まで冷却する過程で生じた歪みを弾性的に緩和した可能性が示唆される。

多層積層構造

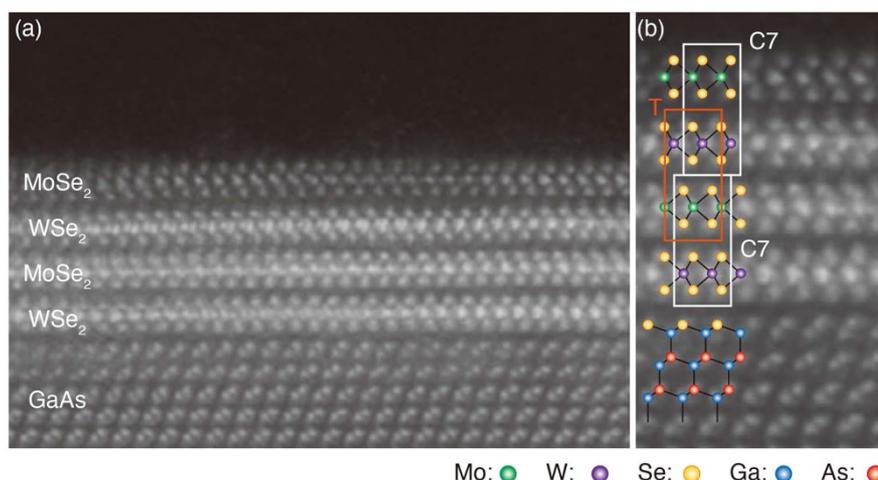
二層積層の WSe₂/MoSe₂ 構造の作製に引き続き、積層数の増加を試みることにした。図⑦-A33 の STM 像に示すように、WSe₂/MoSe₂/WSe₂/MoSe₂、MoSe₂/WSe₂/MoSe₂/WSe₂ のいずれの積層順の場合にも、四層積層後の表面の平坦性はほぼ保たれている。図⑦-A34 に MoSe₂/WSe₂/MoSe₂/WSe₂ 積層構造の断面 TEM 像を示す。原子レベルで平坦で急峻な界面を持つヘテロ構造が確認できる。MoSe₂ と WSe₂ の界面には C7 と T の二種類の積層構造が確認できる。先に述べたように、最も安定な積層構造は C7 であるが、T



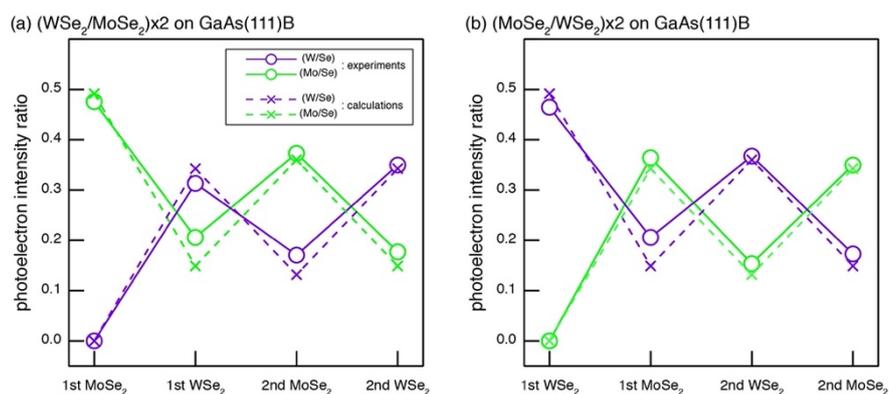
図⑦-A33: GaAs(111)B 上での WSe_2 / $MoSe_2$ / WSe_2 / $MoSe_2$ (a-d) および $MoSe_2$ / WSe_2 / $MoSe_2$ / WSe_2 (e-h) 積層構造作製中の STM 像。像サイズは 200nm x 200nm。

は C7 に次いで安定な構造であることが分かっている[A28]。両者のエネルギー差は(1x1) ユニットあたり 0.6eV と非常に小さいため、実際の成長環境下では両者が混在することは十分に考えられる。

四層積層構造作製中における各層の完成後に測定した XPS 強度を図⑦-A35 に示す。 $MoSe_2$ (WSe_2)層を積層させた時には Mo/Se (W/Se)強度比が増加し、W/Se(Mo/Se)強度比が減少しており、 $MoSe_2$ 層と WSe_2 層が交互に積層されていることが分かる。これまでに、 WSe_2 / $MoSe_2$ および $MoSe_2$ / WSe_2 積層構造は CVD や MBE 等の方法で実現されているが、単層 TMDC を三層以上積層させたヘテロ構造をウエハスケールで実現した例は、本研究が初めてである。



図⑦-A34: GaAs(111)B 上での MoSe₂/WSe₂/MoSe₂/WSe₂ 積層構造の断面 TEM 像



図⑦-A35: GaAs(111)B 上での WSe₂/MoSe₂/WSe₂/MoSe₂ (a-d) および MoSe₂/WSe₂/MoSe₂/WSe₂ (e-h) 積層構造作製中の Mo、W、および Se XPS 強度比

3. 7. 1. 6 格子不整合系 MoSe₂/MoTe₂ 積層構造の作製

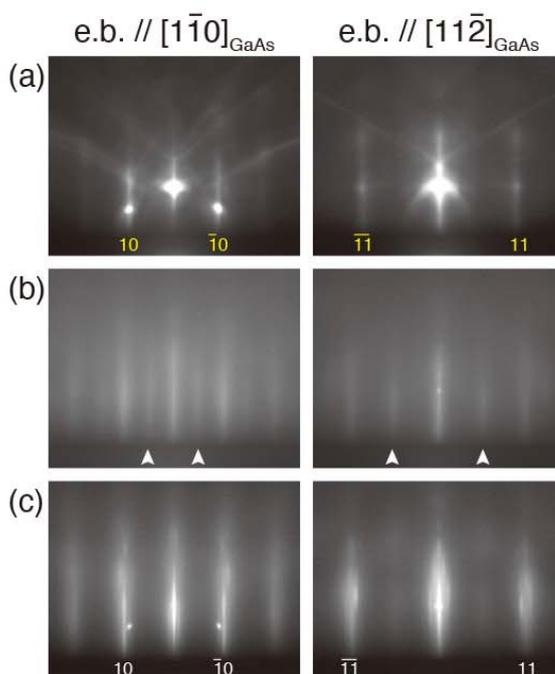
TMDC は、その単位層が弱い van der Waals 結合を介して積層した層状物質であり、層間には強い結合が存在しないことから、積層構造の作製にあたって結晶構造の違いや格子不整合といった制約が大幅に緩和されると考えられてきた。前項において成功例を示したヘテロ積層構造は格子定数が極めて近い MoSe₂ および WSe₂ 単層膜の交互積層によるものであるが、格子不整合系であっても結晶性の良好なヘテロ積層構造の形成が期待できる。本項では、格子不整合系の MoSe₂/MoTe₂ (格子不整合=-6.51%) を対象に多層積層構造を作製し、これに及ぼす格子不整合の影響を議論する。

GaAs(111)B 上での MoTe₂ 成長

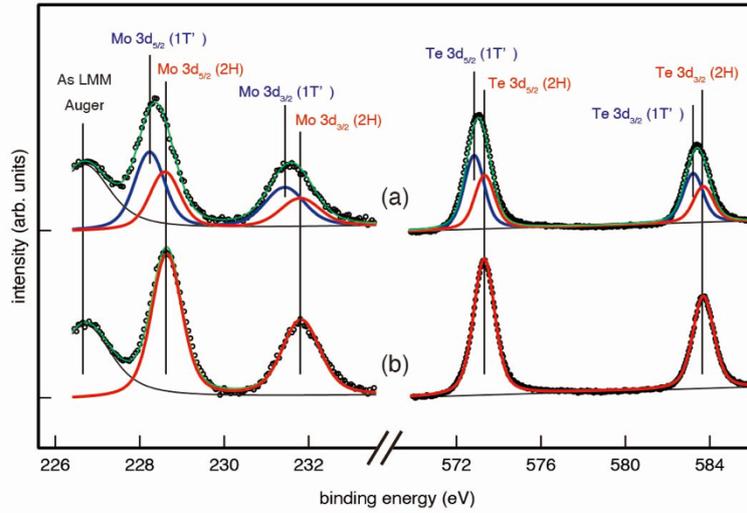
前項で述べたように、MoSe₂ と同等な条件下で MoTe₂ を MBE 成長させた場合、2H-MoTe₂ 層は形成されない。これは、MoTe₂ においては、2H と 1T' 構造のエネルギー差が小さいため、作製条件によってどちらの構造も出現し得ることと関連していると考えられる。したがって、MoTe₂ 薄膜成長においては、相の制御がより重要となる。そこで、MoSe₂/MoTe₂ 積層構造の作製に先立って、2H-MoTe₂ の成長条件を確立するとともに、その安定性を評価する。

様々な条件下で MoTe₂ 成長を行った結果、2H-MoTe₂ の成長には比較的高い Te 分子線強度が必要であることが明らかとなった。図⑦-A36 に基板温度 300°C で MoTe₂ を成長後に 600°C でのアニールを施した MoTe₂ 単層膜の RHEED パターンを示す。Te 分子線強度は 3×10^{-7} Torr であり、この値は MoSe₂ や WSe₂ の MBE 成長における Se 分子線強度よりも二桁程度高い。アニール前の RHEED パターンには弱い 1/2 次の反射が見られ、これは 1T' 相の存在を示している[A30]。この反射はアニール後に消滅し、ストリークの間隔から、2H-MoTe₂(0001) が MoTe₂ [11-20] // GaAs [1-10] の方位関係でエピタキシャル成長したことが分かる。

図⑦-A37 に MoTe₂ 単層膜の XPS スペクトルを示す。アニール後のスペクトル(b)は、Mo 3d および Te 3d とともに単一成分によるフィッティングが可能で、両者のピーク位置



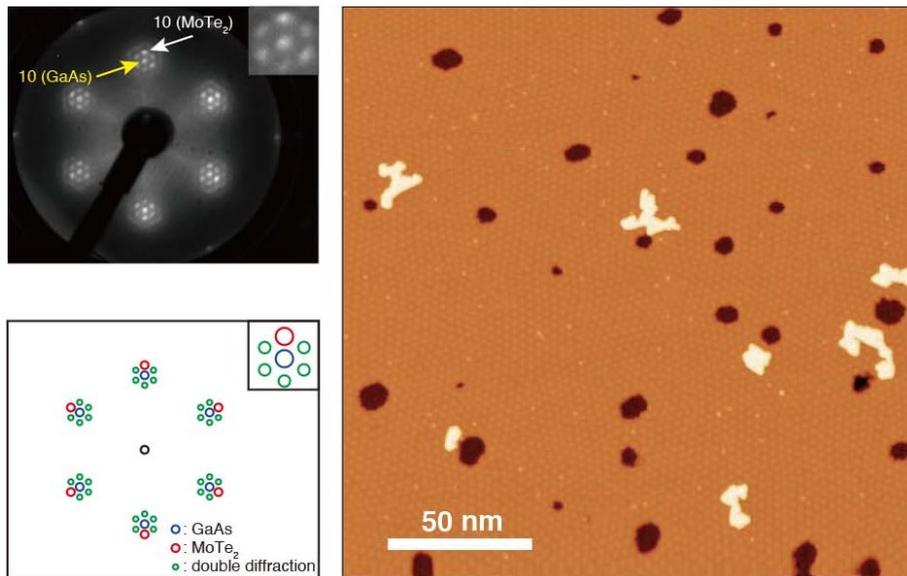
図⑦-A36: GaAs(111)B 上での MoTe₂/単層膜成長中の RHEED パターン。(a) GaAs(111)B、(b) as-grown MoTe₂、(c) アニール後の MoTe₂。



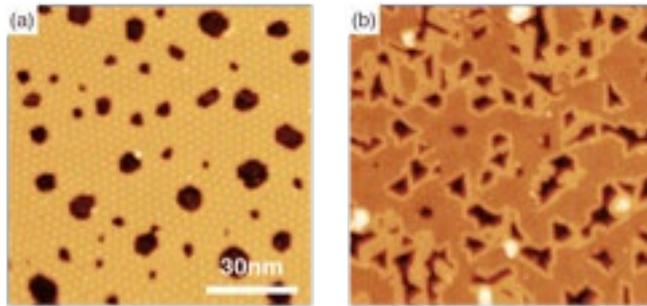
図⑦-A37: GaAs(111)B 上で上に成長した MoTe_2 単層膜の XPS スペクトル。(a) as-grown MoTe_2 、(b) アニール後の MoTe_2 。

は過去に報告されている 2H- MoTe_2 の値[A31]と概ね一致する。一方、アニール前のスペクトルのフィッティングには最低でも二成分が必要で、フィッティング後のピーク位置から、as-grown 膜中には 1T' と 2H の二つの相が混在していることが分かる。

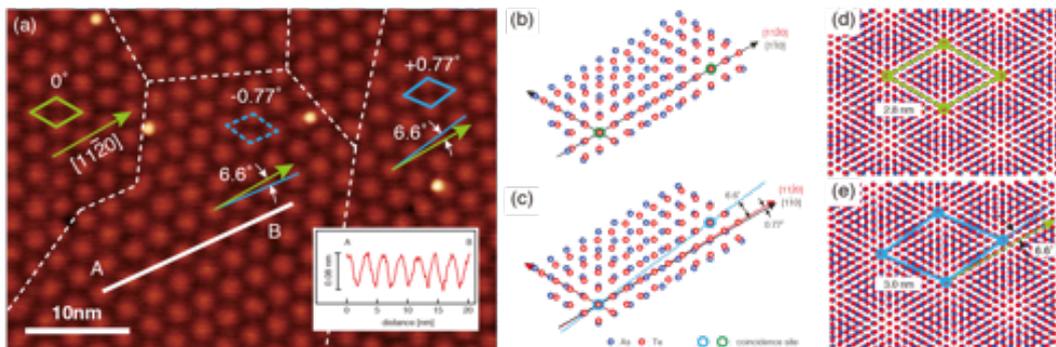
図⑦-A38 に 2H- MoTe_2 単層膜の STM 像および LEED パターンを示す。部分的に二層目ができているものの、GaAs 基板が露出している領域は小さく、ほぼ全面に単層 MoTe_2 ができていることが分かる。また、LEED パターンからも、 MoTe_2 がエピタキシャル成長していることが分かる。



図⑦-A38: GaAs(111)B 上で上に成長した 2H- MoTe_2 単層膜の STM 像および LEED パターン。



図⑦-A39: アニール後の MoTe_2 単層膜の STM 像。アニール時に供給した Te 分子線の強度は 3×10^{-7} Torr (a)、 1×10^{-8} Torr (b)。像サイズは $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 。



図⑦-A40: (a) 2H-MoTe_2 単層膜の STM 像。 MoTe_2 と GaAs の格子定数差に起因する Moiré パターンが明瞭に観測できる。(b)-(e)は Moiré パターンの模式図。

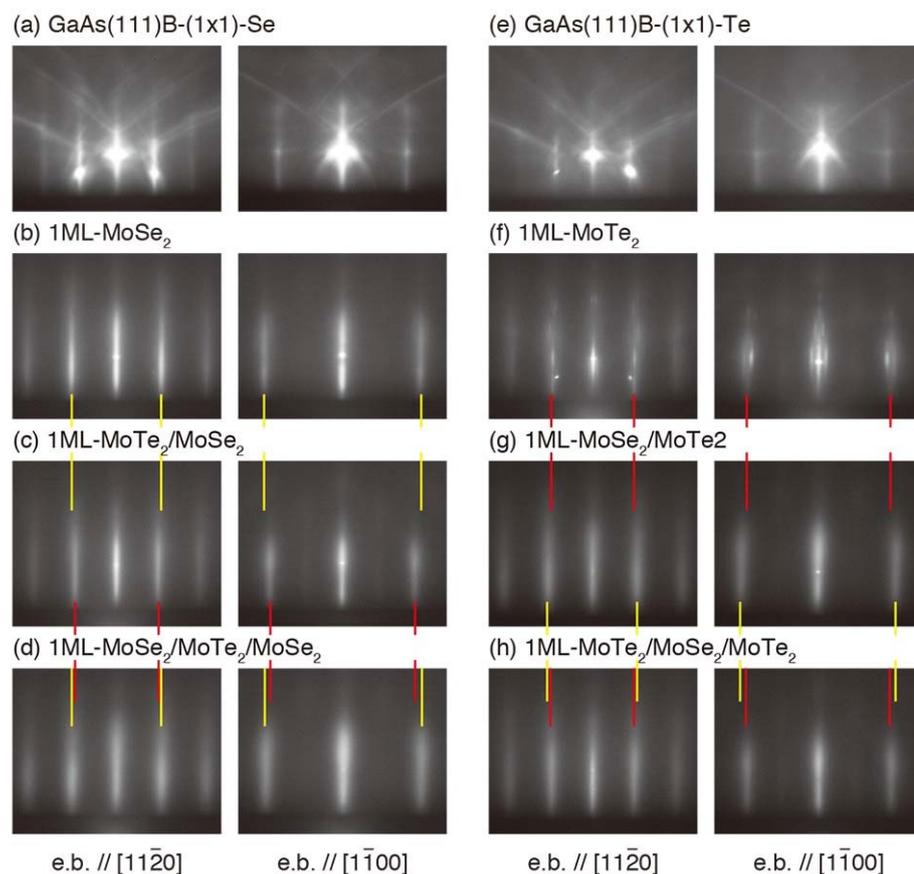
先に述べたように、 2H-MoTe_2 単層膜の作製には高い Te 分子線強度が必要である。特に、アニール時における Te 分子線強度は重要であり、as-grown 膜が $1\text{T}'$ と 2H の両相からのみから構成されている場合でも、アニール時の Te 分子線強度が低い場合には 2H 単独相は得られない。アニール時の Te 分子線強度を 3×10^{-7} Torr (a)、 1×10^{-8} Torr (b)とした時の STM 像を図⑦-A39 に示す。図⑦-A38 と同様に、(a)においてはほぼ 2H 単独の MoTe_2 膜が形成されているが、(b)においてはステップエッジに沿うような擬一次元構造が見られる。類似の構造はバルク MoTe_2 を真空中でアニールした試料表面においても観察されており[A32]、詳細な構造解析によって Mo_6Te_6 の組成を持つナノワイヤ構造を持つことが報告されている[A33]。

図⑦-A40 に示すように MoTe_2 の STM 像には MoTe_2 と GaAs の格子定数差に起因する約 3 nm 間隔の Moiré パターンが明瞭に観察できる。 MoTe_2 と GaAs の格子不整合は 12.0% であるが、 (7×7) GaAs と (8×8) MoTe_2 の超格子の組み合わせを考えると、それらの面内格子定数は約 2.8 nm となり（格子不整合は 0.59% ）、STM 像中に観察された Moiré 間隔と概ね一致する（図⑦-A40(b)および⑦-B40(c)）。(a)の Moiré パターンを注意深く観察すると、Moiré パターンが $\pm 6 \sim 7^\circ$ 傾いた領域が存在することが分かる。図⑦-A40(d)および⑦-A40(e)に示すように、 MoTe_2 格子を面内で $\pm 0.67^\circ$ 回転させると Moiré パターンは

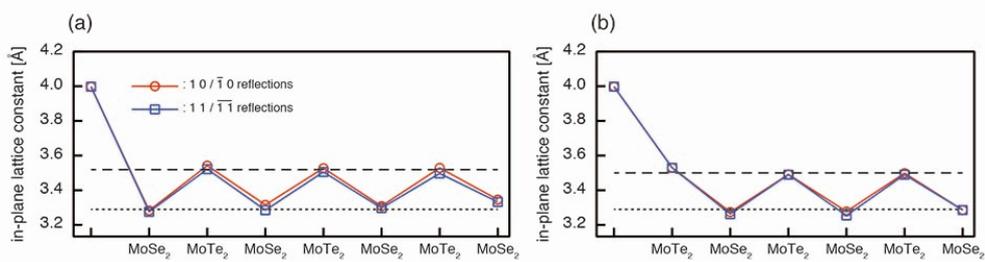
$\pm 6.6^\circ$ 回転し、実験結果を再現できる。この場合の格子不整合は-0.39%まで減少することから、格子整合性の向上が MoTe_2 格子の面内回転の駆動力となっていると考えられる。また、(b)と(d)の構造はほぼ同等のエネルギー安定性を有することが第一原理計算から明らかとなった[A34]。

$\text{MoSe}_2/\text{MoTe}_2$ ヘテロ積層構造

図⑦-A41に $\text{MoSe}_2/\text{MoTe}_2$ および $\text{MoTe}_2/\text{MoSe}_2$ ヘテロ積層構造成長中の RHEED パターンを示す。成長を通じてストリーク状のパターンが維持されており、極端な表面荒れを起こすことなく積層構造が形成されていることが示唆される。さらに、 MoSe_2 層完成時(黄色線)と MoTe_2 層完成時(赤線)とで RHEED のストリーク間隔が変化している様子が分かる。図⑦-A42に示すように、それぞれのストリーク間隔は MoSe_2 と MoTe_2 の面内格子定数とほぼ一致することから、原子レベルで制御された交互積層構造が形成されたことが分かる。



図⑦-A41: $\text{MoTe}_2/\text{MoSe}_2$ および $\text{MoSe}_2/\text{MoTe}_2$ 積層構造成長中の RHEED パターン



図⑦-A42: MoTe₂/MoSe₂ および MoSe₂/MoTe₂ 積層構造成長中の面内格子定数

図⑦-A43 は MoSe₂/MoTe₂ および MoTe₂/MoSe₂ ヘテロ積層構造成長中の MoSe₂ 層完成時と MoTe₂ 層完成時における STM 像を示す。どの段階においても各層の完成度は 90% 以上であり、また次の層の核形成も 5% 以下程度に抑えられており、表面平坦性と界面の急峻性に優れたヘテロ積層構造の形成が示唆される。

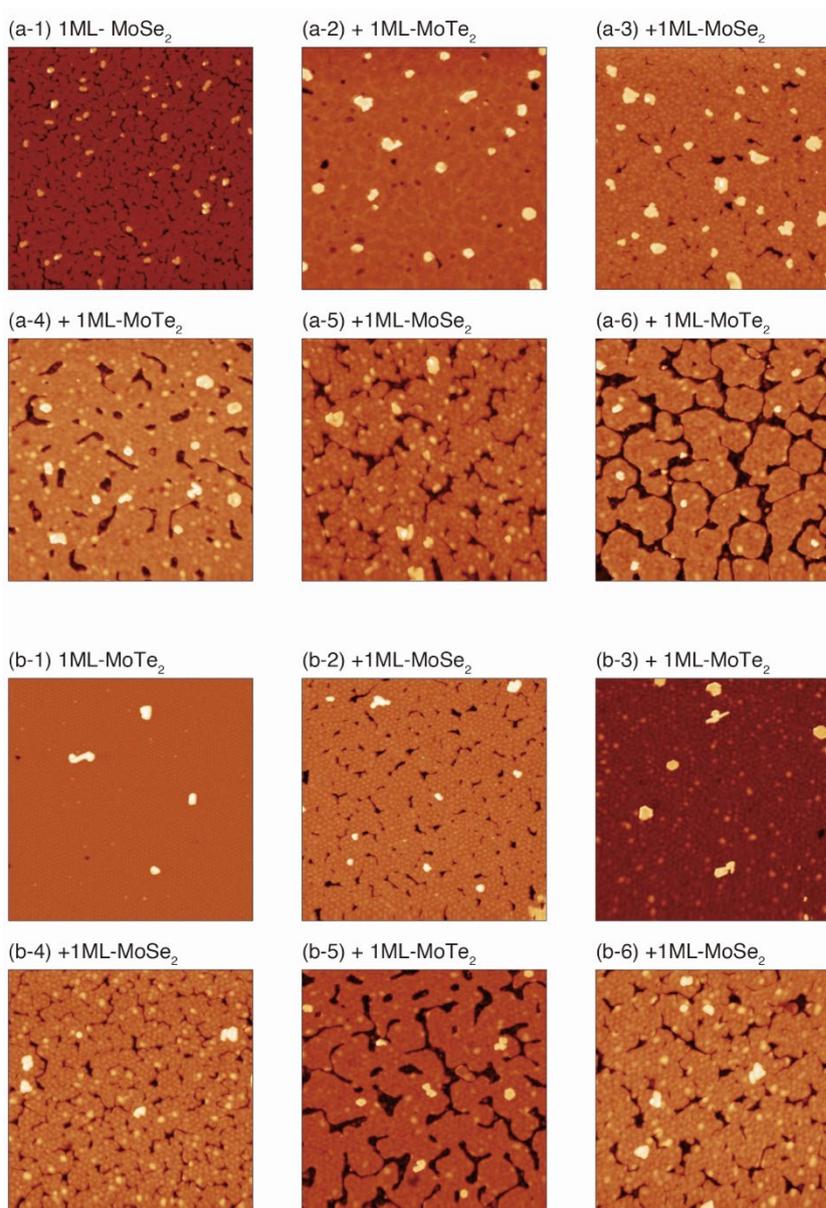
図⑦-A44 は 7 層まで積層した MoSe₂/MoTe₂ ヘテロ積層構造の断面 STEM 像を示す。MoTe₂ が大気中で酸化されやすいため、これを保護する目的で最表面に MoSe₂ 層を追加成長させている。拡大像(a)においては、単層 MoSe₂ と単層 MoTe₂ の交互積層が明瞭に観察できる。一方、(b)においては、原子に相当する輝点が分裂している箇所や、膜が波打っている箇所が散見される。前者は、(i) MoSe₂/MoTe₂ 界面において両者がツイストしていることによって原子位置がずれたと仮定すると説明できる。後者については、(ii) MoSe₂/MoTe₂ 積層によって生ずる Moiré パターンによる凹凸を反映していると考えられる。以下、これらについて詳しく説明をする。

(i) 先に述べたように、GaAs(111)B 上の MoTe₂ 成長においては、面内で±0.67°回転したドメインが形成されることが分かっており、それにより±6~7°傾いた Moiré パターンが現れる(図⑦-A45)。MoTe₂/GaAs よりも格子不整合の小さい MoTe₂/MoSe₂ においては、より多くの種類のツイストドメインの形成が予測できる。したがって、MoTe₂/GaAs 上に積層構造を成長させると、ツイストしたドメインの上に、さらに多様なツイスト角を持つドメインが形成されることになり、図⑦-A45(b)-A45(d)に示すような、様々なツイスト角を持つ Moiré パターンが混在することとなる。このような面内方位の揺らぎが断面 STEM 中の輝点のボケや分裂に繋がったと考えられる。図⑦-A44(c)-A44(e)は表面垂直方向から観測した透過電子回折パターンであり、MoSe₂ および MoTe₂ の回折スポットが円弧状になっている様子が観測でき、ヘテロ積層構造における面内方位の揺らぎが裏付けられる。

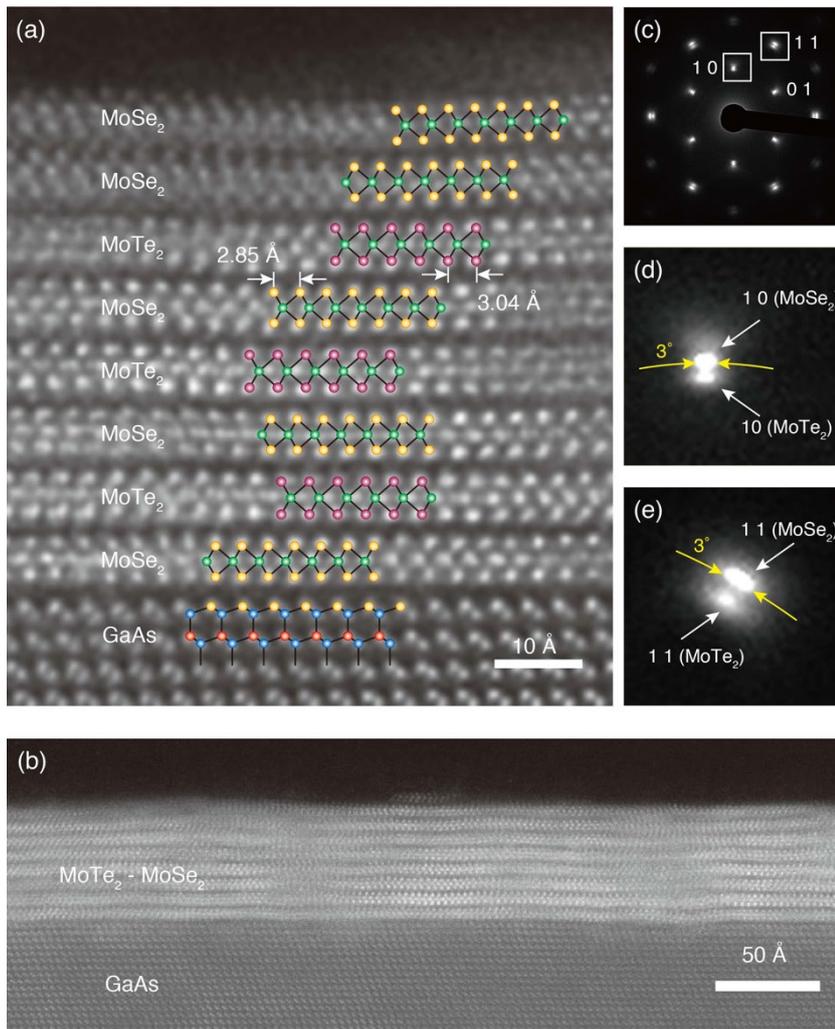
(ii) Moiré パターンによる凹凸は 0.8Å 程度であるが、積層数の増加とともに高低差は二倍程度まで増加することから(図⑦-A45(b)-A45(d))、これが断面 STEM 像中の TMDC 層に凹凸を生じさせる原因の一つと考えられる。Moiré パターンによる凹凸が存在する表面上での積層によって生ずる Moiré パターンの形成については未だ不明な点が多く、上記の実験結果は新たな知見を与えるものである。

以上に述べたように、格子不整合系の TMDC ヘテロ積層においては、平坦性に優れ

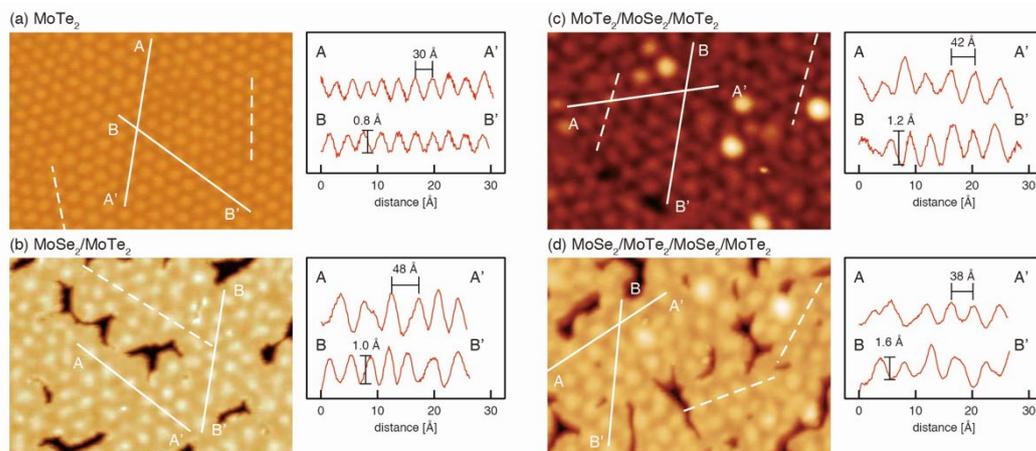
た積層構造の作製は可能であるが、格子不整合に起因する面内回転が不可避であり、それによる結晶性低下が起こるといふ欠点がある。したがって、TMDC ヘテロ積層構造の作製に際して格子整合に関する制約を受けないという考え方は必ずしも正しくなく、材料系の選択幅を広げるために、新たな成長方法の提案や成長方法の最適化等さらなる研究の進展が待たれる。



図⑦-A43: MoTe₂/MoSe₂(a)および MoSe₂/MoTe₂(b)積層構造成長中の STM 像。像サイズは 200nm x 200nm。



図⑦-A44: MoTe₂/MoSe₂ 積層構造の断面 STEM 像(a と b)。(c)-(e)は表面垂直方向から得られた透過電子回折パターン。



図⑦-A45: MoSe₂/MoTe₂ 積層中の STM 像。ツイストドメインの形成を示唆する Moiré パターンが観測できる。また、積層数増加とともに Moiré パターンが乱れている。

3. 7. 1. 7 まとめ

MBE法を用いたTMDCの異種積層構造作製に向けた技術開発を行った。MoSe₂、WSe₂、MoTe₂等の単層TMDC膜のエピタキシャル成長条件を確立し、格子整合系MoSe₂/WSe₂および格子不整合系MoSe₂/MoTe₂の多層積層構造作製に成功した。これまでに数原子層のTMDC層の交互積層による超格子の作成例はあるが、我々が知る限り、単層TMDC層の多層ヘテロ積層構造の形成は世界初の成果である。当初は、異種TMDCの積層によりType-II型超格子を作製し、これを赤外センサの波長フィルタに用いる計画であったが、本研究開始後に実施した理論解析の結果から、TMDC積層による波長フィルタ実現には問題が多いことが分かってきた。一方、TMDC層に異種原子をドーピングすることによってTMDC積層構造の光吸収端の制御が可能との予測が理論グループによってなされている。したがって、本研究で確立されたTMDCヘテロ構造作製技術にドーピング技術を組み合わせることができれば、TMDC波長フィルタの実現は可能になると考えられ、本研究成果は技術的・学術的に極めて高い価値があると言える。

参考文献

- [A1] A. Ohtake and Y. Sakuma, *J. Phys. Chem. C* **124**, 5196 (2020).
- [A2] H. Bana, E. Travaglia, L. Bignardi, P. Lacovig, C.E. Sanders, M. Dendzik, M. Michiardi, M. Bianchi, D. Lizzit, F. Presel, D.D. Angelis, N. Apostol, P.K. Das, J. Fujii, I. Vobornik, R. Larciprete, A. Baraldi, P. Hofmann, and S. Lizzit, *2D Mater.* **5**, 035012 (2018).
- [A3] M. Nakano, Y. Wang, Y. Kashiwabara, H. Matsuoka, Y. Iwasa, *Nano Lett.* **17**, 5595 (2017).
- [A4] H.C. Diaz, R. Chaghi, Y. Ma, and M. Batzill, *2D Mater.* **2**, 044010 (2015).
- [A5] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J.S. Kang, H.A. Bechtel, S.B. Desai, F. Kronast, A.A. Unal, G. Conti, C. Conlon, G.K. Palsson, M.C. Martin, A.M. Minor, C.S. Fadley, E. Yablonovitch, R. Maboudian, and A. Javey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 6198 (2014).
- [A6] J.E. Boschker, J. Momand, V. Bragaglia, R. Wang, K. Perumal, A. Giussani, B.J. Kooi, H. Riechert, and R. Calarco, *Nano Lett.* **14**, 3534 (2014).
- [A7] A. Ohtake, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 295 (2008).
- [A8] F. Maeda, Y. Watanabe, T. Scimeca, and M. Oshima, *Phys. Rev. B* **48**, 4956 (1993).
- [A9] D.K. Biegelsen, R. D. Bringans, J.E. Northrup, and L.-E. Swartz, *Phys. Rev. B* **49**, 5424 (1994).
- [A10] M.D. Pashley and D. Li, *J. Vac. Sci. Technol., A* **12**, 1848 (1994).
- [A11] S. Gundel and W. Faschinger, *Phys. Rev. B* **59**, 5602 (1999).
- [A12] C. González, I. Benito, J. Ortega, L. Jurczyszyn, J.M. Blanco, R. Pérez, F. Flores, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn, W. Braun, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 2187 (2004).
- [A13] A. Ohtake and Y. Sakuma, *Cryst. Growth Des.* **17**, 363 (2017).

- [A14] M.W. Chen, D. Ovchinnikov, S. Lazar, M. Pizzochero, M. B. Whitwick, A. Surrente, M. Baranowski, O.L. Sanchez, P. Gillet, P. Plochocka, O.V. Yazyev, and A. Kis, *ACS Nano* 11, 6355 (2017).
- [A15] A. Ambrosi, Z. Sofer, and M. Pumera, *Chem. Commun.* 51, 8450–8453 (2015).
- [A16] L. Shaw and R. Abbaschian, *J. Mater. Sci.* 30, 5272–5280 (1995).
- [B17] J.M. Slaughter, A. Shapiro, P.A. Kearney, and C.M. Falco, *Phys. Rev. B* 44, 3854–3863 (1991).
- [A18] J. A. Adams, A.A. Bostwick, F.S. Ohuchi, and M.A. Olmstead, *Appl. Phys. Lett.* 87, 171906 (2005).
- [A19] R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans, M.A. Olmstead, R.Z. Bachrach, and J.E. Northrup, *Phys. Rev. B* 35, 3945–3951 (1987).
- [A20] G.R. Bell, M. Itoh, T.S. Jones, and B.A. Joyce, *Surf. Sci.* 423, L280 (1999).
- [A21] A. Ohtake, P. Kocan, J. Nakamura, A. Natori, and N. Koguchi, *Phys. Rev. Lett.* 92, 236105 (2004).
- [A22] A. Ohtake, J. Nakamura, K. Kimura, and T. Yao, *Phys. Rev. B* 63, 195325 (2001).
- [A23] H. Cheng, J.M. DePuydt, M.A. Haase, and J.E. Potts, *J. Vac. Sci. Technol. B* 8, 181 (1990).
- [A24] M. Yano, K. Koike, M. Matsuno, T. Murayama, Y. Harada, and K. Inaba, *Appl. Surf. Sci.* 381, 32 (2016).
- [A25] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, and L.-J. Li, *ACS Nano* 8, 923 (2014).
- [A26] A.F. Rigosi, H.M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, and T.F. Heinz, *Nano Lett.* 15, 5033 (2015).
- [A27] Y. Gong, Si. Lei, Go. Ye, B. Li, Y. He, K. Keyshar, X. Zhang, Q. Wang, J. Lou, Z. Liu, R. Vajtai, W. Zhou and P. M. Ajayan, *Nano Lett.* 15, 6135 (2015).
- [A28] F. Zhang, W. Li, and X. Dai, *Solid State Commun.* 266 11 (2017).
- [A29] X.Hu, P. Yasaei, J. Jokisaari, S. Ögüt, A. Salehi-Khojin, and R.F. Klie, *Phys. Rev. Lett.* 120, 055902 (2018).
- [A30] P. Tsipas, S. Fragkos, D. Tsoutsou, C. Alvarez, R. Sant, G. Renaud, H. Okuno, A. Dimoulas, *Adv. Funct. Mater* 28, 182018 (2018).
- [A31] Y. Yu, G. Wang, S. Qin, N. Wu, Z. Wang, K. He, and X.-A. Zhang, *Carbon* 115, 526 (2017)
- [A32] H. Zhu, Q. Wang, L. Cheng, R. Addou, J. Kim, M.J. Kim, and R.M. Wallace, *ACS Nano* 11, 11005 (2017).
- [A33] H. Zhu, Q. Wang, C. Zhang, R. Addou, K. Cho, and R.M. Wallace, M.J. Kim, *Adv. Mater.* 29, 1606264 (2017).
- [A34] A. Ohtake, X. Yang, and J. Nara, *npj 2D Mater. Appl.* 6, 35 (2022)

3. 7. 2 CVDを用いた手法

3. 7. 2. 1 はじめに (2018年度)

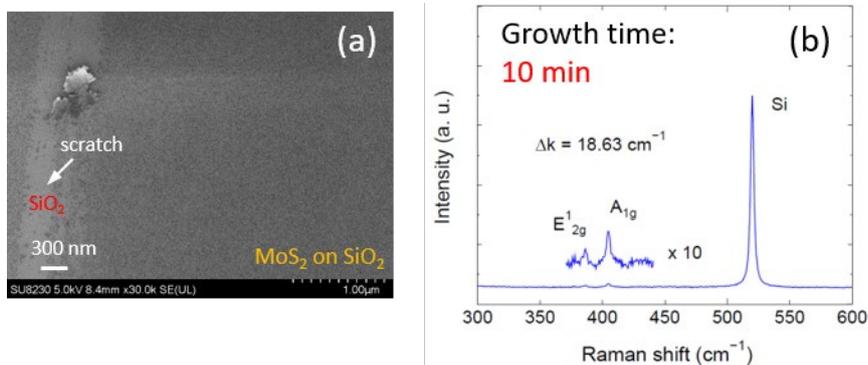
2018年度は、1) MOCVD法によるTMDCの大面积かつ高均一な合成に有用な原料ガスの選定と評価を行った。特に、2) オキシクロライド原料の有用性を明らかにするため、二硫化モリブデン (MoS_2) の合成を中心に、温度・圧力・ガス流量などの各種成膜パラメータが及ぼす影響について調査を行った。また、3) 最近注目されているアルカリ金属添加によるTMDC成長過程の触媒作用の検証実験も行った。

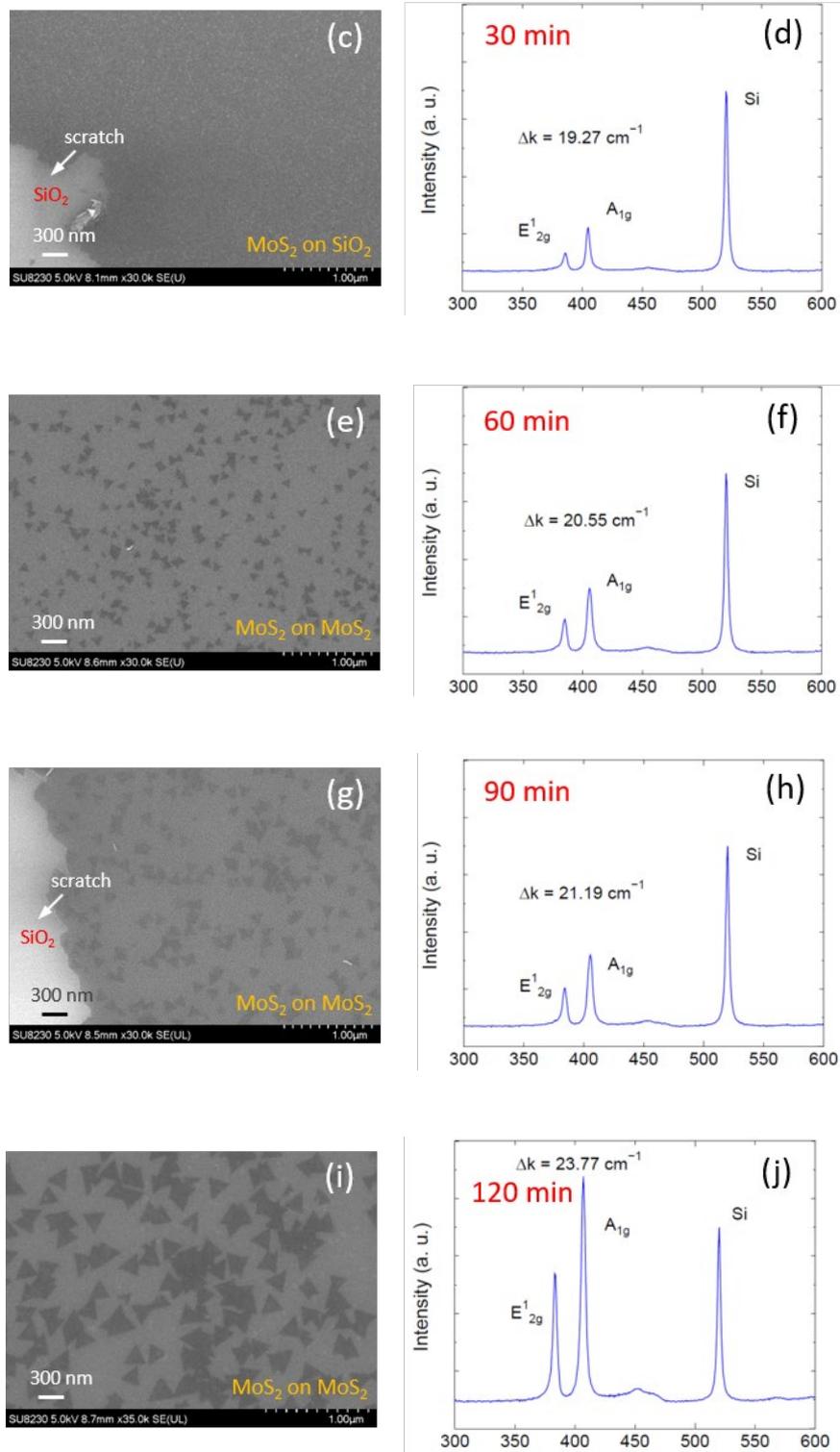
3. 7. 2. 2 MOCVD法による MoS_2 合成と成膜パラメータの影響

まず、MOCVD法によるTMDCの合成技術について述べる。MOCVD法は、GaAs系やInP系、GaN系などIII-V族半導体の薄膜ヘテロエピタキシャル成長法として広く利用されているが、半導体の構成元素、特に金属元素の出発原料ガスの選択が極めて重要になる。これは、原料ガスの性状が成膜過程の制御性や膜の純度・品質に非常に大きく影響するためである。一般的には、1) 室温付近（できれば室温以下）で十分な蒸気圧あるいは昇華圧を持つこと、2) 液体原料であること、3) 熱分解や反応温度が低いこと（成膜温度の低温化に関係）、4) 熱分解や化学反応により膜内に混入する不純物が少ないことなどが原料ガスの基本物性として望まれる。2)の液体原料であることは必須ではないが、特にモリブデン (Mo) やタングステン (W) のような高融点金属元素の原料については、1)に関連して低い蒸気圧の問題が一番の技術的ネックになると思われる。また、4)については成膜条件にも依存するので、実際に成膜実験を行って判断することになる。MOCVD法によるTMDC合成の報告はまだ少なく、固体原料の $\text{Mo}(\text{CO})_6$ や $\text{W}(\text{CO})_6$ のほか、液体原料であるMoやWのBis(tert-butylimido)bis(dimethylamido)化合物（以下、イミドアミド化合物）を使った例がある[B1-B4]。しかし、前者ではヘキサカルボニル基からの炭素 (C) 原子の膜内混入が、後者では原料分子内に含まれる窒素 (N) やCの混入が報告されており、高純度の膜形成は容易でない[B2-B5]。我々も当初、Wのイミドアミド化合物と H_2S を使って WS_2 の成膜を試みた。しかし、光学顕微鏡やラマン評価で単層 WS_2 の成膜を確認したものの、十分な強度のフォトルミネッセンス発光を観測できなかった。また、XPSによる元素分析の結果、膜内に相当量のNやCが不純物として取り込まれていることが判明し、これが光学特性劣化の原因と判断して、この原料ガスの使用を中止した。原料ガスの探索と有用性の判断を素早く行い、MOCVD法に適した原料ガスを早期に見出すことが先決と考えたためである。その後、分子内にNやCを含まない

MoO₂Cl₂やWOCl₄といったオキシクロライド原料に着目し、この原料の有用性評価を開始した。MoO₂Cl₂やWOCl₄はいずれも粉末・フレーク状の固体結晶であるが、室温～40℃付近でも揮発性を示すため、昇華によって MOCVD リアクタ内への原料輸送が期待できる。なお、これらの原料を使った MOCVD 型の TMDC 成膜の先行例はなく、我々独自の技術である。以下に 2018 年度に進めた MoO₂Cl₂ と H₂S を原料に使った MoS₂ の成膜結果の概要を述べる。

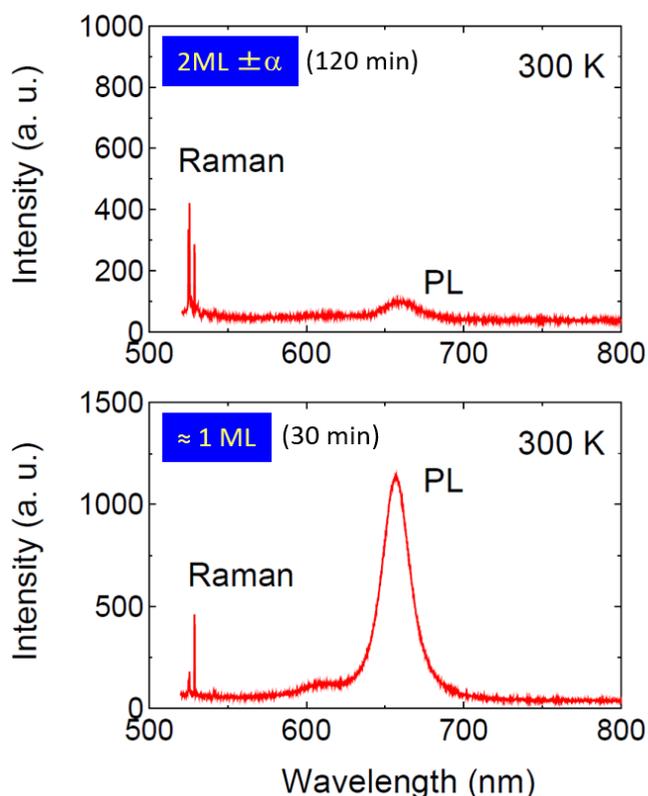
図⑦B-1(a)～(j)に、成膜温度 700℃、圧力 50Torr の条件下で、MoS₂ の成長時間を 10 分から 120 分まで変えた際の表面モフォロジの SEM 像と対応するラマンスペクトルを示した。MoO₂Cl₂ を入れた SUS 容器は 18.0℃に保ち、400sccm の N₂ キャリアガスを通して MOCVD リアクタ内に供給した。H₂S 流量は 2sccm である。その他、リアクタ内の総流量が 2.5SLM 成膜になるように N₂ ガスを流している。基板には 280nm 厚の熱酸化膜を形成した 2 インチ Si ウエハを用いた。成膜時間 10 分のサンプルで既に MoS₂ の堆積が認められるが、SiO₂ 上の被覆率はまだ低く、MoS₂ のラマン強度は 520cm⁻¹ の Si からのラマンピークと比べて非常に小さい。しかし、A_{1g} と E_{2g}¹ と呼ばれる MoS₂ の 2 つの基準振動モードの間隔は 18～19 cm⁻¹ であり、厚さが 1 分子層（1 ML=単層）の不連続膜が形成されていることを示している。その後、成膜時間 30 分でほぼ SiO₂ 表面を完全に被覆するが、この段階まで SEM 像では三角形ドメインは見えていない。つまり、単分子層高さの極めて小さなサイズの単結晶ドメインが 2 次元成長モードで成長し、それが凝集して、グレイン境界を持つ多結晶連続膜を形成したと考えられる。その後、さらに成膜時間を増やすと 2 層目の MoS₂ の成長が始まる。2 層目の MoS₂ の形状は明確な三角形形状になっており、成膜時間とともにサイズが増大していく様子も確認できる。MoO₂Cl₂ や H₂S の流量条件が同じであるにも関わらず、SiO₂ 上の 1 層目の MoS₂ と、2 層目の MoS₂ のモフォロジに大きな差があるのは興味深い。詳細な原因は不明であるが、原料種の下地への吸着状態や脱離の違い、その結果として付着確率や表面滞在時間が 1 層目と 2 層目で大きく変化していると思われる。なお、成膜時間 120 分のサンプルについては、ラマンのモード間隔から、2 層目の被覆が完了して 3 層目の成長が始まっている可能性がある。





図⑦-B1: MoS₂ サンプルの表面 SEM 像とラマンスペクトルの成長時間依存性

図⑦-B2 は、図⑦-B1 で示した成長時間 30 分と 120 分の MoS₂ サンプルの室温における顕微 PL スペクトルである。成膜時間 30 分のサンプルでは、658nm 付近に明瞭な PL 発光が見えており、膜厚が単層でバンド構造が直接遷移になるという予測とよく一致する。一方、120 分成膜のサンプルでは、同時に観測されるラマン強度と比べて非常に弱い PL しか見られない。これは、MoS₂ の膜厚が 2~3 層と増加して、バンド構造が間接遷移型に変化したためと考えられる。



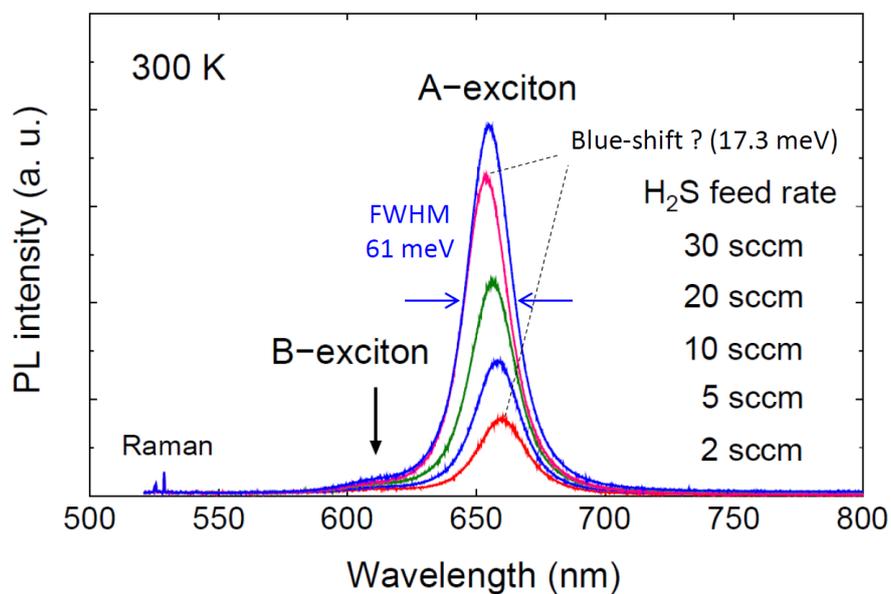
図⑦-B2: 代表的な MoS₂ サンプルの室温 PL スペクトル

次に、MoS₂ の成膜圧力と H₂S 流量の影響を調べた結果を図⑦-B3 に示す。まず図⑦-B3(a)は、図⑦-B1(c)で示した成膜条件のうち圧力以外の条件を同一にしたまま、成長圧力だけを 50Torr から 500Torr に変えたときの表面 SEM 像に対応する。ラマンスペクトルの 2 つのモード間隔から膜厚は概ね 1 層のまま変化がないと判断できるが、SEM 像から図⑦-B1(c)よりも 2 層目の成長がやや進んだようにも見える。この条件下では H₂S 流量は 2sccm であるが、さらに H₂S の流量を増加したときの変化の様子を図⑦-B3(b)~(d)に示した。H₂S 流量の増加により、連続膜であった MoS₂ が次第に千切れて不連続な島状のモフォロジへと遷移し、かつ SiO₂ 表面上の個々の島の形状が明確な三角形状へと変わっていく様子が観察された。

H ₂ S feed rate (sccm)	2	10	20	30
Difference b/w two Raman modes (cm ⁻¹)	19.9 (1 ML + α)	19.27 (1 ML)	18.63 (1 ML)	19.27 (1 ML)

図⑦-B3: 500Torr で成膜した MoS₂ サンプルの表面 SEM 像と
2つのラマンモード間隔の H₂S 流量依存性

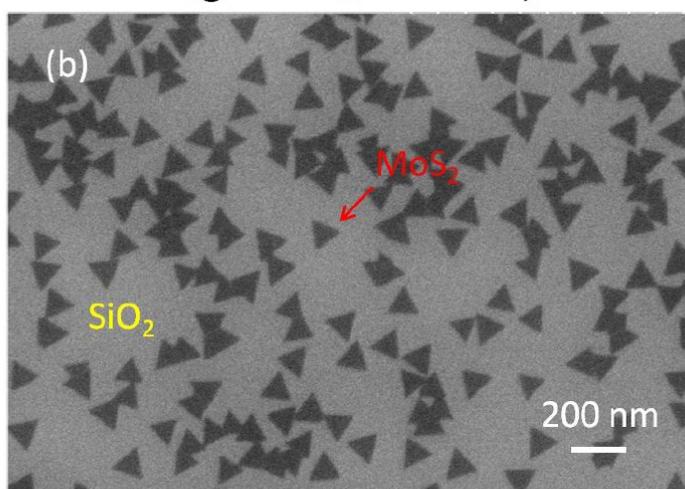
図⑦-B4 は、図⑦-B3 に示した全サンプルの室温 PL を比較した結果である。H₂S 流量の増加とともに PL の発光強度が上昇し、かつブルーシフトが見られる。H₂S が 2sccm から 30sccm に増えた結果、約 17meV シフトしている。この原因は現時点では不明であるが、H₂S 流量の増加によって成長島の横方向サイズが小さくなり、量子閉じ込め効果が現れ始めた可能性がある。つまり、量子ドット化の兆候と理解することができる。



図⑦-B4: 500Torr で H₂S 流量を変えて成膜した MoS₂ サンプルの PL スペクトル

次に、核形成過程に対する成長圧力 500Torr での MoO_2Cl_2 流量の影響を調べた。いわゆる過飽和度の効果である。図⑦-B5 は、圧力 500Torr、成膜温度 700°C で、 MoO_2Cl_2 容器への N_2 流量を 60sccm まで減少させ、小さな過飽和度で成膜を行ったサンプルの SEM 像である。 H_2S 流量は 20sccm で、成膜時間は 200 分とした。圧力と成長温度、および H_2S 流量条件が一致する図⑦-B3(c) と比較すると理解しやすいが、 MoO_2Cl_2 流量を減らすことにより、核密度の減少は明らかである。また、長い成長時間のため綺麗な三角形状の成長核が形成されている。ただし、そのサイズは $0.1\mu\text{m}$ 程度と依然として小さい。

200 min growth@ 500Torr, 700°C



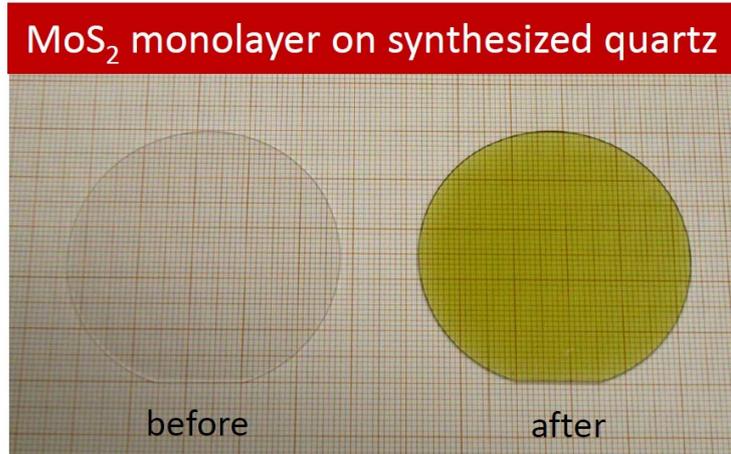
N_2 feed rate in MoO_2Cl_2 @18°C: 60 sccm

H_2S : 20 sccm

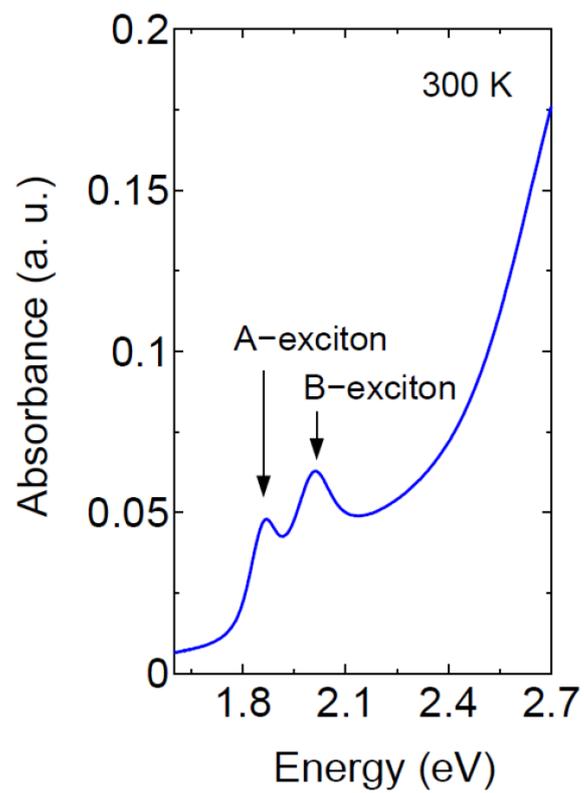
図⑦-B5: 低い MoO_2Cl_2 流量で成膜した MoS_2 サンプルの SEM 像

本研究プロジェクトの TMDC の応用は光学フィルタ作製である。そのため、石英などの透明基板上に TMDC を成長し、その吸収スペクトルを評価することは非常に重要である。ここでは次年度以降の予備検討の意味も含めて、1 分子層相当の完全被覆の連続膜が得られた図⑦-B1(c) のサンプルと同一条件、すなわち 700°C、50Torr、 MoO_2Cl_2 容器への N_2 流量 400sccm、 H_2S 流量 2sccm、成長時間 30 分で 2 インチの合成石英基板上に MoS_2 成膜を行い、透過吸収スペクトルの評価を行った。

まず、図⑦-B6 は 2 インチ合成石英基板上に 1 ML 相当の MoS_2 の成長を行った前後のウエハの写真である。わずかに 1ML (=約 0.65nm) の MoS_2 成長を行ったのみだが、半透明の黄色に着色しているのがわかる。 MoS_2 の大きな光吸収係数を示唆する結果である。



図⑦-B6: 2 インチ合成石英基板上に 1 ML 相当の MoS₂ を成膜した前後のウエハ写真



図⑦-B7: 合成石英基板上に成膜した 1 ML 相当の MoS₂ の透過吸収スペクトル

図⑦-B7は作製したサンプルの吸光度を分光光度計で測定した室温での吸収スペクトルである。A 励起子のほか、価電子帯のスピン・軌道相互作用により大きくエネルギー分離した B 励起子吸収も明瞭に見えており、MOCVD 法で成膜した MoS_2 の光学特性が良好であることを示唆している。また、Lambert-Beer 則から求めた MoS_2 の A 励起子付近での光吸収率は約 10% であり、膜厚が予想どおり 1ML (=約 0.65nm) と仮定すると理論値に近い大きな吸収係数が実現できていることになる。ただし、このような明瞭な吸収スペクトルが観測された一方で、合成石英上に成長した本サンプルの MoS_2 からは PL 発光が観測されなかった。MOCVD ではサセプタのみを赤外線加熱するコールドウォール加熱方式であることに加えて、合成石英の熱伝導率が低いため、合成石英基板の実効的な表面温度が低いことが原因と考えられる。しかし、ここにデータは示さないが、成膜温度の設定値を 100°C 程度高くし、800°C 付近で成膜すると PL 強度が回復するという初期データを得ている。

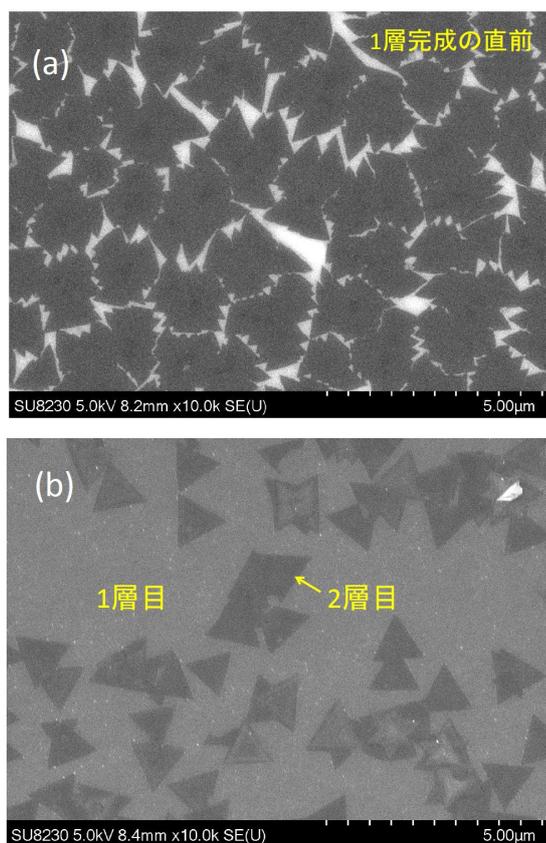
3. 7. 2. 3 ガラス基板によるアルカリ金属触媒効果の検証

最後に、アルカリ金属の触媒効果を使った MOCVD 法による MoS_2 成膜技術の初期的成果について述べる。最近、三酸化モリブデン (MoO_3) や三酸化タングステン (WO_3) の粉末原料を硫黄 (S) とともに石英管内に置き、これらを昇華・輸送して MoS_2 や WS_2 の成膜を行う従来型 CVD 法において、 MoO_3 や WO_3 と一緒あるいは付近に NaCl の粉末結晶を置くと、 MoS_2 や WS_2 成膜温度の低温化や単結晶ドメイン増大、結晶の高品質化など、様々な効果があることが報告されている [B6-B8]。現在のところ詳細なメカニズムは不明だが、NaCl の Na 元素が MoS_2 や WS_2 の合成反応過程に触媒的な作用を及ぼすことが議論されている。これを受けて、MOCVD 型の成長法においても、固体の NaCl をリアクタ内に置いて同様の効果を得たとの報告例もある [B9, B10]。そもそも、2015 年春に Nature 誌に公表された MoS_2 や WS_2 の MOCVD 成長の成功を大々的に報じた論文 [B1] でも、反応性ガスの導入口に NaCl 等の「塩」を置いたとの説明がされていた。著者らは原料ガスの脱水・乾燥効果を狙ったとしているが、この「塩」の効果は単結晶ドメインサイズの増大に絶大な効果があると報じていた。最近の NaCl プームが到来する以前の報告であり、当時あまり注意喚起されなかったが、いま改めて考察すると同じ現象に基づくものと考えられる。なお、歴史的に紐解くと、スパッタを使った MoS_2 の合成プロセスにおいて、NaF の添加や NaCl 結晶を基板に用いると MoS_2 の層状結晶の配向性や高品質化に大きな効果があることが既に 2001 年頃から報告されている [B11, B12]。

今回、我々はできるだけ簡便な手法で Na 添加効果を確認するため、相当量の Na_2O 成分を組成に含んだガラスに着目し、これを基板に用いて MoS_2 の MOCVD 成長を試みた。具体的には、“アルカリ・アルミノ・シリケートガラス”と呼ばれる透明ガラスを使用した。このガラスは、いわゆるソーダライムガラスと比較して 100°C 以上高い軟化点 (約

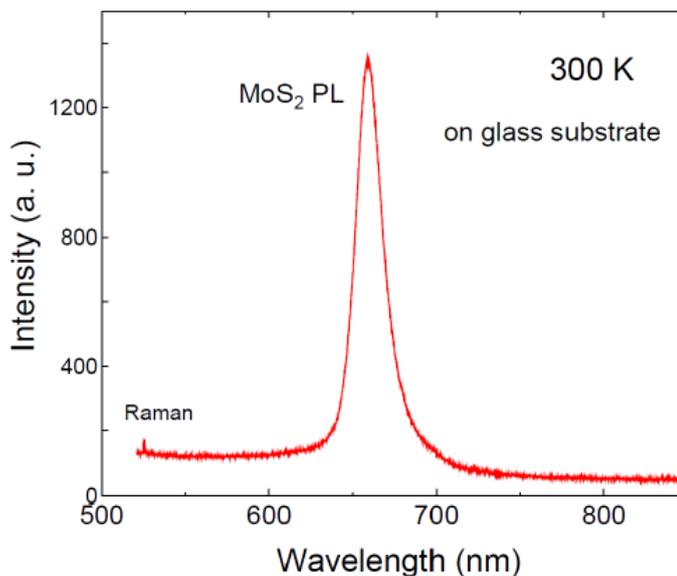
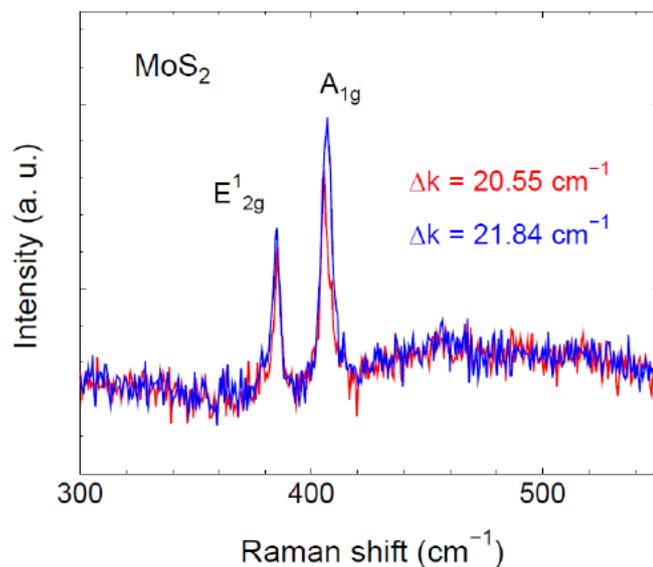
830°C) を持つため、長時間でなければ MOCVD 成長の基板に充分利用できると判断した。このガラス基板を使用する MOCVD 法も我々独自の手法である。アルカリ・アルミノ・シリケートガラスは複数メーカーより入手できるが、ガラス組成の詳細は各社の機密事項であり開示されていない。しかし、カリウム (K) とのイオン交換を通じて化学強化を行う目的に開発されたもので、10~20%重量比の Na_2O が含まれていると予測している。

図⑦-B8 は、アルカリ・アルミノ・シリケートガラス基板上に、成長温度 700°C で成長した MoS_2 の代表的なモルフォロジーを SEM 観察した結果である。成長圧力、および MoO_2Cl_2 や H_2S 流量は変えてあるが、ここでは詳細の説明は省く。アルカリ・アルミノ・シリケートガラス基板上への成膜結果の特徴は、第一に図⑦-B8(a) のように 1 層以下でもガラス上に数 μ 級のサイズのグレインが容易に得られることである。これは、 SiO_2/Si 基板上のグレインサイズより 10 倍~100 倍程度大きい。第二に、図⑦-B8(b) のように 2 層目以降の MoS_2 として表面に現れる三角形のドメインの形成密度が低く、かつサイズも $1\mu\text{m}$ 程度と大きいことも特徴として挙げられる。次年度以降の詳しい研究調査が必要であるが、今回の初期的結果から、ガラス基板の使用により MoS_2 の形成反応過程が促進されており、アルカリ・アルミノ・シリケートガラスの有用性を確認できた。



図⑦-B8: ガラス基板上に成膜した MoS_2 ; (a) 1 層被覆直前、(b) 2 層目の成長

図⑦-B9 に図⑦-B8 (b) の MoS₂ 膜から得られたラマンスペクトルと PL スペクトルを示した。ラマン信号強度は強くないものの、2つの振動モードのピークは鋭く、その波数間隔は概ね単層であることを示唆している。PL 発光強度は同時観測されるラマン信号と比べて非常に強く、高品質の MoS₂ 膜が得られた。以上のように、アルカリ・アルミノ・シリケートガラス上に MOCVD で成膜を行うと、高品質の MoS₂ 連続膜が得られるという極めて重要かつ有望な結果を明らかにした。



図⑦-B9: ガラス基板上に成膜した MoS₂ のラマン(上)と PL スペクトル(下)

3. 7. 2. 4 まとめ (2018 年度)

以上のように、2018 年度はオキシクロライド原料を使った MOCVD による二硫化モリブデン (MoS_2) の合成実験を行い、独自に見出した MoO_2Cl_2 原料ガスの有用性を確認できた。また、TMDC 合成時の温度・圧力・ガス流量などの成膜パラメータが及ぼす影響を調べ、核形成や成膜過程の精密制御に向けた多くの基礎的な知見を得ることができた。さらに、アルカリ金属添加による TMDC 成長過程の触媒作用の検証実験を行い、その効果を明確に確認するとともに、ガラス基板を用いる簡便かつ効果的な手法開発にも成功した。

2019 年度は、引き続きオキシクロライド原料を用いた TMDC の MOCVD 合成技術の向上を行う。特に、ヘテロ構造作製を念頭に MOCVD で合成可能な TMDC 材料の拡張を進める。また、アルカリ金属による触媒成長技術を、さらに高度で実用的なものとするための技術開発を進める。

参考文献

- [B1] K. Kang *et al.*, Nature **520**, (2015) 656.
- [B2] S. M. Eichfeld *et al.*, ACS Nano **9**, (2015) 2080.
- [B3] B. Kalanyan *et al.*, Chem. Mater. **29**, (2017) 6279.
- [B4] B. Kalanyan *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **37**, (2019) 010901-1.
- [B5] X. Zhang *et al.*, J. Electron. Mater. **45**, (2016) 6273.
- [B6] S. Li *et al.*, Appl. Mater. Today **1**, (2015) 60.
- [B7] F. Reale *et al.*, Sci. Rep. **7**, (2017) 14911.
- [B8] Z. Wang *et al.*, Nanotechnol. **28**, (2017) 325602.
- [B9] H. Kim *et al.*, nano Lett. **17**, (2017) 5056.
- [B10] J.-G. Song *et al.*, Nanotechnol. **28**, (2017) 465103.
- [B11] N. Barreau *et al.*, phys. stat. sol. (a) **187**, (2001) 427.
- [B12] N. Barreau *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, (2002) 1197.

3. 7. 2. 5 はじめに (2019 年度)

2019 年度は、業務計画に沿って以下の研究を行った。まず、1) 今後の研究で必要になる異種の TMDC 材料間の積層合成技術、すなわちヘテロ成膜技術の開発に備えるため、MOCVD 法で合成可能な TMDC 材料系の拡張を進めた。具体的には、タングステン (W) 系の TMDC である二硫化タングステン (WS_2) の薄膜形成のため、W のオキシクロライド原料ガスとして $WOCl_4$ を選定し、 WS_2 の成膜可否と成膜条件を調べることで $WOCl_4$ 原料の有用性を評価した。次に、2) 2018 年度着手したアルカリ金属元素を含むガラス基板上への二硫化モリブデン (MoS_2) の触媒的成膜技術に関する詳細な研究を実施し、成長パラメータと核密度、単結晶ドメインの形状や大きさとの関係を明らかにした。また、3) アルカリ金属元素による触媒効果をガス原料添加によって実現する新技術の可能性を調べるため、MOCVD 装置の石英リアクタの改造とガス系の追加を行った。

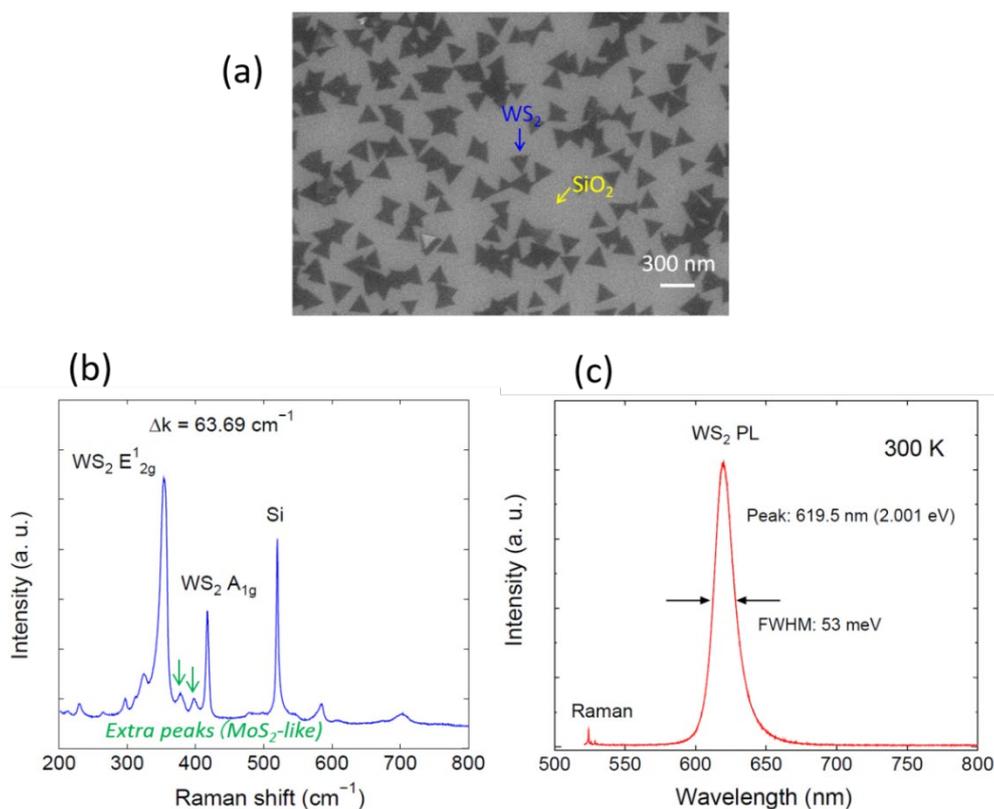
3. 7. 2. 6 オキシクロライド原料を使った WS_2 の MOCVD 成長

2018 年度の研究では、TMDC の代表的物質である MoS_2 の MOCVD 成長技術の開発を進め、モリブデン (Mo) の原料ガスとして MoO_2Cl_2 の有用性を明らかにした。これまで、遷移金属元素である Mo の出発原料として MoO_2Cl_2 のようなオキシクロライド原料を使用した報告はなく、我々独自の技術である。オキシクロライドは分子構造内に窒素 (N) や炭素 (C) を含まないため、 MoS_2 膜内にこれらの不純物元素が原理的に取り込まれず、高純度かつ高品質の MoS_2 膜が得られやすいという利点がある。2019 年度の研究では、はじめに今後必要になる異種の TMDC 材料間の積層合成技術、すなわちヘテロ成膜技術の開発に備えるため、タングステン (W) 系の TMDC である WS_2 の薄膜形成にオキシクロライド原料を使った MOCVD 法を拡張する研究を行った。具体的には、W 元素のオキシクロライド原料ガスとして $WOCl_4$ を選定し、 WS_2 の成膜可否や成膜条件を調べ、 $WOCl_4$ 原料ガスの有用性を評価した。

$WOCl_4$ は MoO_2Cl_2 と同じく粉末・フレーク状の固体結晶であるが、正確な蒸気圧は不明である。しかし、合成メーカーから得た昇華精製時の情報から、室温での蒸気圧は MoO_2Cl_2 よりも 1 桁程度低いことが推定された。そのため、 MoO_2Cl_2 の場合には MOCVD 法での使用時の昇華温度を 18°C としたが、 $WOCl_4$ では SUS 容器の保温温度を $40^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$ に設定して実験を行った。また、 $WOCl_4$ の再凝集を防止するため、下流側の SUS 配管や MFC 等の機器を全て 70°C 付近に加熱した。以下に $WOCl_4$ と H_2S を原料に使った WS_2 の成膜結果の概要を述べる。

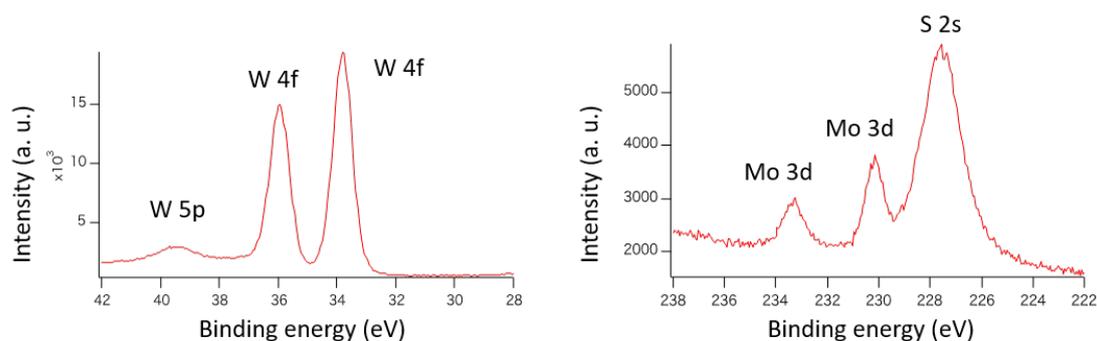
図⑦B-10(a) に、温度 700°C 、圧力 500 Torr で 1 時間成膜したサンプルの SEM 像を示した。MOCVD リアクタ内への $WOCl_4$ の供給は、 40°C に保温した SUS 容器に 400 sccm の

N₂を導入して行った。また、硫黄 (S) 原料としては 100%換算で 20 sccm の H₂S を W 原料と同時に供給し、その他にリアクタ内のガス総流量が 2.5 SLM になるように N₂ キャリアガスを流した。基板には 280 nm 厚の熱酸化膜 (SiO₂) を形成した 2 インチ Si ウエハを用いた。図に示すように、1 辺が約 200 nm (= 0.2 μm) の正三角形の単結晶ドメインと思われる WS₂ の成膜を確認した。三角形ドメイン部について、室温で測定した顕微ラマン散乱と顕微フォトルミネッセンス (PL) のスペクトルを図⑦B-10 (b) と (c) に示した。ラマンおよび PL 測定の励起光には波長 514.5 nm の Ar⁺ レーザを用いた。ラマンスペクトルには、520 cm⁻¹ の Si 基板からのピークのほか、WS₂ に由来する A_{1g} と E_{2g}¹ (あるいは 2LA(M)) の 2 つの振動モードの信号が明瞭に観測されている。この 2 つのピーク波数間隔が 63.7 cm⁻¹ であることと、E_{2g}¹ (あるいは 2LA(M)) と A_{1g} の強度比が約 2 であることから、成膜した WS₂ ドメインの層数は単層と考えられる [B13]。また、(c) の PL 強度がラマンピークに比べて非常に強いことや PL 発光エネルギーの位置から、成膜した WS₂ は直接遷移型のバンド構造を持つ単層 WS₂ と判断できる。



図⑦B-10: (a) WS₂ サンプルの表面 SEM 像と (b) ラマンおよび (c) PL スペクトル

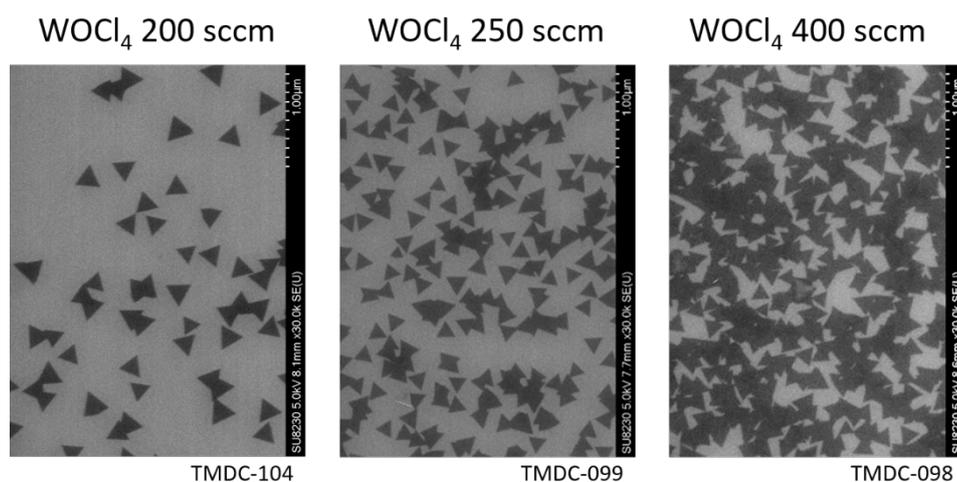
ところで、図⑦B-10(b)のラマンスペクトルを詳しく見ると、 WS_2 の A_{1g} と E_{2g}^1 モードの間に強度の小さな2つのサブピークが存在する。これは MoS_2 に起因したラマン信号と考えられ、 WS_2 膜中に少量の MoS_2 成分が取り込まれて混晶化していることが予想される。 WS_2 中への MoS_2 の混入の証拠を得るため、XPS分析を行ったところ図⑦B-11に示すスペクトルを観測した。このXPSスペクトルより、 WS_2 が膜の主成分であることのほか、予想どおり MoS_2 が含まれていることが明らかとなった。スペクトルの解析により、 Mo の混入量は W との原子組成比で約5~10%と見積もられる。このような WS_2 への MoS_2 混入の原因として、1) $WOCl_4$ 原料中に MoO_2Cl_2 のような蒸気圧の高い成分が不純物として混入しており、それが成膜過程で取り込まれる可能性(原料由来)と、2) MOCVD装置の石英リアクタやカーボンサセプタ上に以前行った MoS_2 の成膜実験で生じた Mo を含む堆積物が残留しており、そこに含まれる Mo が不純物として取り込まれる可能性(堆積物由来)の2つが考えられる。1)に関しては、元来 W と Mo は同族元素であり、元素の精製過程において相互分離が比較的難しいとされている。そのため、特段の精製を施さない通常グレードの W 金属原料から合成された $WOCl_4$ には、ある程度の Mo 原料が混在していると思われる。そこで、高価ではあるが、 Mo 不純物を1ppm以下まで精製した高純度 W 金属から合成した $WOCl_4$ を新たに入手した。詳細データは示さないが、高純度グレードの $WOCl_4$ 原料を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)で調べた結果、 Mo 不純物量は十分に低減されていた。しかし、高純度の $WOCl_4$ を原料に用いて WS_2 成膜を行い、ラマン測定とXPS測定を行ったが、 Mo 混入の程度に変化はなかった。これらの状況から、 WS_2 中への Mo 成分の混入はMOCVDリアクタ内の堆積物由来と推察している。研究上の都合から、現在は頻りにリアクタのクリーニングを行っていないが、 WS_2 成膜前に Mo 堆積物の除去を徹底的に行えば混入は避けられるものと思われる。しかし、将来ヘテロ構造を作製する場合、同一レシピ内で WS_2 と MoS_2 の成膜を行うことになるから、相互の混入の問題はいずれ解決すべき重要な技術課題になる可能性がある。しかし、ここではこのような課題があることを述べるに留めておく。



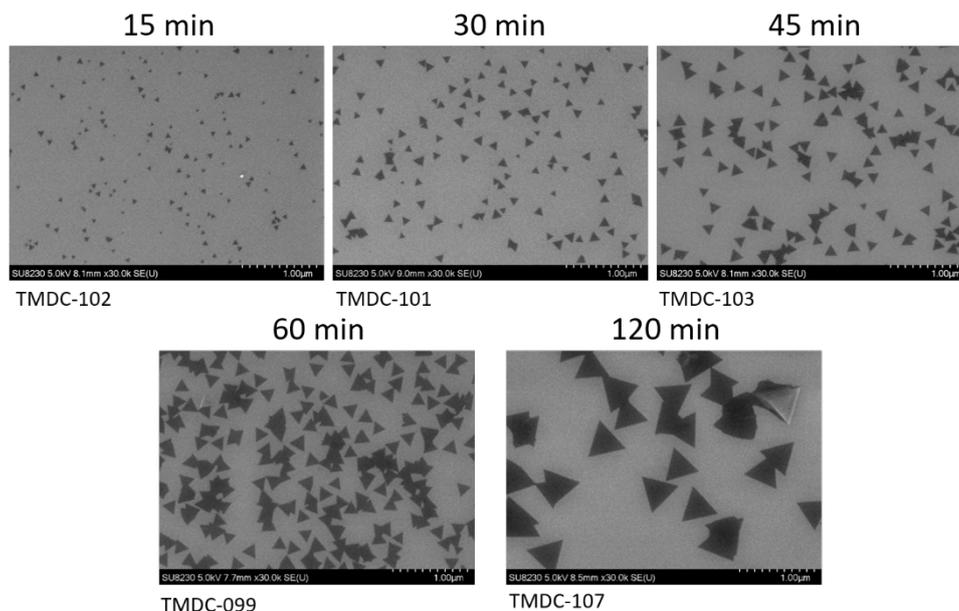
図⑦B-11: WS_2 サンプルのXPSスペクトル

図⑦B-12は700°C、500 Torr、1時間成膜の条件を一定にしたうえで、45°Cに保ったWOCl₄のSUS容器に導入するN₂ガス流量を変えて、WS₂膜のモフォロジ変化をSEM観察した結果である。いずれの条件でも個々のWS₂の三角形ドメインのサイズは1辺200 nmでほぼ同じであるが、WOCl₄供給量の増加により核密度が増加していることがわかる。

一方、図⑦B-13はWOCl₄供給量を250 sccmの一定にしたまま、成膜時間を変えた場合のモフォロジ変化を示している。成膜時間の増加は核密度にあまり影響を及ぼさず、個々のWS₂成長核のサイズ増大に効いていることが明らかである。

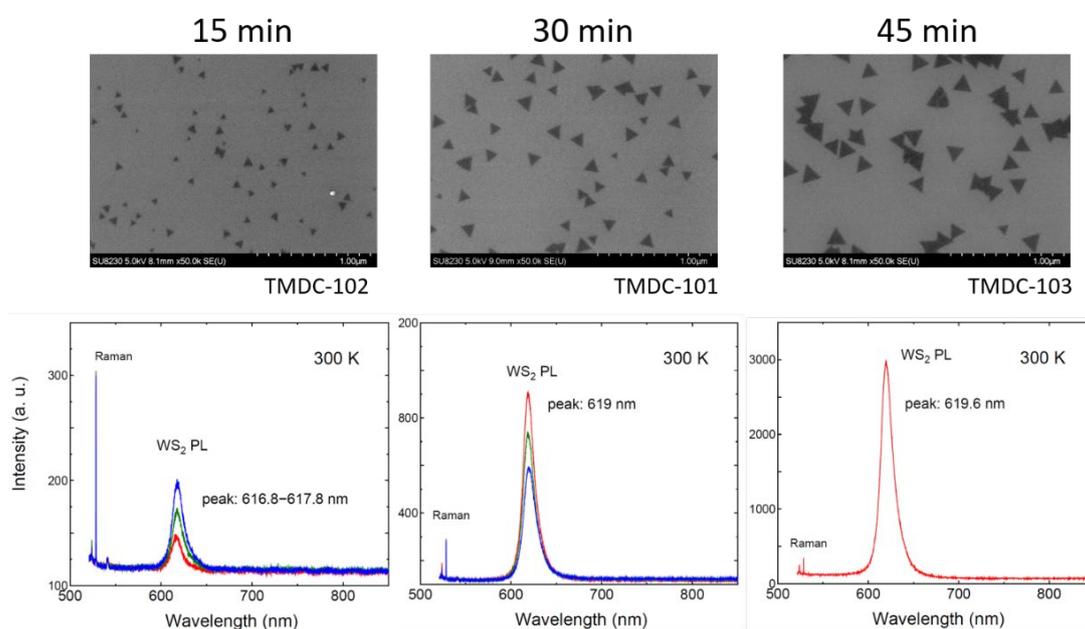


図⑦B-12: 700°C, 50Torr で1時間成膜したWS₂のWOCl₄流量依存性



図⑦B-13: 700°C, 50Torr で成膜したWS₂の成膜時間依存性

図⑦B-14には、図⑦B-13の成膜時間の短い3つの場合(15 min~45 min)について、室温でのPLスペクトルを示した。PLスペクトルは90倍の対物レンズを使った顕微PL装置で得られたものであり、励起スポットサイズは直径 $\phi 1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 程度である。そのため、観測視野内にある数個~十数個程度の複数の三角形ドメインからのPL発光スペクトルということになる。いずれのサンプルからも明瞭なPLスペクトルが得られているが、成膜時間を短くするに従い、発光スペクトルのピーク位置が短波長化している。15 minのサンプルは、45 minのものより約9 meVブルーシフトしている。この原因は現時点で必ずしも明確ではないが、成膜時間15 minの場合にはSEM観察による三角形ドメインの1辺の長さは100 nm以下となっており、 WS_2 ドメイン内の励起子の横方向の量子閉じ込め効果が一つの可能性として考えられる[B14]。



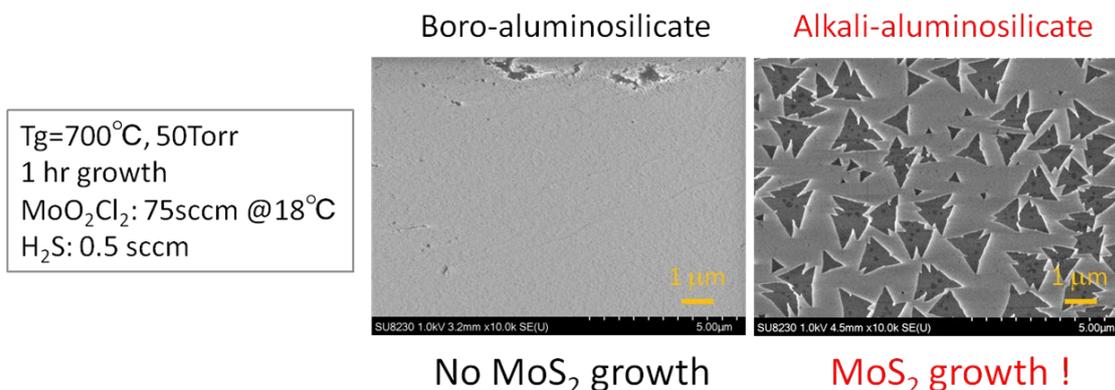
図⑦B-14: 成膜時間の異なる WS_2 サンプルの室温PLスペクトル

以上のように、 MoS_2 における MoO_2Cl_2 原料と同様に、 WS_2 においてもオキシクロライド原料である WOCl_4 が高品質な WS_2 のMOCVD成長に極めて有用であることを明らかにした。また、今回 WS_2 の成膜を実現した 700°C の成膜温度は、従来から広く使われている WO_3 原料を使った粉末CVD法と比べて 100°C 以上も低温である[B15]。しかも、この WS_2 の成膜温度が MoO_2Cl_2 原料を使った MoS_2 のMOCVDの温度領域と重なることは技術的観点から非常に重要であり、今後 MoS_2 と組み合わせたヘテロ構造の形成に役立つと考えられる。

3. 7. 2. 7 ガラス基板上の MoS₂ 単層膜の触媒的 MOCVD 成長技術

次に、ガラス基板上への MoS₂ の MOCVD 成長技術について述べる。2018 年度の研究で、アルカリ・アルミノ・シリケートガラスと呼ばれる特殊な組成を持つガラスを基板に用い、ここに MoO₂Cl₂ と H₂S を原料に使った MOCVD 法を行うと MoS₂ の成膜速度の大幅な増大が起こることを見出した。ガラス基板内に含まれる Na 元素成分が MoS₂ の成膜過程に触媒的に作用するものと推察される [B16- B18]。2019 年度は、この新技術について詳細な研究を実施し、核密度やドメインサイズ等に対する各種成長パラメータの影響を調べた。

アルカリ・アルミノ・シリケートガラスは、スマートフォンやタブレットの化学強化カバーガラスの素材として開発された特殊な組成を持つ機能性ガラスであり、ガラスの主成分として SiO₂ のほか Al₂O₃ や Na₂O などが相当量含まれていることが特徴である。本来の用途である強化ガラスの製造工程では、高温の硝酸カリウム (KNO₃) 融液に素材となるガラスを浸し、ガラス中の Na と溶液中の K のイオン交換反応を起こさせる。これにより、ガラス表面付近に原子半径の大きな K が導入され、ガラス表面に圧縮歪みが誘起される結果、ガラスの大幅な強度向上が実現される。ガラス中の Al₂O₃ は、ガラス内の可動イオンであるアルカリ金属元素の移動度を上げて、イオン交換による化学強化層の厚さ増大や反応時間の短縮の役割を果たしている。我々の第一の狙いは、ガラス内に存在する Na₂O 成分由来の Na 元素の触媒効果であるが、アルカリ・アルミノ・シリケートガラスのように組成内に Al₂O₃ が含まれるとガラスの軟化点が上昇する傾向があり、MOCVD 成長の基板に利用した際に熱変形を抑制できるなど副次的な効果も期待した。実際、Na を含むガラスとして一般的に用いられるソーダライムガラスの軟化点は 730°C 付近であるが、今回我々が選定したアルカリ・アルミノ・シリケートガラスの軟化点は 820°C 付近と 100°C 程度高い。そのため、700°C~800°C で成膜を行う MOCVD 法の基板として有利であり、ソーダライムガラスとの明確な差別化項目となる。実際、前記の成長温度の範囲では充分仕様に耐えうることを確認している。



図⑦B-15: 2種類のアミノ・シリケートガラス基板上に成膜した MoS₂

X-ray Fluorescence (WDX) : by Rigaku ZSX Primus II

Unit: weight%

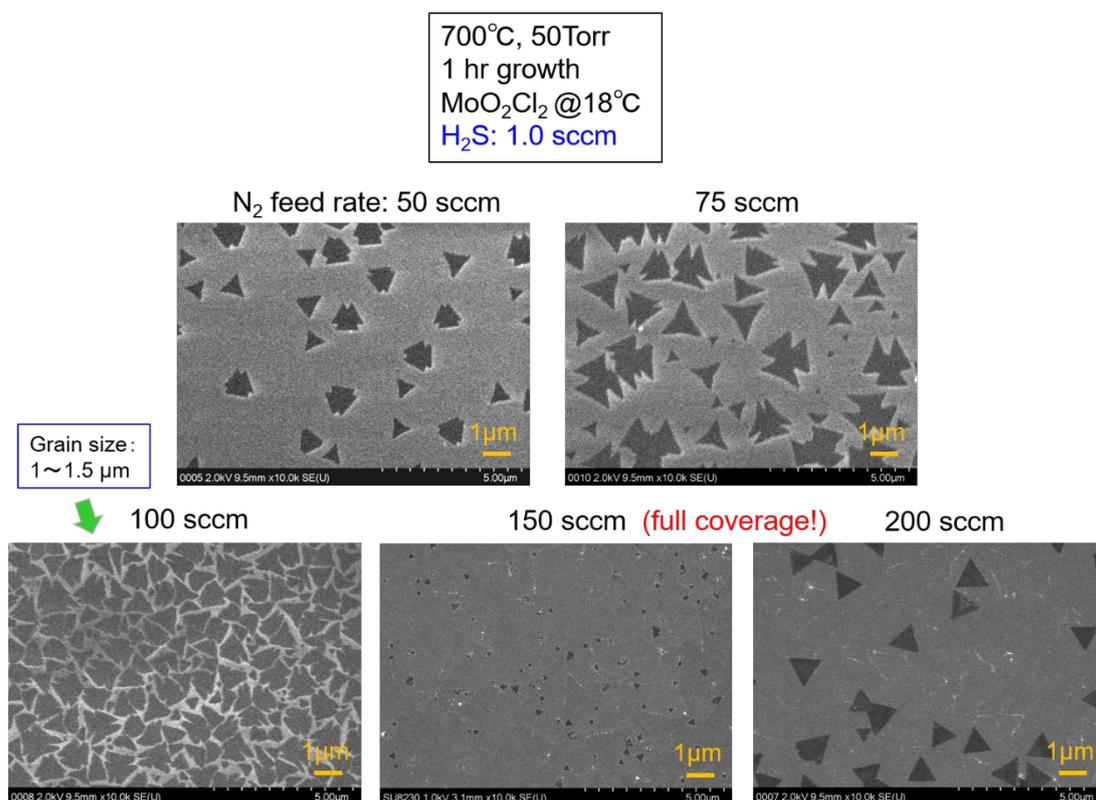
	Boro- aluminosilicate (alkali-free)	Alkali- aluminosilicate	Soda-lime (NIST standard)
Softening temperature	~970°C	above 820°C	~730°C
SiO ₂	62.6	63.2	72.08
Al ₂ O ₃	18.5	13.8	1.8
Na ₂ O	0.0333	9.84	14.39
K ₂ O	-	6.77	0.41
(B ₂ O ₃)	(7.94)	-	-
MgO	1.16	5.10	3.69
CaO	8.50	0.0302	7.11
ZrO ₂	0.0221	1.20	-

表⑦B-1: 蛍光 X 線分析による各種ガラス基板の組成分析

図⑦B-15 は、2 種類の代表的なアルミノ・シリケートガラスである“ボロ・アルミノ・シリケートガラス”と“アルカリ・アルミノ・シリケートガラス”を基板に使い、700°C、50 Torr、1 時間成膜の条件下で MoS₂ の MOCVD 成長を行って、モフォロジーの違いを SEM で比較したものである。また、表⑦B-1 には、前記 2 種類のアルミノ・シリケートガラスの組成を蛍光 X 線分析で実測した結果を示した。一番右側の欄に示したソーダライムガラスの組成は実測値ではなく、NIST から公表されている標準サンプルの組成の参考値である。ボロ・アルミノ・シリケートガラスは“無アルカリガラス”とも呼ばれ、液晶表示パネル向けのポリシリコンの TFT 製造工程に使われている半導体グレードのガラスである。表⑦B-1 に示すように、ボロ・アルミノ・シリケートガラスには耐熱性（軟化点）向上のため相当量の Al₂O₃ が含まれているが、トランジスタの動作電圧の変動要因となるコンタミ混入防止ため、Na₂O などアルカリ成分は排除されている。その代わりに、熱膨張係数を小さくする目的で B₂O₃ 組成を高めてあるのが特徴である。様々な熱工程を経る半導体デバイスの製造では、熱歪みによる割れを防止する観点からガラス基板に小さな熱膨張が要求されるためである。一方、アルカリ・アルミノ・シリケートガラスには、Al₂O₃ のほか 16% を超える量の Na₂O と K₂O のアルカリ成分が含まれている。図⑦B-15 のように、MOCVD 法で MoS₂ 成膜を同一条件で行ったにも関わらず、ボロ・シリケートガラス基板には全く成膜が観測されなかったが、アルカリ・アルミノ・シリケートガラス基板では 1 辺が 1 μm 程度の MoS₂ の三角形ドメインが形成された。この結果は、MoS₂ 成膜に対するガラス基板中の Na 成分の触媒効果を明確に示している。以下に、MOCVD 法によるアルカリ・アルミノ・シリケートガラス基板への MoS₂ 成膜について、

いくつかの代表的な成長パラメータに対する依存性を述べる。

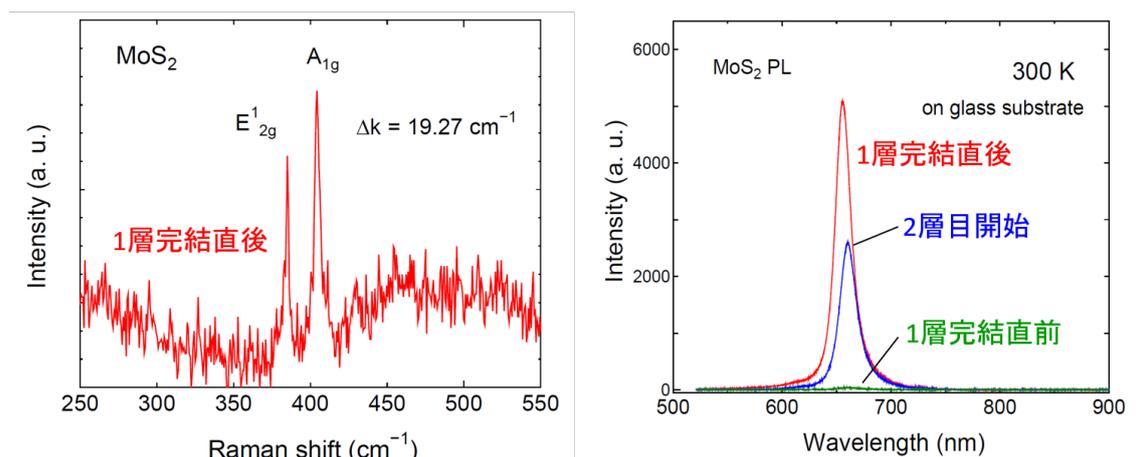
図⑦B-16は、成膜温度 700°C、圧力 50 Torr の条件下で、SUS 製の MoO_2Cl_2 原料容器への N_2 ガス供給量を 5 水準変えて 1 時間の成膜を行った場合の MoS_2 の表面 SEM 像である。 MoO_2Cl_2 供給量が少ない場合、ガラス基板上に一边が 1~1.5 μm の三角形ドメインが形成されたが、供給量の増大に伴いドメインが接近して合体寸前の状況が観察された。さらに MoO_2Cl_2 供給量を増加すると、グレイン間の隙間が優先的に stitching されて単層の連続膜となり、その後、2 層目の成膜が始まる様子が観察された。なお、ここで観察された一連の MoO_2Cl_2 流量依存性を見ると、いずれのサンプルでもドメインサイズはほぼ同じであり、むしろ核密度が変化していることがわかる。これは、図⑦B-12 で述べた SiO_2/Si 基板上的 WS_2 の結果とよく一致しており、単位時間当たりの Mo 原料の供給量は、主に基板上的核形成密度の支配要因として働いていることを示している。



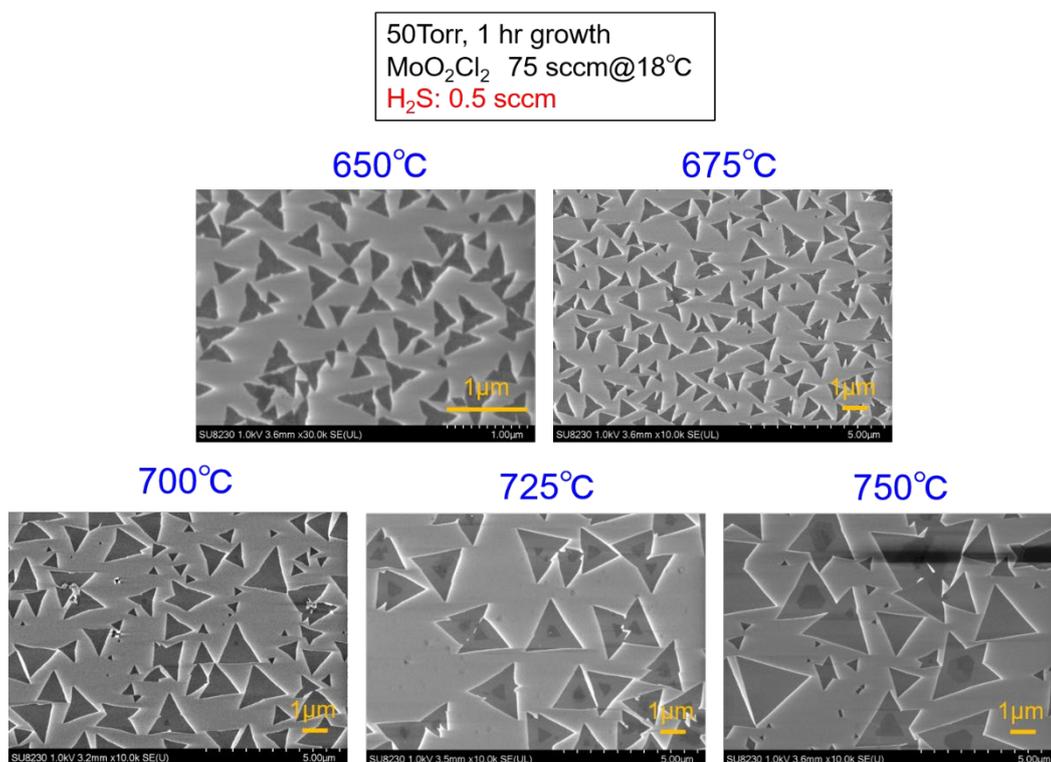
図⑦B-16: ガラス基板上に 700°C, 50Torr で 1 時間成膜した MoS_2 の MoO_2Cl_2 流量依存性

図⑦B-16のサンプルのうち、 MoO_2Cl_2 流量=200 sccmを除く全てのものが単層 MoS_2 であることを、ラマンスペクトルの E_{2g}^1 と A_{1g} モードの波数間隔から確認した。代表的な結果として、図⑦B-17 (左) にドメインが結合して単層連続膜となった直後のサンプルから

のラマンスペクトルを示した。また、図⑦B-16のいずれのサンプルからも室温で強いPLスペクトルが観測された。特に、図⑦B-17 (右) のPLスペクトルに示すように、ドメイン間のギャップがstitchingされて単層連続膜になると、PL強度が一段と強くなる興味深い現象が見られた。このように、ラマンとPL測定の結果からガラス基板上にMOCVD法で形成したMoS₂膜が極めて高品質であることが明らかになった。



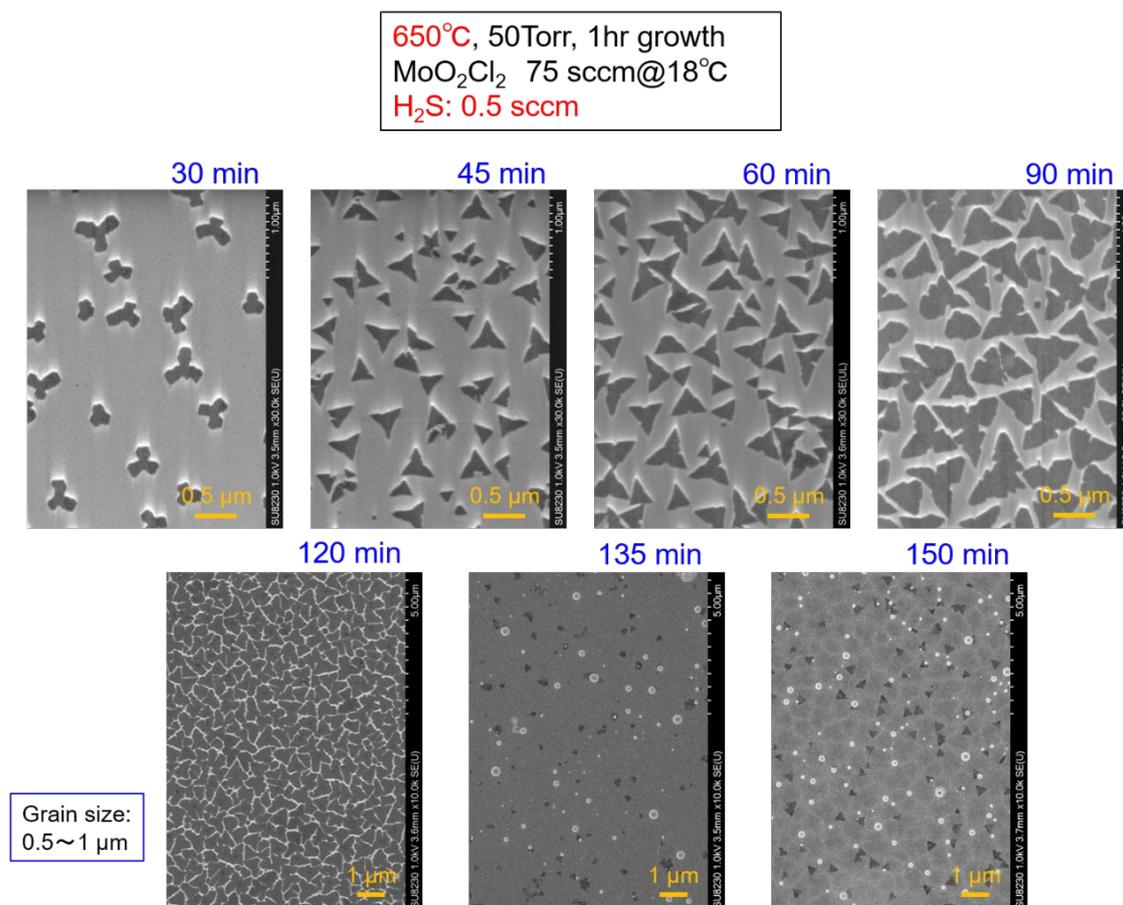
図⑦B-17: ガラス基板上に成膜した MoS₂ のラマンスペクトル (左) と PL スペクトル



図⑦B-18: MOCVD によるガラス基板上の MoS₂ の成膜温度依存性

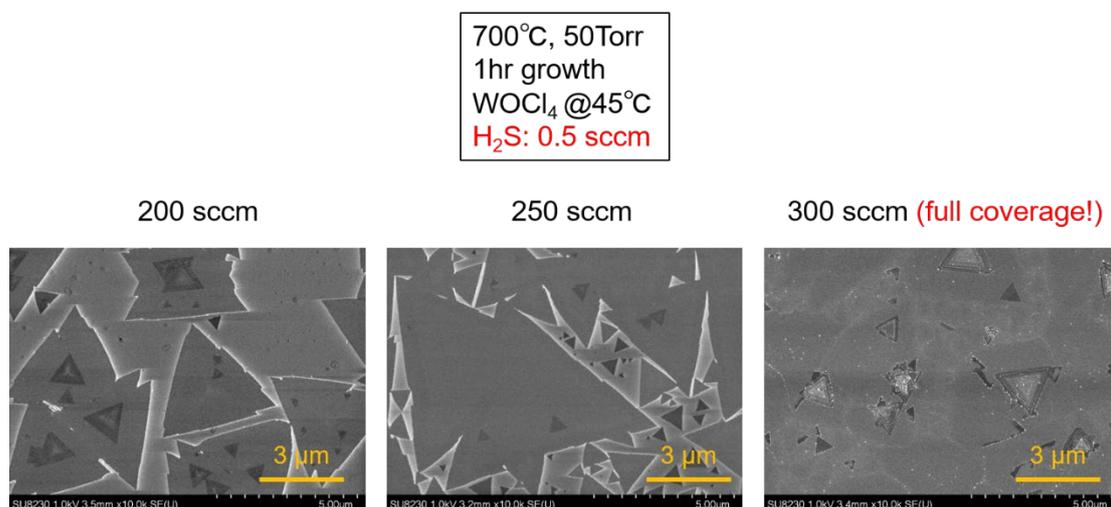
図⑦B-18には MoO_2Cl_2 容器への N_2 流量を75 sccmの一定条件にしたうえで、基板温度をいくつか変えて1時間成膜したサンプルのモフォロジを示した(650°CのSEM像のみ、他よりも倍率が3倍高いことに注意)。成膜温度の増加により核密度が低下し、かつ個々の単層 MoS_2 の三角形ドメインの横方向サイズが増大していることがわかる。また、成膜温度725°C以上では、三角形ドメインの中心部に2層目の MoS_2 の核形成が認められた。これについては MoO_2Cl_2 や H_2S 流量の最適化により制御可能と考えられる。

一方、図⑦B-19は、成膜温度650°C、 MoO_2Cl_2 流量75 sccmの条件下で、成膜時間を変化させた結果を示している(上段と下段でSEMの倍率が異なることに注意)。成膜時間の増加により核の大きさが次第に増大し、120 minの合体寸前の状況を経て、135 minでは単層の連続膜が完結していることがわかる。その後、さらに成膜時間を増やすことで2層目の MoS_2 の核発生とサイズ増大の様子が確認された。このように、成膜時間は成長核の密度ではなく、単結晶ドメインの横方向サイズの増大に寄与することがわかる。



図⑦B-19: 650°Cでガラス基板上に成膜した MoS_2 の成膜時間依存性

さらに、ガラス基板を使った触媒効果が MOCVD 法による WS_2 の成膜にも有効であることを確認するため、予備的な実験を行った。図⑦B-20 は、アルカリ・アルミノ・シリケートガラス基板上に、 WOCl_4 と H_2S を原料に用いて 700°C 、 50Torr で 1 時間の成膜を行ったサンプルの SEM 写真である。図のように $3\sim 5\ \mu\text{m}$ サイズの WS_2 の三角形ドメインが観察された。また、 WOCl_4 の供給量の増加により基板上的 WS_2 の被覆率が上がり、 $300\ \text{sccm}$ の条件では単層 WS_2 の全面被覆に至っている。ただし、この WOCl_4 の供給量増加に伴う被覆率の増大が、核密度と核サイズのどちらの増大効果に基づくのかは現時点で明らかでなく、今後さらに検討が必要である。いずれにしても、図⑦B-20 に示した WS_2 のドメインサイズは、 700°C で得られた MoS_2 より明らかに大きいことから（図⑦B-16 を比較参照）、 WS_2 の成膜にガラス基板の触媒効果が充分期待できることがわかる。



図⑦B-20: ガラス基板の上に 700°C 、 50Torr で 1 時間成膜した WS_2 の WOCl_4 流量依存性

以上のように、2019 年度の研究により、アルカリ・アルミノ・シリケートガラス上に MoO_2Cl_2 と H_2S を原料に使った MOCVD 法を行うことで、ガラス内の Na 成分が MoS_2 の成膜に触媒的に作用し、ドメインサイズおよび成膜速度の大幅な増大を実現できることが明らかとなった。また、得られた MoS_2 単層膜は非常に優れた光学特性を示すことも確認した。さらに、Mo 原料の流量や成膜温度、成膜時間に対する依存性を調べることで、ガラス基板上の核形成過程に関する有益な情報を得ることができた。このようなガラス基板による触媒効果の発現は、 MoS_2 だけではなく WS_2 の成膜にも有効であることが初期データで示され、ヘテロ構造など今後の研究に資する多くの成果を得た。

3. 7. 2. 8 まとめ (2019年度)

以上のように、2019年度の研究では、 WOCl_4 を用いた WS_2 のMOCVD成長に成功し、 MoS_2 と同様にオキシクロライド原料ガスの有用性を実証した。また、アルカリ金属元素を含むガラス基板上への MoS_2 の触媒的成膜技術に関する詳細な研究を実施し、成長パラメータと核密度、単結晶ドメインの形状や大きさとの関係を明らかにした。加えて、今後この触媒効果をガス原料添加法で実現する新たな技術開発を進めるため、MOCVD装置の石英リアクタの改造とガス系の追加処置を完了した。

2020年度は、MOCVD法によるガラス基板上での MoS_2 や WS_2 の成長核とグレインサイズの制御技術のさらなる向上を目指した研究を引き続き進める。また、新たにアルカリ金属元素を含んだ触媒ガス添加法の開発を行う。さらに、2019年度に導入した小型CVD炉を使って、新方式のTMDC成膜技術の開発にも取り組む。これらの要素技術を組み合わせることで、異種TMDC材料のヘテロ積層の実現に向けた研究に着手する。

参考文献

- [B13] A. Berkdemirli *et al.*, *Sci. Rep.* **3**, (2013) 1755.
- [B14] G. Wei *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, (2017) 3324.
- [B15] K. M. McCreary *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, (2016) 19159.
- [B16] J. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, (2017) 1073.
- [B17] J. Chen *et al.*, *Adv. Mater.* **30**, (2018) 1704674.
- [B18] P. Yang *et al.*, *Nat. Commun.* **9**, (2018) 979.

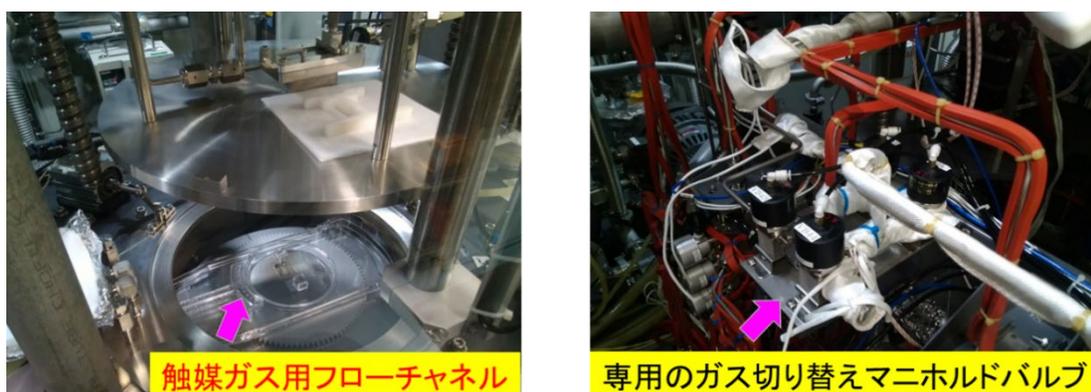
3. 7. 2. 9 はじめに (2020 年度)

2020年度は、まずオキシクロライド原料を使った遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)の有機金属気相成長(Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)法に関する研究開発を進め、1) 成膜環境内に新たにアルカリ金属元素を含んだ触媒原料ガスを添加することで、TMDCのドメインサイズの増大効果が得られるかの確認実験を行った。次に、2) MOCVDにより成膜可能なTMDCの材料種を拡張するため、MoSe₂やWSe₂などセレン系の成膜技術の開発を進めた。さらに、MOCVD法とは別に、3) 高温下の金属Mo表面に希薄O₂ガスを供給した際に形成される酸化膜の昇華プロセスを利用した新たなCVD技術の開発を進め、その原理検証を行った。

3. 7. 2. 10 アルカリ金属元素を含む触媒ガス添加の検討

2019年度の研究で、MoS₂やWS₂のMOCVD成長の基板材料としてアルカリ・アルミノ・シリケートと呼ばれるガラスを用いると、単分子層厚で、1辺が数 μ m程度の三角形状の単結晶ドメインが再現性良く得られることを見出した。従来から使用してきた熱酸化膜を形成したSi基板(SiO₂/Si)上に同一条件下で成膜した場合、TMDCのドメインは1辺0.1-0.2 μ m程度の正三角形状であったため、ガラス基板の採用で1桁程度の増大が得られたことになる。ドメインサイズ増大の詳細なメカニズムは現時点では不明だが、ガラス中に含まれるNaやKなどアルカリ金属元素由来の触媒効果と予想される。しかし、非晶質のガラス基板上の成膜には技術的な限界もある。つまり、今後の研究の方向として結晶性基板上にTMDC膜のエピタキシャル成長を目指す場合、一般的な結晶性基板にはアルカリ元素が含まれず、触媒効果が期待できないからである。そのため、MOCVDの成長原料とは別に、ドーピングのような手法でアルカリ金属元素を触媒用ガス原料として添加する新たな技術開発が望まれる。2019年度、MOCVD法で利用可能なアルカリ金属元素を含む有機金属原料について調査を行ったところ、固体イオン電池材料用のALD(Atomic layer deposition)原料としてLiやNa、K元素を含んだ有機金属原料の開発が進められていることがわかった。いずれも固体で蒸気圧は低いものの、同じ分子種の蒸気圧にはLi系>Na系>K系の傾向があり、使用実績も報告されている[B19-B23]。ただし、我々のMOCVDシステムでは、原料ガス供給ラインのマスフローコントローラ(MFC)やガスバルブを100°C以上に加熱保持することが困難なため、100°C以下の温度である程度の蒸気圧を持つことが必須条件となる。以上の観点から、① Li-^tBu(リチウム・ターシャリ・ブトキシド)、② Li-HMDS(ヘキサメチル・ジシラザン・リチウム)、③ Na-HMDS(ヘキサメチル・ジシラザン・ナトリウム)の3種を使用可能と判断し、合成メーカーから半導体グレードの高純度試薬を入手した。さらに、選定した触媒ガス添

3 加の有効性を実験的に確認するため、図⑦B-21 に示すような MOCVD 装置の石英リアクタの改造とガス配管系の追加を 2019 年度までに完了した。2020 年度は、実際にこの装置を用いてアルカリ金属元素を含む有機金属ガス添加の有効性を検証する実験を行った。表⑦B-2 に、Li- t Bu、Li-HMDS、Na-HMDS の基本的な物性値と有機金属原料として利用する際の恒温槽の設定温度を纏めた。

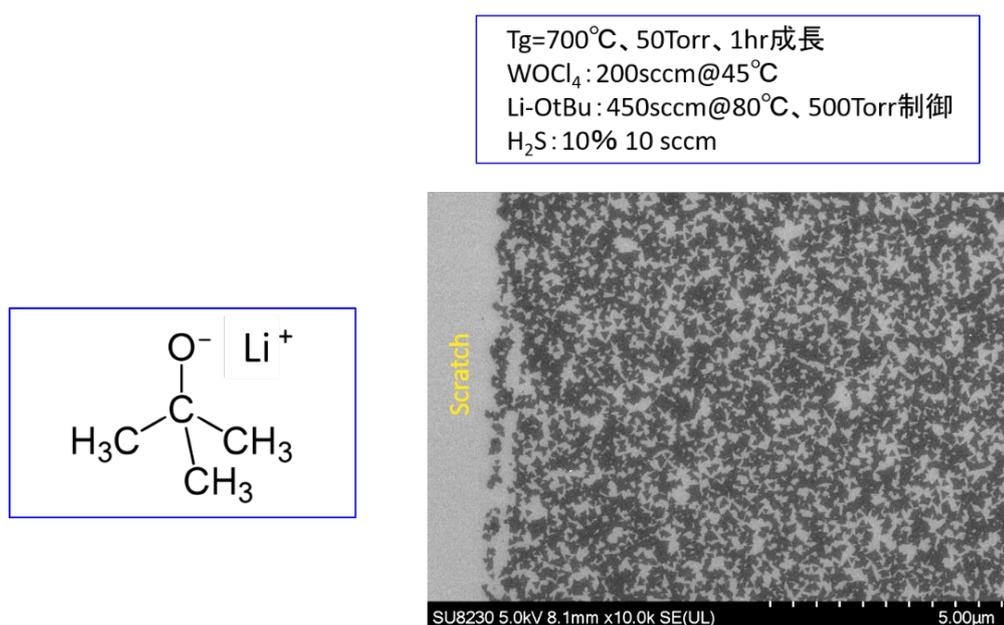


図⑦B-21: アルカリ元素を含んだ触媒ガス添加のための石英リアクタとガス配管

名称	標記	分子式	外観	融点	蒸気圧	恒温槽
リチウム・ターシャリ・ブトキシド	Li- t Bu	$(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$	白～淡黄色の結晶	150°C	0.1 Torr @ 120°C	80°C
リチウム・ヘキサメチル・ジシラザン	Li-HMDS	$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NLi}$	白色結晶	71–72°C	NA	65°C
ナトリウム・ヘキサメチル・ジシラザン	Na-HMDS	$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NNa}$	灰～白色の結晶	171–175°C	NA	70°C

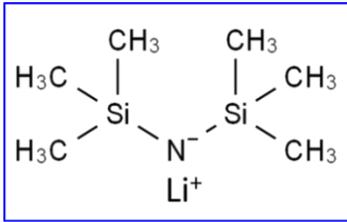
表⑦B-2: 本研究で用いたアルカリ金属元素を含む有機金属材料の特性表

図⑦B-22は、 WOCl_4 と H_2S を WS_2 の原料ガスに用い、 $\text{Li-O}^t\text{Bu}$ ガスを添加しながら 700°C 、 50 Torr の条件下で SiO_2/Si 基板上に 60 min の成膜を行った典型的なサンプルのSEM像である。 $\text{Li-O}^t\text{Bu}$ は、SUS製充填容器の内圧を 500 Torr に制御した状態で 80°C に加熱し、 450 sccm の N_2 キャリアガスを導入してリアクタ内に輸送した。得られた WS_2 のドメインサイズは約 $0.2\ \mu\text{m}$ であり、 $\text{Li-O}^t\text{Bu}$ の添加によるドメインサイズの増大は観測されず、期待した効果は得られなかった。



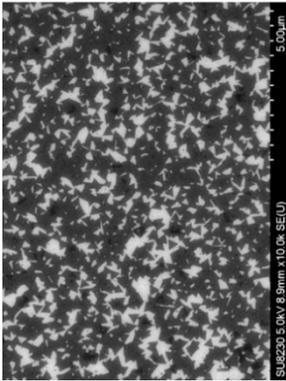
図⑦B-22: $\text{Li-O}^t\text{Bu}$ を添加してMOCVD成長した WS_2 のSEM像。左は $\text{Li-O}^t\text{Bu}$ の分子構造

次に、 Li の原料を Li-HMDS に変更した結果を図⑦B-23に示した。 Li-HMDS の充填容器は 65°C 、 500 Torr で制御し、導入する N_2 キャリア流量を変えて WS_2 ドメインの密度やサイズの変化の様子を調べた。 Li-HMDS の添加により、 WS_2 の核密度の減少が確認できたものの、ドメインサイズの増大は起こらなかった。 Li-HMDS を導入すると、 HMDS （ヘキサメチル・ジシラザン）基が SiO_2 基板の OH 基に選択的に吸着するシランカップリング反応が起こり、 SiO_2 基板が疎水性になると考えられる。図⑦B-23で見られた WS_2 の核密度の大幅な減少は、 Li 元素添加による触媒効果ではなく、主にシランカップリングによる成長核の抑制効果のほうが見えてしまった可能性がある。

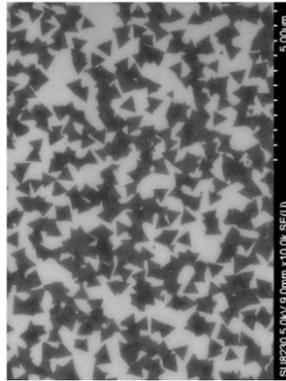


Tg=700°C、50Torr、1hr成長
 WOCl₄: 200sccm@45°C
 Li-HMDS: @65°C、500Torr制御
 H₂S: 10% 10 sccm

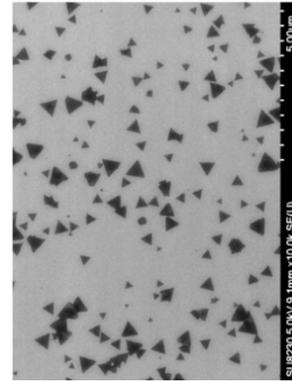
Li-HMDS: 添加なし



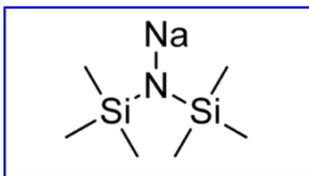
Li-HMDS: 150 sccm



Li-HMDS: 450 sccm

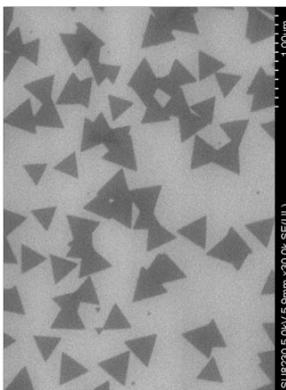


図⑦B-23: Li-HMDS を添加して MOCVD 成長した WS₂ の SEM 像。左上は Li-HMDS の分子構造

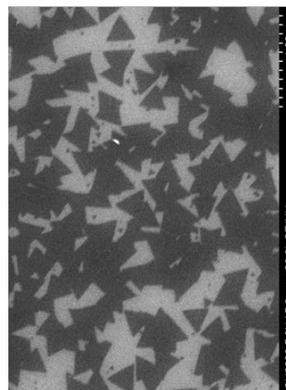


Tg=700°C、50Torr、1hr成長
 WOCl₄: 200sccm@45°C
 Na-HMDS: @70°C、500Torr制御
 H₂S: 10% 10 sccm

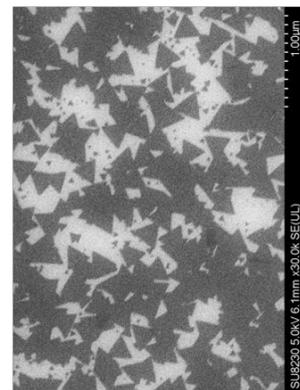
Na-HMDS: 添加なし



Na-HMDS: 150 sccm



Na-HMDS: 450 sccm



図⑦B-24: Na-HMDS を添加して MOCVD 成長した WS₂ の SEM 像。左上は Na-HMDS の分子構造

最後に、Li ではなく Na 元素を含んだ触媒ガスを導入する試みとして、Na-HMDS を用いた結果を図⑦B-24 に示した。Li-HMDS の場合とは異なり、Na-HMDS の導入により成長核の密度が増加したように見える。しかし、やはりドメインのサイズ増大効果は無いと判断した。先に述べたように、Na-HMDS は Li-HMDS に比べて相対的に蒸気圧が低く、十分な量の Na 元素が供給されていない可能性もある。しかし、Na 用の原料ガスとして使えるものは Na-HMDS が唯一であり、現時点での装置構成ではこの供給量が限界である。

以上のように、アルカリ金属元素である Li や Na を含む有機金属ガスを導入することで、ガラス基板上で見られたような数 μm クラスへのドメインサイズの増大を期待したが、顕著な効果は得られなかった。今後、アルカリ金属を含む触媒ガスを成長環境に導入する手法については、別の新たなアイデアが必要である。

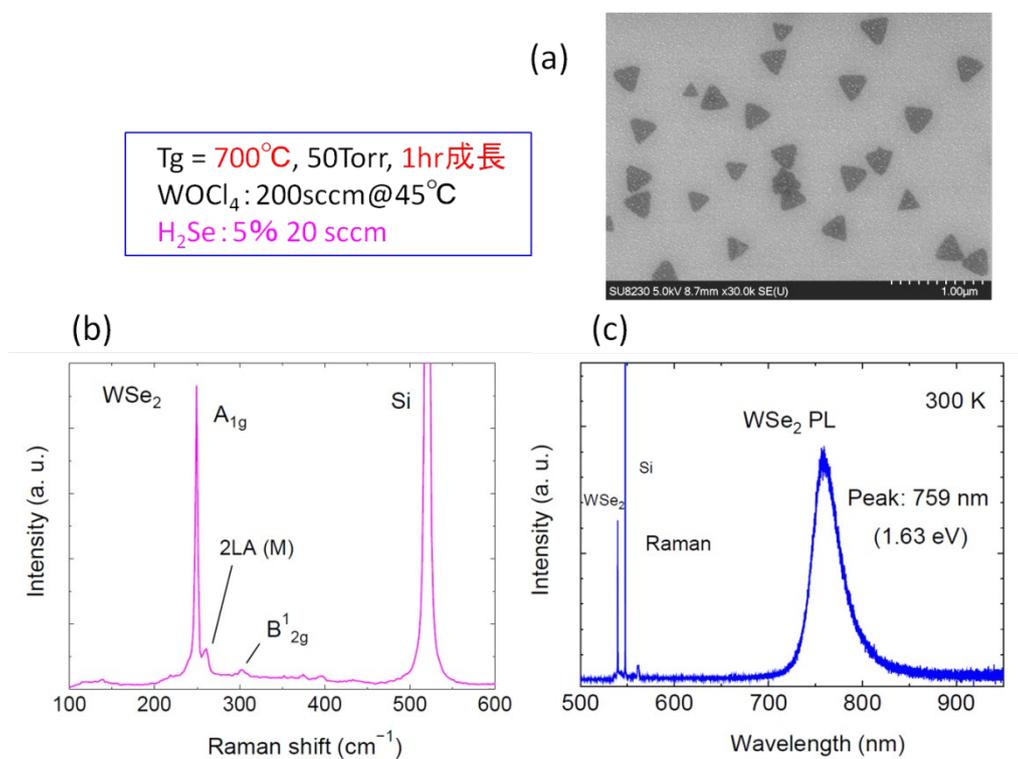
3. 7. 2. 1 1 セレン系の TMDC の MOCVD 成長技術

TMDC 材料のヘテロ積層を実現し、バンドギャップエンジニアリングを通じて光吸収や発光の波長制御の自由度を拡張するには、成膜可能な TMDC の種類を増やしておくことは重要な方策である。これまで、 MoO_2Cl_2 や WOCl_4 といったオキシクロライド原料と H_2S を原料に用いた独自の MOCVD 法を開発し、 MoS_2 と WS_2 の成膜に成功してきたが、2020 年度はこれらに加えて、新たにカルコゲン元素としてセレン (Se) を含んだ MoSe_2 と WSe_2 の成膜技術の開発を進めた。

まず、 SiO_2/Si 基板上的 WSe_2 の成膜について述べる。我々は、Se の原料ガスとして H_2Se を用いた。 H_2Se は特定高圧ガスに分類される毒性の高いガスであるが、III-V 族や II-VI 族半導体材料の MOCVD 法でも一般的に使われている。また、MOCVD 装置は気密性も高く、 H_2Se の除害技術も確立されているため、使用に際して特に問題はない。 WSe_2 の成膜温度と圧力、 WOCl_4 の供給量は、いずれも WS_2 の成膜時と同じ条件を採用した。同一条件下で異種材料の成膜が実現できると、ガス切り替えのみでヘテロ構造が作製可能となって有利なためである。

図⑦B-25 (a) は 700°C 、50 Torr で SiO_2/Si 基板の上に WSe_2 を 1 時間成膜した際の SEM 像である。被覆率は高くないが、1 辺が約 $0.2\ \mu\text{m}$ の三角形ドメインの形成が確認できた。図⑦B-25 (b) と (c) には、室温におけるラマンスペクトルと PL スペクトルを示した。励起レーザの波長は $532\ \text{nm}$ である。ラマンスペクトルには、 $520\ \text{cm}^{-1}$ の Si 基板からのピークのほか、 WSe_2 由来のシャープな A_{1g} ピークが明瞭に観測されている。一方、室温の PL スペクトルには $759\ \text{nm}$ に発光が観測された。これらは、従来から粉末 CVD 法で報告されている WSe_2 単層膜の結果とよく一致しており [B24, B25]、我々の MOCVD 法で WSe_2 が成膜できたと判断できる。なお、粉末 CVD 法で報告されている W 系の TMDC の成膜温度は 800°C 以上の場合が多い。これは、粉末 CVD の原料として用いる WO_3 粉末の昇華温度が MoO_3 と比べて高く、十分な量の原料を供給するためには 800°C 以上の高温が必要と考

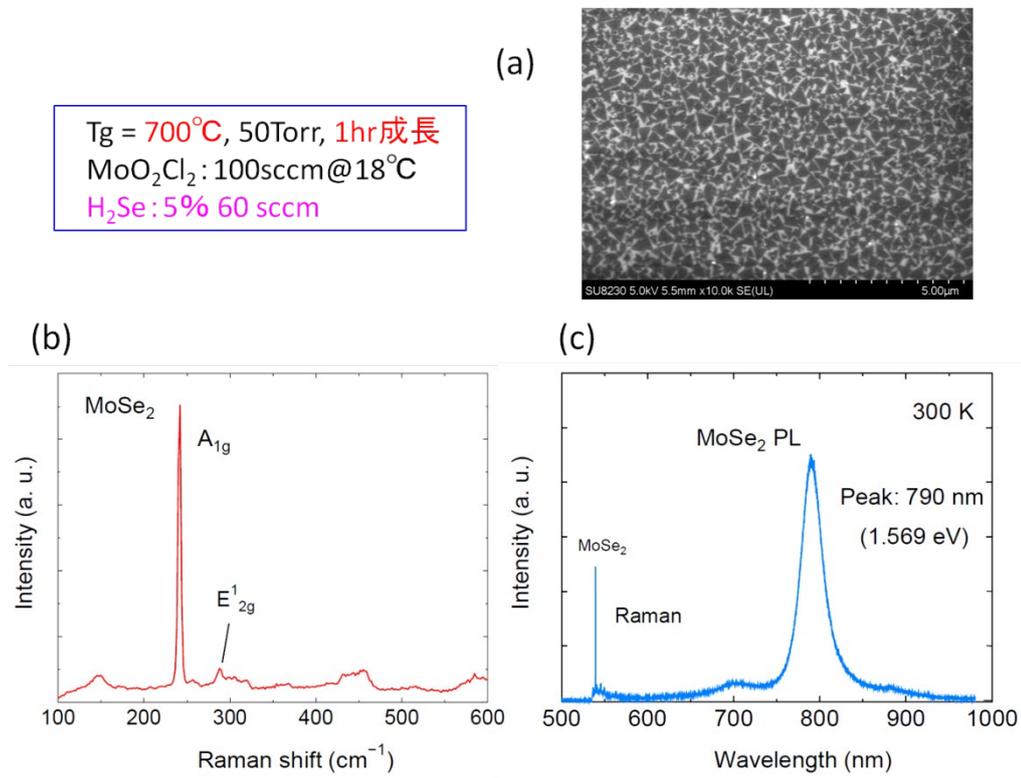
えられる。一方、我々の MOCVD では、 WOCl_4 原料はリアクタ外部から MFC を通じて当初からガス状態で供給するため、成長温度を 700°C と低温化することができた。W 系 TMDC の成膜温度の低下は MOCVD 法の有利な点と言える。



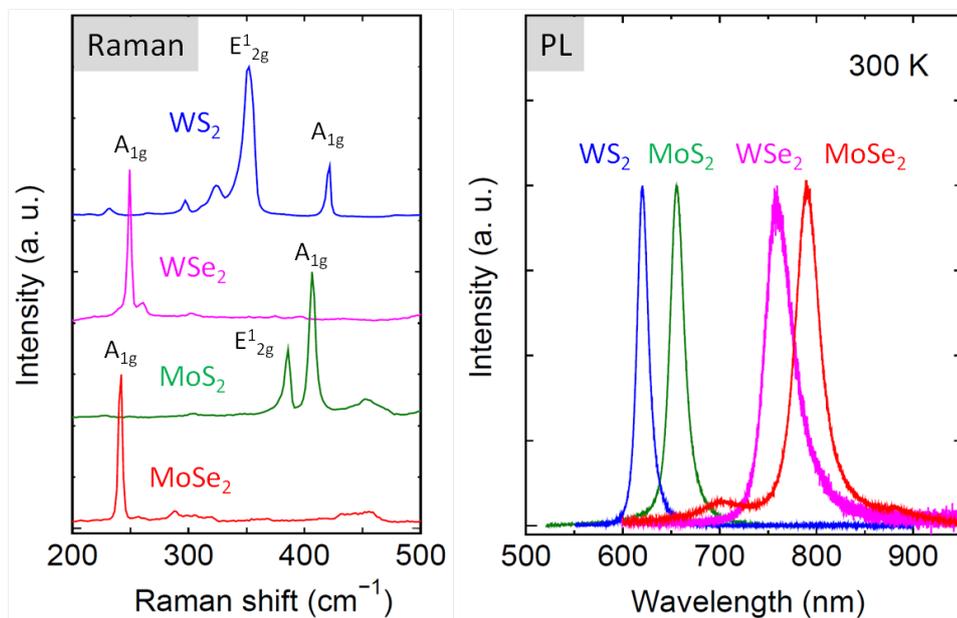
図⑦B-25: (a) WSe₂ サンプルの表面 SEM 像と (b) ラマンおよび (c) PL スペクトル

次に、MoSe₂ についても、 MoO_2Cl_2 と H_2Se を使ってアルカリ・アルミノ・シリケートガラス基板の上に MOCVD 法による成膜を試みた。この場合にも成長温度と圧力は 700°C 、50 Torr とし、 MoO_2Cl_2 の供給量も MoS₂ で実績のある条件を採用した。図⑦B-26 (a) ~ (c) に表面 SEM 像、室温でのラマンと PL スペクトルを示した。ラマンには MoSe₂ からの鋭い A_{1g} ピークが観測され、PL でも 790 nm 付近に発光が見られた。これらのラマンと PL スペクトルは粉末 CVD で合成された単層 MoSe₂ の報告とよく一致しており [B25]、MOCVD 法で MoSe₂ 単層膜が成膜できたと判断した。

以上のように、 H_2Se を使って WSe₂ と MoSe₂ の MOCVD 成長に関する初期的な結果を得た。しかし、SEM 像を詳細に見ると、いずれのサンプルについても WSe₂ と MoSe₂ の三角形の単結晶ドメインのほか、基板表面上に数 nm サイズの小さな粒子が散在しているのがわかる。このような微粒子は MoS₂ や WS₂ の成膜後には見られなかった。現時点では、この粒子が何であるのか特定できておらず、今後さらに成膜条件の最適化を図ることで、微粒子が消失するかなど、詳細な検討を進める必要がある。



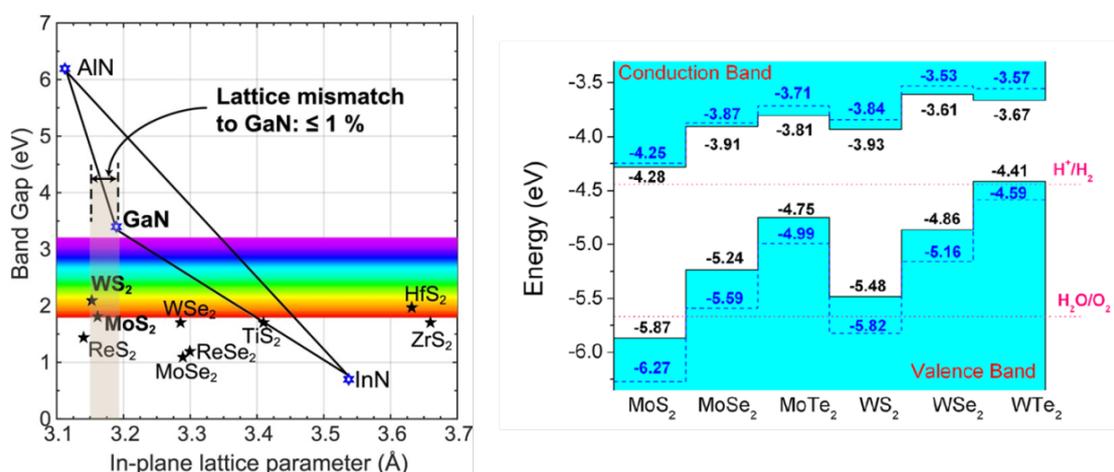
図⑦B-26: (a) MoSe₂ サンプルの表面 SEM 像と (b) ラマンおよび (c) PL スペクトル



図⑦B-27: 本研究で開発した MOCVD で成膜した 4 種の TMDC のラマンスペクトル (左) と PL スペクトル (右)

図⑦B-27に、我々独自のMOCVD技術を使って成膜に成功した4種類のTMDCのラマンとPLスペクトルを纏めた。いずれも700°C、50 Torrの同一条件下で成長したものであり、全て良好な光学特性を示している。先に述べたように、現在広く利用されている粉末CVD法では、MoとW原料として使われているMoO₃とWO₃の昇華開始温度が100°C程度異なるため、Mo系とW系のTMDCの成膜温度を同一にするのは原理的に難しかった。これに対して、我々の開発したオキシクロライド原料を用いるMOCVD法では、室温付近で昇華させたMoO₂Cl₂とWOCl₄を成膜ゾーン外からMFCを通じてガス状態で供給できるため、Mo系とW系のどちらのTMDCも同一温度で成膜可能である。これはMOCVD法の大きな技術的な優位点である。

これまでに開発した4種のTMDC材料の基本的な性質とその位置づけを明確にするため、6族-16族の単層TMDCの格子定数とバンドギャップの関係、およびヘテロ接合のバンドアラインメントを図⑦B-28に参考図として示した[B26, B27]。これらは、異種のTMDC間のヘテロ接合の研究を展開する際の指針を与える有用な情報である。



図⑦B-28: 単層TMDCの格子定数とバンドギャップ(左)とヘテロ接合のバンドアラインメント(右)

3. 7. 2. 1 2 新たなMoS₂の成膜技術 - OSS-CVDの着想と原理実証 -

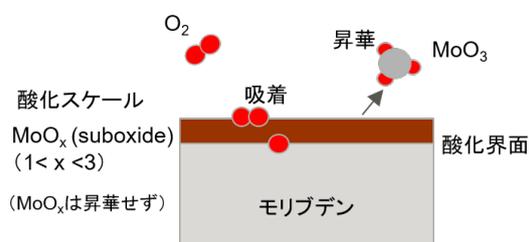
本研究では、MoO₂Cl₂やWOCl₄のようなオキシクロライド原料を用いた独自のMOCVD法によるTMDC成膜技術の研究を進めているが、TMDCの成膜メカニズムの理解を深めながら新たな成膜技術を考案し、将来の技術開発に展開することも重要な取り組みと考えている。2020年度はMOCVD技術とは別に、従来法である粉末CVDの技術課題を解決す

る新方式の CVD 開発を行い、その原理実証を進めた。現在広く普及している MoS₂ の粉末 CVD 法では、MoO₃ のような粉末原料を基板とともに 700°C~800°C の成膜ゾーンに置き、粉体から昇華する MoO₃ のガス成分を別途供給される硫黄 (S) ガスと反応させて、MoS₂ 膜を基板上に合成する。しかし、粉末 CVD における昇華プロセスの制御は難しく、成膜開始や停止のタイミングが正確に決められないばかりか、成膜の再現性が乏しいといった問題がある。また、MoO₃ や WO₃ 粉末原料の表面が S との直接反応で変化し(被毒)、昇華が抑制されて成膜自体が止まってしまうなど、深刻な技術的課題も抱えている。

我々は、高温環境下で金属 Mo や金属 W の表面に O₂ ガスを供給した際の酸化膜の形成過程に関する過去の研究論文を精査し、これらの金属表面では酸化膜の形成と昇華が常に競合していることや、温度と O₂ 供給量 (分圧) でこの競合過程のバランスを制御できることを示す情報を得た[B28-B30]。そして、これらの知見から、粉末 CVD 法の問題点を根本的に解決する新たな成膜技術の着想を得るに至った。以下、Mo の酸化と昇華を例に取り、基本原理を述べる。新たな成膜法の概念は、金属 Mo 表面に希薄な O₂ を供給した際の酸化膜の形成とその昇華の競合過程に基づくもので、想定される 2 つの極限的な状況を図⑦B-29 に示した。

(1) 酸化スケールが直ちに昇華する状況

スケール形成速度 << MoO₃昇華速度



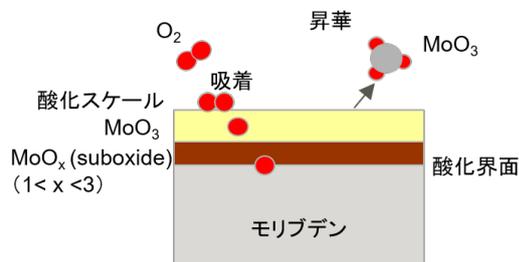
- ・酸化膜の形成後、直ちにMoO₃として昇華
- ・Mo表面にMoO₃は蓄積せず、MoO_xが剥き出し
- ・O₂供給量がMoO₃の昇華量を律速(供給律速)

O₂供給量が一定なら、
MoO₃昇華速度とMoS₂成長速度は一定
∴ MoS₂の総堆積量 = [成長速度] dt ∝ 成長時間

※ この状況下では、O₂供給を止めれば、MoS₂の成長も直ぐに停止するので、成膜のOn/Offの応答性は良い。

(2) 酸化スケールが蓄積していく状況

スケール形成速度 > MoO₃昇華速度



- ・O₂は酸化スケール形成に消費
- ・MoO₃蒸発量はO₂供給量とは無関係
- ・昇華量はMoO₃の体積(MoO₃層厚と表面積)に依存

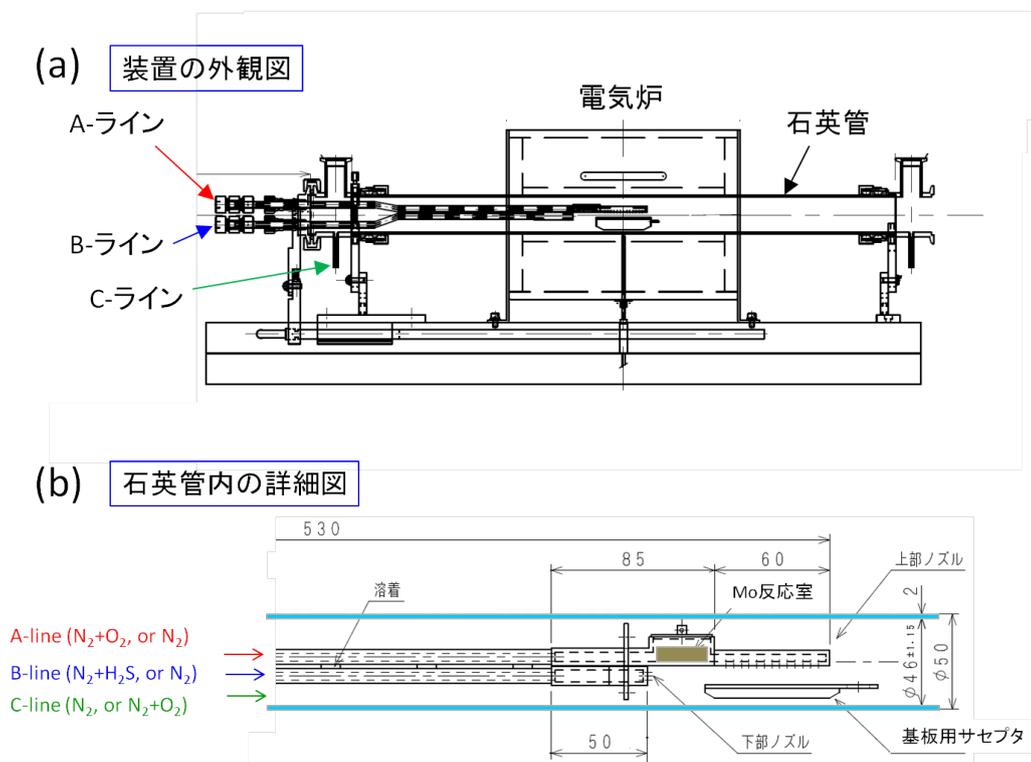
O₂供給量が一定なら、
MoO₃昇華速度とMoS₂成長速度は時間に比例して増大
∴ MoS₂の総堆積量 = [成長速度] dt ∝ (成長時間)²

※ この状況下では、O₂供給を止めても表面蓄積したMoO₃が枯渇するまで昇華が続き、成膜停止後の応答性が悪い。また、上記のように成膜速度は時間に比例するので、定常状態が得られない。

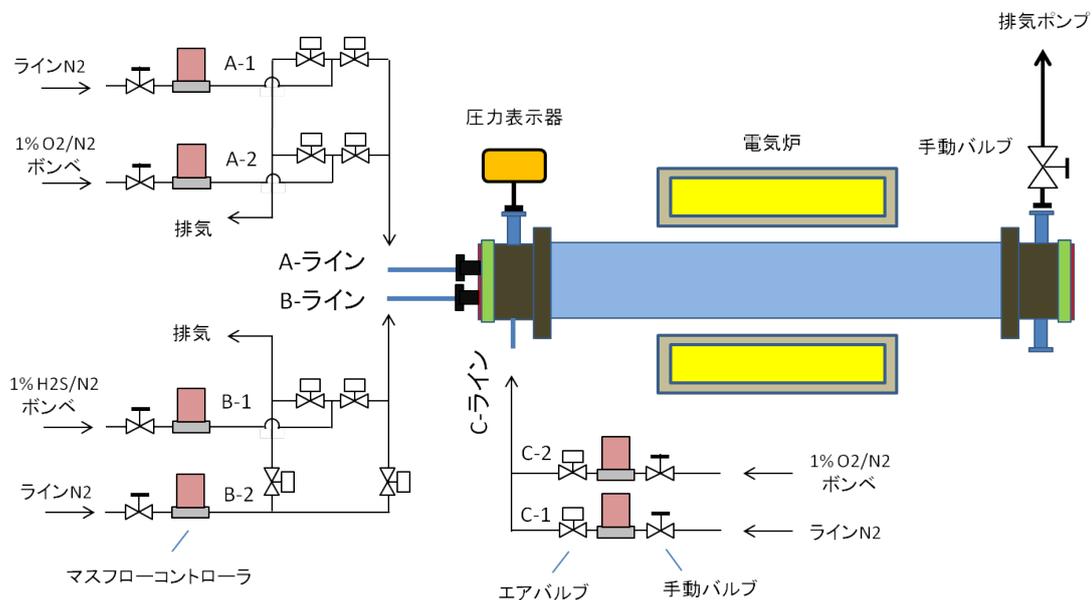
図⑦B-29: 金属 Mo 上に O₂ ガスを供給した際に想定される、酸化膜形成と昇華の競合過程に関する 2 つの極限的状況の比較

まず、金属表面への O_2 供給量が充分多い（もしくは温度が低く、昇華が遅い）場合には、『酸化膜（スケール）形成速度 $>$ MoO_3 昇華速度』となるため、図⑦B-29の右図のように酸化スケールが時間経過とともに表面に蓄積していく状況が想定される。金属酸化膜の形成過程は複雑であるが、ここでは Wagner の理論に倣って、酸化膜中を酸素と金属のイオンが対向して拡散する単純化したモデルを仮定した[B31]。実際には、酸化膜の昇華プロセスも被ってくるため、さらに複雑な描像になる。過去の文献によれば、金属 Mo と O_2 の反応は $500^\circ C$ 以下の低温域から起こり、昇華のない低温域では酸化膜形成は放物線則に従う。その後、 $550-600^\circ C$ を境に酸化膜（スケール）の昇華が急激に始まる。特に、 $600^\circ C$ 以上では最表面の酸化物は揮発性の高い MoO_3 であるが、金属 Mo との界面付近には揮発性の低い MoO_2 のようなサブオキサイド (MoO_x) の存在が報告されている[B28]。

一方、 O_2 供給量が非常に少ない（あるいは充分高温で昇華が速い）場合、『酸化膜（スケール）形成速度 \ll MoO_3 昇華速度』となり、図⑦B-29の左図のように形成された MoO_3 は直ちに昇華して、 MoO_3 が表面に残留しない描像が期待される。このような状況下では、供給した O_2 は MoO_3 を形成してガス化するので、供給する O_2 の流量で MoO_3 の量を精密に制御できることになる。また、表面に MoO_3 が蓄積しないので、 O_2 ガスの On/off に MoO_3 も追従すると考えられる。新たな成膜技術の基本的なアイデアは、 MoO_3 の生成と昇華過程を図⑦B-29の左図のように設定し、これを MoS_2 の CVD 原料の供給法として利用することである。そして、金属酸化被膜 (Oxide Scale) の昇華を利用した CVD であることを特徴づけるため、OSS-CVD (Oxide-Scale Sublimation CVD) と呼ぶことにした。



(c) ガス供給系



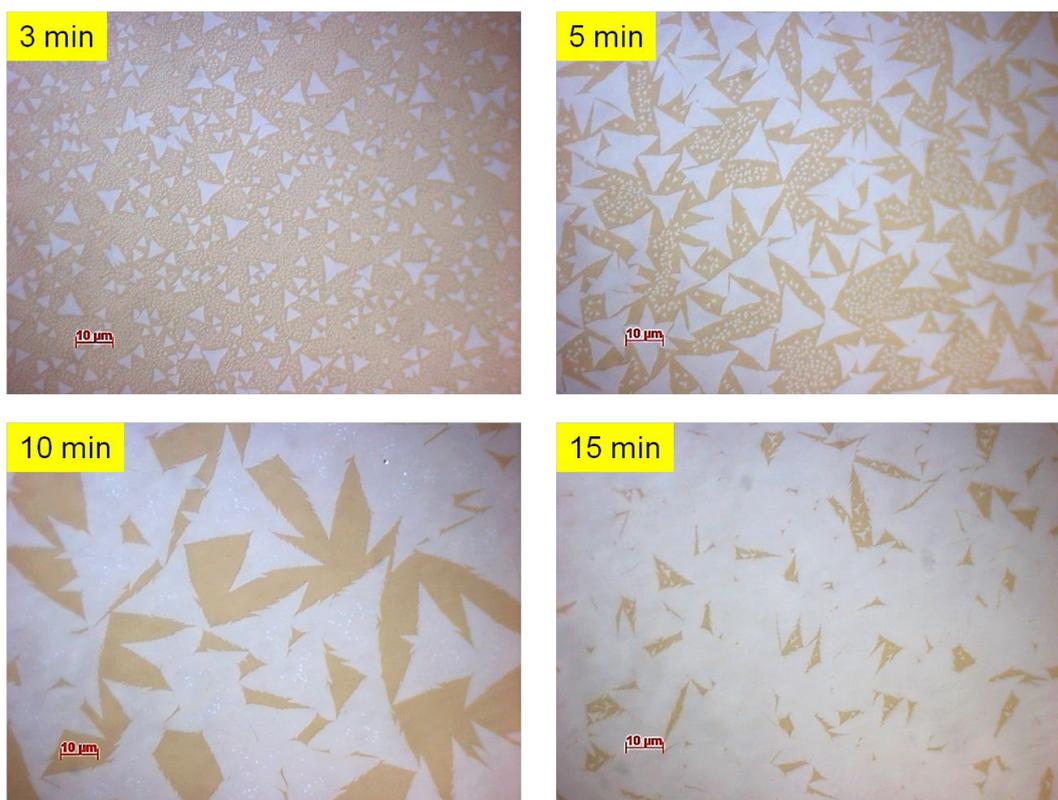
図⑦B-30: (a)OSS-CVD の外観図、(b)石英管内の詳細図、(c)ガス供給系

OSS-CVD の原理実証を行うため、図⑦B-30 のような管状炉式の CVD 装置を試作した (2019 年度の試作設備で導入した『CVD 原料ガス評価炉』)。(a)と(b)が装置の外観図と石英管内の詳細図であり、(c)はガス供給系の図である。図中の A ラインには MFC やガス切り替えバルブを使って、 N_2 キャリアガスとともに低濃度の O_2 が供給できる。A ラインの先の石英管内には、金属 Mo ブロックを置いた温度制御可能な反応室があり、ここで金属 Mo と O_2 が反応して MoO_3 酸化膜の形成と昇華が起こる。昇華した MoO_3 ガスは、シャワーヘッド式的气体ノズルからサセпта上に置いた基板表面に供給される。一方、B ラインからは同じく MFC やガス切り替えバルブを使って、 N_2 キャリアガスとともに低濃度の H_2S ガスを供給できるようになっており、図中の下部ノズルから流れ出した H_2S が MoO_3 と反応して、基板上に MoS_2 が成膜することを狙った。C ラインは、 MoS_2 の成膜時は N_2 キャリアガスのみ流すが、成膜後に $800^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$ の高温下で希薄な O_2 を C ラインに導入することで、石英管内に堆積した MoS_2 の堆積物をガスエッチングで完全にクリーニングできるように工夫しており、実験を進めるうえで非常に有用である。

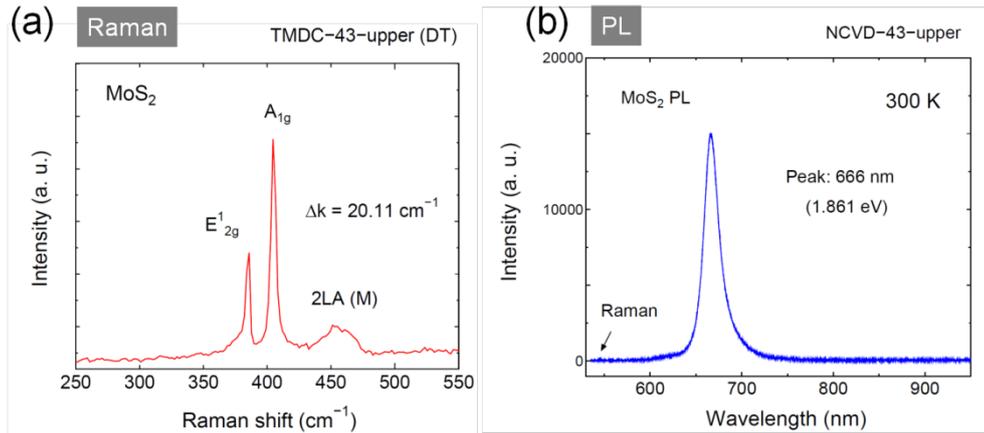
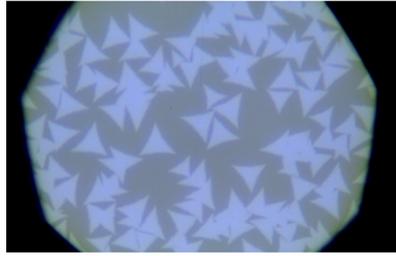
MoS_2 の成膜実験にあたり、まず図⑦B-29 の左図の状況を実現するため、下記のように A ラインに供給する O_2 流量について簡単な検討を行い、1% O_2 が 100 sccm (100% O_2 換算で 1 sccm) 以下であれば、『酸化膜 (スケール) 形成速度 < MoO_3 昇華速度』の条件を満たすと判断した。まず、 MoO_3 は $Mo(s) + 3/2 O_2(g) \rightarrow MoO_3(g)$ の反応で生成されるから、この反応効率が 100% と仮定すると、1% O_2 の流量が 100 sccm (= $44.6 \mu mol/min$)

の場合、毎分最大 $29.8 \mu\text{mol}/\text{min}$ の速度で MoO_3 が生成される。一方、成膜条件を 700°C 、 20 Torr とし、 Mo 反応室のある A ラインに N_2 と O_2 の混合ガスを 100 sccm 供給して生成された MoO_3 を輸送すると考えると、 700°C での MoO_3 の蒸気圧が約 0.35 Torr のため [B32]、 $n=PV/RT$ により毎分 $78.1 \mu\text{mol}/\text{min}$ の速度で MoO_3 が昇華して輸送されることになる。つまり、 $1\% \text{ O}_2$ が 100 sccm ($100\% \text{ O}_2$ 換算で 1 sccm) であれば『酸化膜 (スケール) 形成速度 \ll MoO_3 昇華速度』が担保され、 O_2 流量設定がこれ以下であればより安全である。

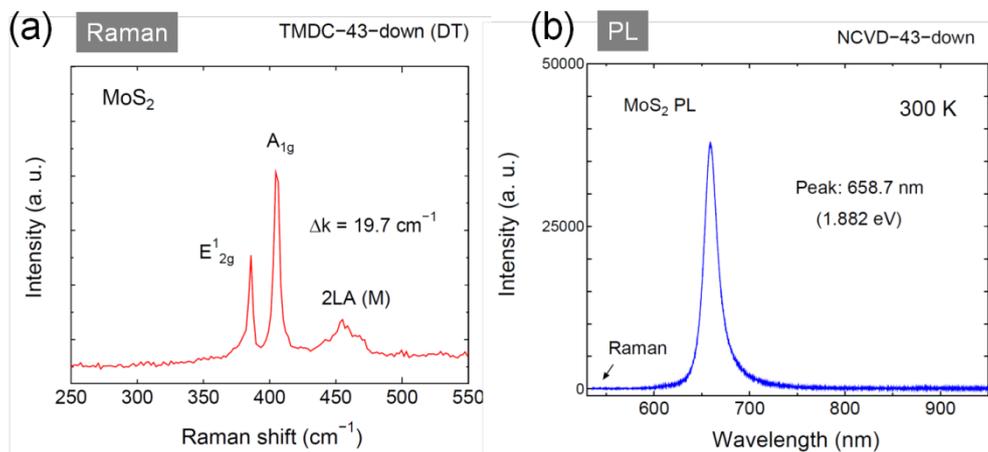
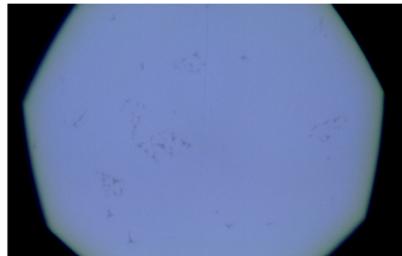
図⑦B-31 は、 700°C 、 20 Torr の成膜条件で、金属 Mo と反応させる $1\% \text{ O}_2$ 流量を 20 sccm (ただし、A ラインの $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 総流量は 100 sccm)、B ラインの $1\% \text{ H}_2\text{S}$ 流量を 10 sccm に設定して、 MoS_2 の成膜時間を変えたサンプルの光学顕微鏡像である。ここでは、基板としてアルカリ・アルミノ・シリケートガラスを用いた。成膜時間は A ラインに O_2 ガスを供給する時間で定義しており、成膜時間以外は A ラインには N_2 のみ供給している。図に示すように、期待どおり MoS_2 の成膜が観測され、 3 min という短い成膜時間でも 1 辺が数 μm サイズの三角形ドメインが形成された。また、成膜時間の増加により、ドメインサイズが増大し、基板上の被覆率も上がっている。



図⑦B-31: OSS-CVD でガラス基板上に成膜時間を変えて成長した MoS_2 の光学顕微鏡像



図⑦B-32: OSS-CVD で 15 min 成膜したサンプル上流部の (a) ラマンと (b) PL スペクトル



図⑦B-33: OSS-CVD で 15 min 成膜したサンプル下流部の (a) ラマンと (b) PL スペクトル
測定部の MoS₂ の被覆率は 100% に近い。

図⑦B-32 と図⑦B-33 に、成膜時間 15 min の同一サンプル内の被覆率の異なる場所で測定したラマンと PL スペクトルを示した。2つのラマン振動モードの間隔が約 20 cm^{-1} であることや強い PL 発光が得られていることから、成膜した MoS_2 は単層膜であることがわかる。光学特性は極めて良好であり、OSS-CVD による MoS_2 は高品質と言える。

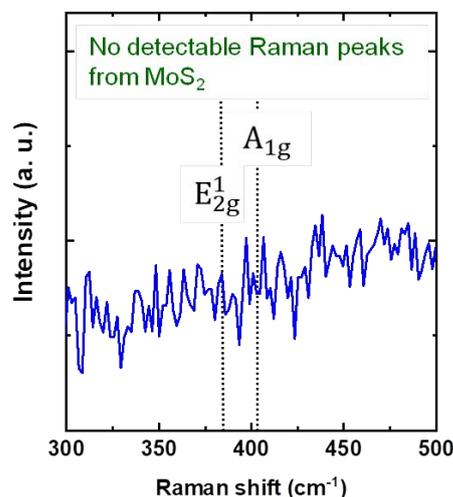
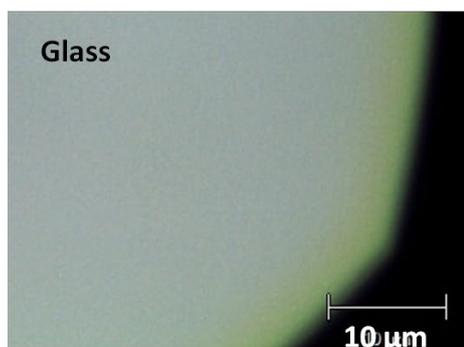
一方、図⑦B-34 は、A ラインに O_2 ガスを混合せず N_2 ガスのみ供給し、かつ B ラインには通常どおり H_2S を供給して成膜テストを実施したサンプルの光学顕微鏡像とラマンスペクトルの結果である。図のように、A ラインに O_2 を供給しない場合には成膜が起こっていない。この成膜テスト直前には A ラインに O_2 ガスを供給する通常の成膜実験を行っているので、この結果は直前の成膜実験の O_2 停止後に金属 Mo 表面に MoO_3 が残留していないことを示している。つまり、 O_2 ガスの On/Off で成膜の開始と停止 (MoO_3 の発生と停止に対応) が制御できていると考えられる。

また、図⑦B-35 には、A ラインに供給する O_2 流量を変えて成膜したサンプルの単結晶ドメインの 1 辺の長さやドメイン面積の関係、および各サンプルのラマンスペクトルを示した。ラマンの結果が示すように、いずれの O_2 流量でも単層膜が得られている。また、 O_2 供給量でドメインサイズが制御できている傾向が見えるが、現時点ではまだ実験数が少ないこともあり、この傾向が示す意味について本質的なことは言えない。

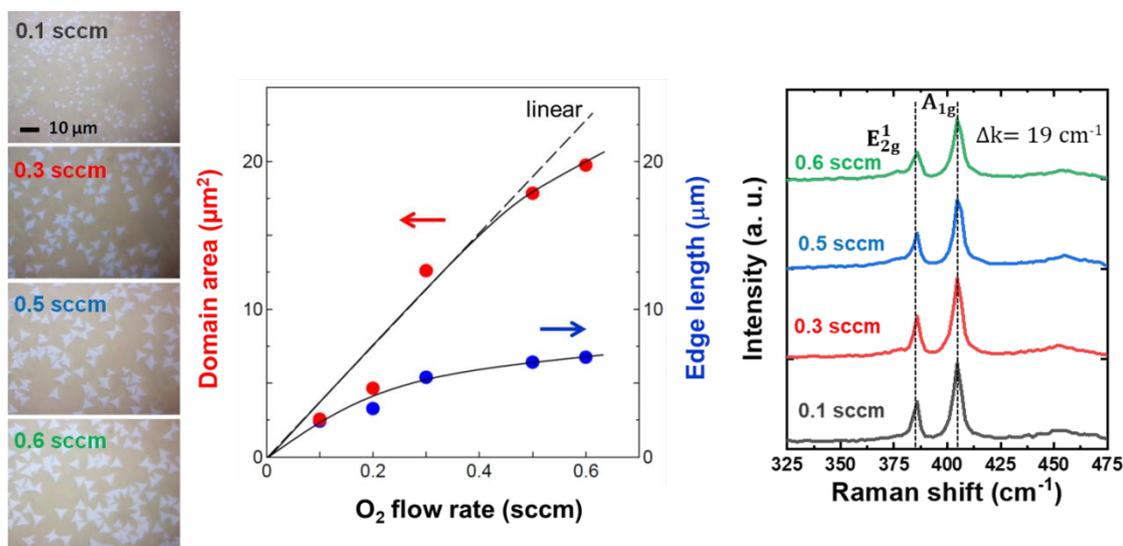
● Switch off O_2 flow, and only H_2S precursor is fed into reactor

(@ Temp.: 700°C , O_2 flow: 0.2 sccm, and Pressure: 20 torr for a growth time of 10 min)

❖ No MoS_2 grains on glass substrate by OM

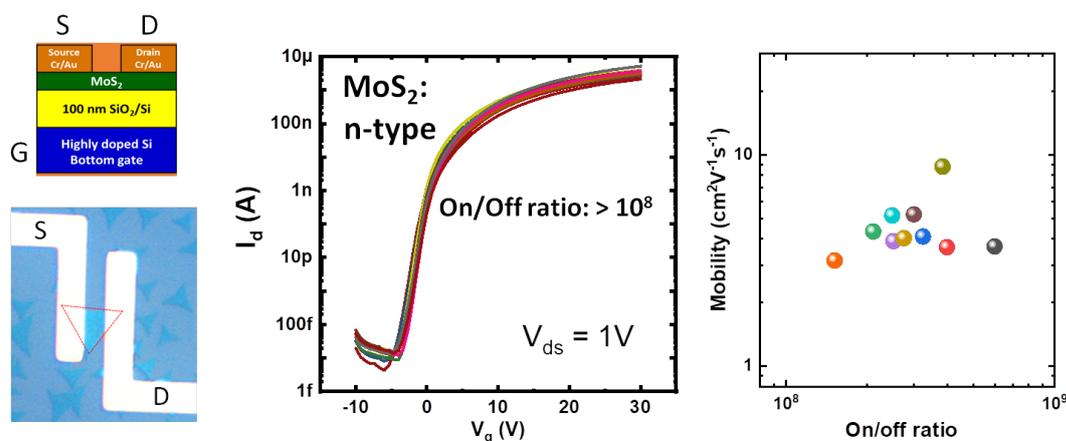


図⑦B-34: A ラインに O_2 を供給せず成膜したサンプルの光学顕微鏡像 (左) とラマンスペクトル (右)



図⑦B-35: AラインのO₂流量を変えて成膜したMoS₂サンプルの光学顕微鏡像(左)ドメインの辺の長さ(中)、各サンプルのラマンスペクトル(右)

最後に、OSS-CVD で成膜した単層 MoS₂ のキャリア移動度など電気的性質を調べるため、MOSFET を試作して評価を行った。MOSFET は、ガラス基板上に成膜した MoS₂ を厚さ 100 nm の熱酸化膜を形成した SiO₂/Si 基板に転写し、フォトリソグラフィでソースとドレインを形成した。オーミックコンタクトの工程は一般的なものであるため、詳しい説明は省く。ゲートは高濃度の n 型 Si 基板をバックゲートとして用いた。作製した FET のドレイン電流のゲート電圧依存性 (伝達特性)、およびこれから算出した移動度を図 ⑦B-36 に示した。FET は全て n 型の振る舞いを示し、I_{on}/I_{off} は 10⁸ 以上の充分大きな値が得られた。また、室温での電界効果による電子移動度は 3~9 cm²/(V・s) であり、粉末 CVD で一般的に報告されている値と同程度であった。



図⑦B-36: OSS-CVD による MoS₂ で試作した MOS トランジスタの特性と電子移動度

以上のように、金属 Mo に O₂ を供給して得られる Mo 酸化膜を原料に使った新たな CVD 技術を提案し、その原理実証に成功した。ガラス基板上で得られた MoS₂ 膜は単層膜であり、優れた光学特性とますますの移動度を示した。成膜過程は期待どおり O₂ ガスの On/Off に追随し、O₂ 流量で成膜速度を制御できることも確認した。この新たな OSS-CVD 技術については、プライオリティ確保のため国内特許出願を完了し、応用物理学会での発表を行った。

3. 7. 2. 13 まとめ (2020 年度)

以上のように、2020 年度に実施した TMDC の MOCVD 法に関する研究開発では、まず、アルカリ金属元素を含んだ触媒原料ガスを添加による単結晶ドメインサイズの増大効果の確認実験を行い、現時点では顕著な効果は得られないことがわかった。触媒原料ガスの蒸気圧が低く、導入量に限界があることが大きな原因と思われる。次に、MoSe₂ や WSe₂ などセレン系の成膜技術の開発を進め、MOCVD で成膜可能な TMDC の材料種の拡張を達成した。さらに、新原理に基づく CVD 法として、高温下の金属 Mo 表面に希薄 O₂ ガスを供給した際に形成される酸化膜の昇華プロセスを利用した OSS-CVD 技術を提案し、その原理実証に成功した。

2021 年度は、MOCVD 法については、ドーピングなど新たな材料機能を付加した TMDC 合成の要素技術開発に取り組み、層間の相互作用の増大や実効的なバンドギャップ縮小の可能性も調べる。

参考文献

- [B19] J. Hämmäläinen *et al.*, J. Electrochem. Soc. 159, A259 (2012).
- [B20] E. Østremg *et al.*, Dalton Trans. 43, 16666 (2014).
- [B21] J. Hennessy *et al.*, Inorganics 6, 46 (2018).
- [B22] J. Xie *et al.*, Sci. Adv. 3, eaao3170 (2017).
- [B23] H. H. Sønsteby *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A38, 060804 (2020).
- [B24] W. Zhao *et al.*, Nanoscale 5, 9677 (2013).
- [B25] P. Tonndorf *et al.*, Optics Express 21, 4908 (2013).
- [B26] P. Gupta *et al.*, Sci. Rep. 6, 23708 (2016).
- [B27] J. Kang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 102, 012111 (2013).
- [B28] M. Simnad *et al.*, Trans. AIME 203, 1011 (1955).
- [B29] E. A. Gulbransen *et al.*, J. Electrochem. Soc. 110, 952 (1963).
- [B30] D. E. Rosner *et al.*, J. Electrochem. Soc. 114, 305 (1967).
- [B31] C. Wagner, Z. Phys. Chem. B. 21, 25 (1933).
- [B32] D. R. Stull, Ind. Eng. Chem. 39, 517 (1947).

3. 7. 2. 14 はじめに (2021 年度)

2020 年度までに実施した理論グループの解析結果から、Mo や W 系の 6 族 TMDC 間の Type-II 型の積層構造では、層間の波動関数の相互侵入や混成効果が弱いため、直接遷移型の光吸収に繋がるようなバンド構造の大幅な変化が期待できず、当初計画していた中赤外域での波長フィルタの実現は原理的に難しいことがわかってきた。そのため、ファンデルワールスエピタキシーによるヘテロ積層に関する技術的・学術的な基礎検討は継続しつつも、今後は光吸収端の長波長化の方策についても調査することとした。具体的には、MOCVD 法を使った TMDC の合成技術の高度化のほか、ドーピングなど新たな材料機能を付加した TMDC 合成の要素技術開発にも並行して取り組み、層間の相互作用の増大や実効的なバンドギャップ縮小の可能性を探った。

3. 7. 2. 15 オキシクロライド CVD への微量 O₂ ガス添加の検討

2021 年度は TMDC の層間相互作用の増大や実効的なバンドギャップ縮小の可能性を探る目的で、新たにオキシクロライド CVD を使ってドーピングの要素技術開発に取り組んだ。具体的には、等電子的なドーピング法として O₂ ガスによる O (酸素) 元素のドーピングが有望であると判断し、O₂ 添加の実験を実施した。検討の結果、観測されたバンドギャップ縮小効果は小さいものの、MoS₂ や WS₂ の大幅なドメイン増大効果を見出した。

3. 7. 2. 16 まとめ (2021 年度)

以上のように 2021 年度の研究では、オキシクロライド CVD 法で MoS₂ や WS₂ への O₂ や SO₂ 添加による O ドーピング技術の開発に取り組み、バンドギャップ縮小の可能性を調査した。観測されたバンドギャップ縮小効果は小さいものの、MoS₂ や WS₂ の大幅なドメイン増大効果を見出した。

2022 年度は TMDC の光吸収端の長波長化のため、ドーピングによるバンドギャップ縮小の検討を進めるほか、WS₂/HfS₂ や WS₂/SnS₂ など、大きなバンド不連続を持つ Type-II 型の単一ヘテロ接合による層間励起子に着目し、中赤外域応答の可能性を調査する。

参考文献

- [B33] Y. Jiang *et al.*, *Light: Science & Applications* **10**, 72 (2021).
- [B34] J. Tang *et al.*, *Small* **16**, 2004276 (2020).
- [B35] Z. Wei *et al.*, *Small Methods*, **6**, 2100091 (2021).

[B36] X. An *et al.*, Appl. Phys. Lett. 120, 172104 (2022).

[B37] <https://scej.org/education/clus.html>

3. 7. 2. 17 はじめに (2022 年度)

2022 年度は、Type-II 型の単一ヘテロ接合部に形成される層間励起子を使った中赤外域の室温高感度光検出器の開発に向けて研究を進めた。HfS₂/WS₂系と類似のバンド配列を持つと期待される SnS₂/WS₂系に着目し、オキシクロライド CVD 法によるヘテロ構造の形成の実現に向けて取り組んだ。具体的には、まず WS₂ の単結晶ドメインのサイズ増大化のため、リモート触媒法と呼ぶ新たな手法を開発した。また、SnCl₄原料を使った SnS₂ の CVD 成膜技術を開発して SnS₂/WS₂ による Type-II ヘテロ構造の実現を目指した。

3. 7. 2. 18 オキシクロライド CVD による SnS₂/WS₂ヘテロ構造形成

Type-II 型の単一ヘテロ接合部に形成される層間励起子を使った中赤外域の室温高感度光検出器の開発に向けて研究を行った。HfS₂/WS₂系と類似のバンド配列を持つと予測される SnS₂/WS₂系に着目し、オキシクロライド CVD 法によるヘテロ構造の形成の実現に向けて研究を進めた。まず、WS₂ の単結晶ドメインのサイズ増大化のため、リモート触媒法と呼ぶ新たな手法を開発し、150 μmにも及ぶ巨大なドメイン形成に成功した。また、SnCl₄原料を使った SnS₂ の CVD 成膜技術も開発した。最終的にこれらの成膜技術を融合して、WS₂/SnS₂による Type-II 型のヘテロ構造の形成を実証した。

3. 7. 2. 19 まとめ

以上のように、2022 年度は Type-II 型の単一ヘテロ接合部に形成される層間励起子を使った中赤外域の室温高感度光検出器の開発に向けて研究を進めた。HfS₂/WS₂系と類似のバンド配列を持つと予測される SnS₂/WS₂系に着目し、オキシクロライド CVD 法によるヘテロ構造の形成の実現に向けて取り組んだ。まず、WS₂ の単結晶ドメインのサイズ増大化のため、リモート触媒法と呼ぶ新たな手法を開発し、150 μmにも及ぶ巨大なドメイン形成に成功した。また、SnCl₄原料を使った SnS₂ の CVD 成膜技術も開発し、WS₂/SnS₂による Type-II 型のヘテロ構造の形成を実証した。

参考文献

- [B38] Y. Jiang *et al.*, *Light: Science & Applications* **10**, 72 (2021).
- [B39] S. Lukman *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **15**, 675 (2020).
- [B40] H. Lu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 062105 (2018).
- [B41] Y. Guo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 233104 (2016).
- [B42] X. Yang *et al.*, *Small Methods.* **6**, 2101107 (2022).

- [B43] <https://scej.org/education/claus.html>
- [B44] H. Zhang *et al.*, *2D Matter.* 5, 035006 (2018).
- [B45] H. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem. C.* 6, 6172 (2018).
- [B46] G. Ye *et al.*, *Nano Res.* 10, 2386 (2017).
- [B47] Y. Huang *et al.*, *ACS Nano* 8, 10743 (2014).
- [B48] J. M. Gonzalez *et al.*, *Phys. Rev. B* 94, 125443 (2016).

3. 8 ⑧赤外線センサ素子作製プロセスの開発と特性評価

3. 8. 1 はじめに

本研究は、冷却を要する量子型赤外線センサと同等の検出感度を持ち、室温動作する赤外線センサの実現を目標として、グラフェンを光吸収材料として用いるセンサデバイスの要素技術の確立を目指して行われた。グラフェンは炭素が2次元ハニカム構造に配列した単原子層の材料であるが、数%程度の光吸収率を持つため、材料厚さに対する光吸収率が非常に高い。このため、光センサ材料として期待され、近年、グラフェンを用いた光センサ、赤外線センサについて多数の報告がある。しかしながら、報告されている赤外線センサとしての検出感度は実用には及ばない水準に留まっている。

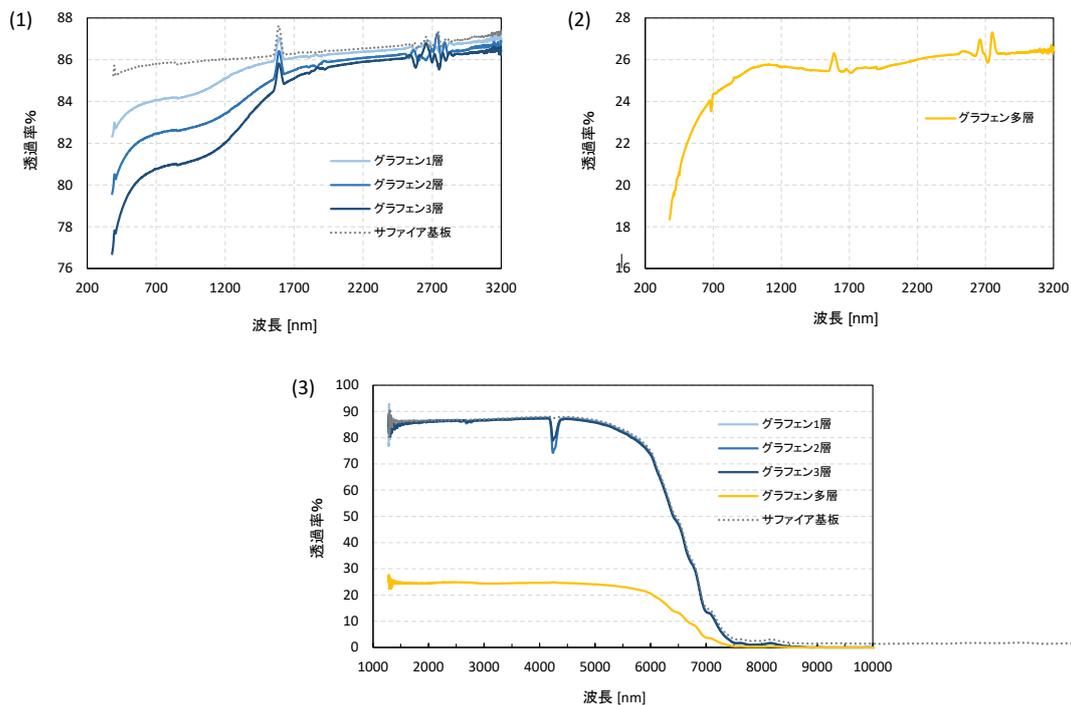
本実施項目では、グラフェンの光吸収率増大のために、用いるグラフェンの層数を多層化することを予定していた。多層化は、単層グラフェンを所望の層数になるまで複数回重ねて転写するか、CVDにより直接的に多層グラフェンを合成する方法で検討しているが、実際に層数に依存して吸収率が增大することを事前に確認しておく必要がある。そこで、本実施項目の冒頭ではグラフェンの光学吸収特性を評価するため、単層グラフェンを透明基板上に1~3層までを繰り返し転写し、光学特性の層数依存性を評価した。

また、本研究で実現を目指す高感度な赤外線センサの作製のため、グラフェンを用いたデバイス構造の最適化や電極の形成法、素子作製プロセスの確立を図った。この過程で、実際に赤外線センサを試作して特性を評価し、結果を素子設計、素子作製プロセスの要素技術開発へフィードバックを行った。特に、3. 8. 1 3項に記載されているように、当初提案した光熱電効果だけでは高感度化実現が困難であることが判明したため、2020年度以降は本来の計画になかった新たな施策を検討する必要ができた。具体的には、3. 8. 1 4項から記載しているような、プラズモン共鳴を利用した光吸収効率の増大といった新たな取り組みがそれである。そのようなプラズモンを利用したグラフェン素子構造（プラズモン援用構造）の実現には、これまでと異なる素子プロセスの立ち上げが必要となるため、2020年度以降はプラズモン援用構造実現のための素子設計とプロセス開発に注力した。

本節の後半では、グラフェンを用いて高感度赤外線センサを構成するためのセンサ素子を試作してセンサ特性の評価を行った。また、試作センサ素子の評価および解析的な理論検討から、比較的単純な素子構造では目標とする検出感度を達成することが現実的でないことが判明したため、新規に検出感度を向上させる方策の検討を行った。

3. 8. 2 グラフェンの光学吸収特性評価

グラフェンの光吸収特性は可視～近赤外領域における透過率測定により評価した。可視～近赤外光領域は紫外可視分光光度計を、近赤外よりも長波長領域はフーリエ変換赤



図⑧-A1 (1)転写により作製した1～3層グラフェン、および、(2)CVD多層グラフェンの可視-近赤外領域における透過スペクトル、(3)近赤～中赤外領域における両者の透過スペクトル

外分光光度計 (FTIR) を用いてそれぞれ測定した。基板には紫外～近赤外領域までの光に対して高い透過率を有するサファイア基板を用い、CVDにより合成した単層のグラフェンを同一基板上に繰り返し転写することで、それぞれ1層、2層、3層から成るグラフェン/サファイア試料を作製した。また、比較として、従来の低温条件によりCVD合成した多層グラフェンをサファイア基板上に転写した試料も作製した。グラフェンの正味の吸収率を評価するため、グラフェンを転写していないサファイア基板を参照試料として測定した。

図⑧-A1(1)にサファイア基板と、基板上に1～3層のグラフェンを転写した試料の透過率測定結果を示す。可視光領域においては、グラフェンは一層当たり約2.3%の吸収率を示し、層数に応じて透過率が減少(吸収率が增大)していくことが分かった。この結果から、吸収率の増大には多層化が有効であることが実証された。一方、波長が長くなるに従って透過率が増加していくことが確認された。これは、過去に論文で報告されている現象と同様であり、グラフェンへのドーピングによる光吸収率の減少が原因であると考えられる[1]。これは、ドーピングによりグラフェンのフェルミ準位がディラック

クポイントから遠ざかり、比較的低エネルギーである長波長の光の吸収による電子のバンド間遷移が抑制されることによるものと解釈されている。このドーピングは転写プロセスによるグラフェン表面の支持膜残渣、および、グラフェン-基板、各グラフェン層間に残留した水分子によるものだと考えられる。加えて、測定環境下においてグラフェン表面に吸着した大気中の水分もその一因であると思われる。

図⑧-A1(2)は CVD 合成した多層グラフェン/サファイア試料の透過スペクトルである。1~3 層グラフェンの結果とは異なり、可視光~近赤外領域に亘ってほぼ一定の透過率(約 25~26%)を示した。サファイア基板による吸収分を考慮すると、正味の透過率は約 30%となる。この多層グラフェンも同様の転写プロセスにより作製しているため、グラフェン-基板界面の残留水分子やグラフェン表面の吸着水によるドーピングは起こると考えられるが、グラフェンの層数が多い分その効果は相対的に小さくなっていると推察される。この結果は、予め合成した多層グラフェンをデバイスに用いることで、外因的なドーピングのリスクを低減できることを示唆している。

FTIR を用いて測定した各試料の近赤~中赤外領域における透過率スペクトルを図⑧-A1(3)に示す。1~3 層グラフェンに関しては、近赤外領域と同様、ドーピングに起因した高い透過率を示し、サファイア基板による吸収が始まる 4500 nm 付近までほぼ一定の値であった。また、層数の違いによる透過率の差も見られなかった。一方、多層グラフェンでは近赤外領域以降も一定の透過率を示したことから、可視光から中赤外領域に亘って波長に依存しない高い吸収率を持つことが分かった。

以上の結果から、グラフェン層数に依存して吸収率が増加することが確かめられ、多層化の効果が実証された。

参考文献

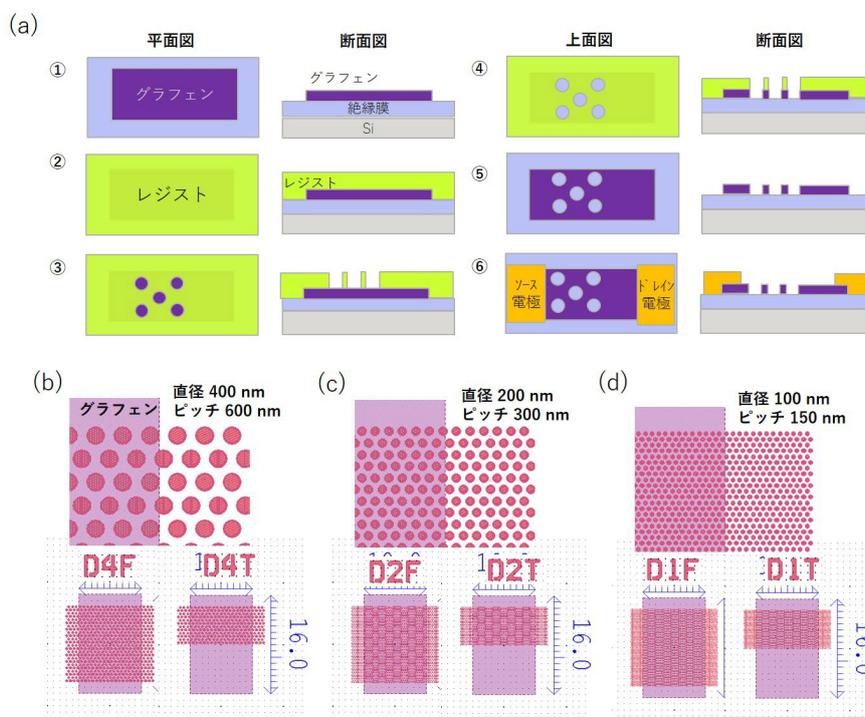
- [1] S. Adhikari, D. J. Perello, C. Biswas, A. Ghosh, N. V. Luan, J. Park, F. Yao, S. V. Rotkinac, Y. H. Lee, *Nanoscale*, **8** (2016) 18710.

3. 8. 3 プラズモン援用赤外センサ素子作製に向けたデバイス構造の設計とプロセス開発 ～アンチドット構造の作製～

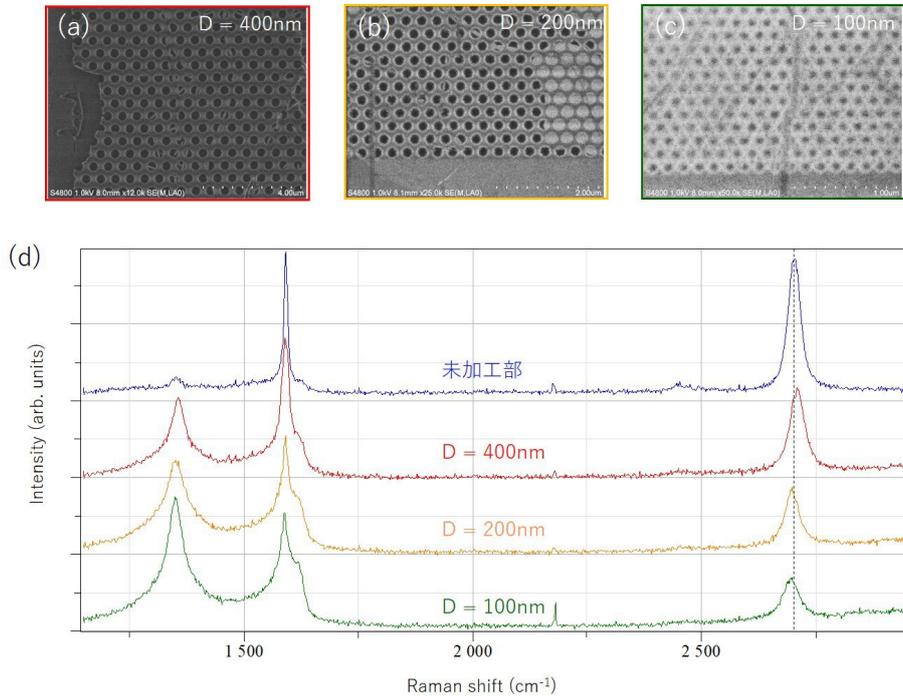
3. 8. 1 項にて記載したように当初提案した光熱電効果だけでは高感度化実現が困難であることが判明したため（3. 8. 1 3 項参照）、2020 年度以降は本来の計画になかった新たな施策の検討を開始した。プラズモン共鳴を利用した光吸収効率の増大はそういった新しい取り組みの一つである。そのようなプラズモンを利用したグラフェン素子構造（プラズモン援用構造）の実現には、これまでと異なる素子プロセスの立ち上げが必要となった。以下ではその詳細を示す。

プラズモン共鳴を利用したグラフェン赤外線センサの高感度化について検討を行うことを目的に作製したプラズモン援用素子は、アンチドット（AD）と呼ばれる周期的にグラフェンに円形の穴を開けた構造をグラフェンチャンネル上に作製した。

図⑧-A2 に AD 素子作製のプロセスフローと設計パターンの模式図を示す。作製手順はまず、グラフェンをゲート絶縁膜付きの Si 基板に転写後、酸素プラズマ処理によりチャンネル形状に加工する（①）。次にグラフェン表面にレジストを塗布し（②）、電子



図⑧-A2 (a)AD 素子作製のプロセスフローと (b-d)AD パターンの模式図。



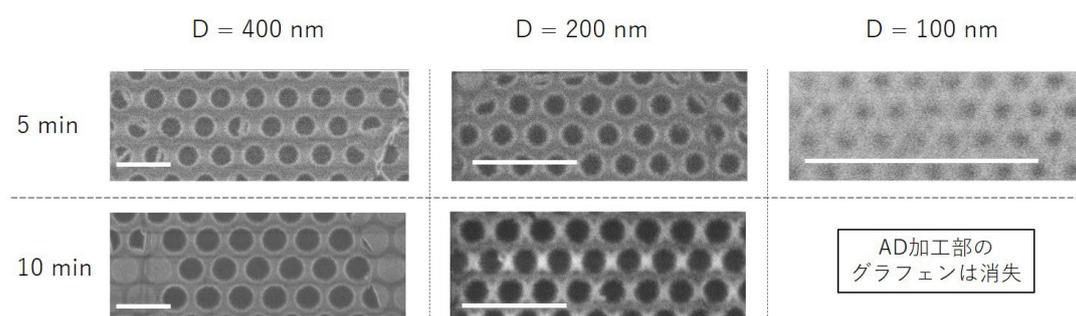
図⑧-A3 (a)400 nm、(b)200 nm、(c)100 nm サイズのドット径を持つ AD 加工したグラフェンの SEM 像。(d)加工前後のグラフェンのラマンスペクトル。

線 (EB) 描画装置を用いて露光／現像により AD のマスクパターンを形成する (③)。EB レジストにはポジ型の PMMA (Poly Methyl Methacrylate) を用いた。レジストに保護されていない箇所のグラフェンを酸素プラズマによりエッチングし (④)、レジストを有機溶剤で溶解させる (⑤)。最後に AD パターンが加工されたグラフェンチャンネルの両端に S/D 電極を形成すれば、AD 素子が完成する (⑥)。今回、事前のプラズモン共鳴条件の解析結果を基に、3 種類の AD パターンを作製した。それぞれの AD の直径 (D) と周期 (P) は (a) $D = 400 \text{ nm}$ 、 $P = 600 \text{ nm}$ 、(b) $D = 200 \text{ nm}$ 、 $P = 300 \text{ nm}$ 、(c) $D = 100 \text{ nm}$ 、 $P = 150 \text{ nm}$ であり、 $D/P = 2/3$ の関係になるように設計している [1]。

AD 素子の試作には銅箔上で CVD 合成した単層グラフェンを用いた。SiO₂/Si 基板上にグラフェンを転写後、PMMA レジスト一層を用いた電子線リソグラフィによって AD のパターンニングを行った。AD は酸素プラズマ装置を用いてパターン開口部のグラフェンを燃焼・除去することで形成した。また、酸素プラズマ処理の時間を変えて AD 径が変化するかを調べた。図⑧-A3 に 400 W で 5 分間酸素プラズマ処理したグラフェンの AD 構造の電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。ドット径をそれぞれ (a)400 nm、(b)200 nm、(c)100 nm と変化させているが、すべてのパターンにおいて設計値通りに加工できていることが分かる。しかし、単層グラフェンに混じって一部形成する 2 層目のグラフェン島につ

いては加工できていなかった（図⑧-A3(b)右端の白く見えている部分）。図⑧-A3(c)に AD 加工部のラマンスペクトルを示す。未加工グラフェンと比較して、AD 加工後には D バンドが増大した。また、AD の径が小さくなるにつれて G/D 比、および、2D ピーク強度が小さくなっていることが分かる。これは径の縮小に伴い、AD 密度が増大するためであり、相対的にグラフェンのエッジが占める割合が増すことに起因する。この結果からも AD が設計通りに加工されていることが示唆された。

図⑧-A4 に 5 分間、および、10 分間の酸素プラズマ処理により作製した AD 加工グラ



図⑧-A4 AD パターン加工におけるドットサイズの酸素プラズマ処理時間依存性。スケールバーは $1 \mu\text{m}$ 。

フェンの SEM 像を示す。前述の通り、5 分処理において設計通りの AD が形成できていることを確認した。一方、10 分処理では 400 nm と 200 nm のパターンにおいてドット径が設計値よりも大きくなっている様子が観察された。また、100 nm のパターンでは加工部のグラフェンが消失していた。これは PMMA レジストパターンのドット開口部が酸素プラズマによりエッチングされ、開口部の径が拡大したことが原因と考えられる。一方で、処理時間を 2 倍にしても 2 層目のグラフェンは加工できていなかった（10min 処理の D=400 nm の像、左右の端部分）。原因は不明だが、AD 加工において 2 層目は酸素プラズマ耐性が高いため、目的とする単層部分の加工精度を確保しながら 2 層目を加工することは難しいことが分かった。このような未加工のグラフェン層が AD 加工したチャネルに混在するとプラズモンの励起に大きく影響してくることが考えられるため、合成段階において 2 層グラフェンの形成を抑制することが今後の課題である。

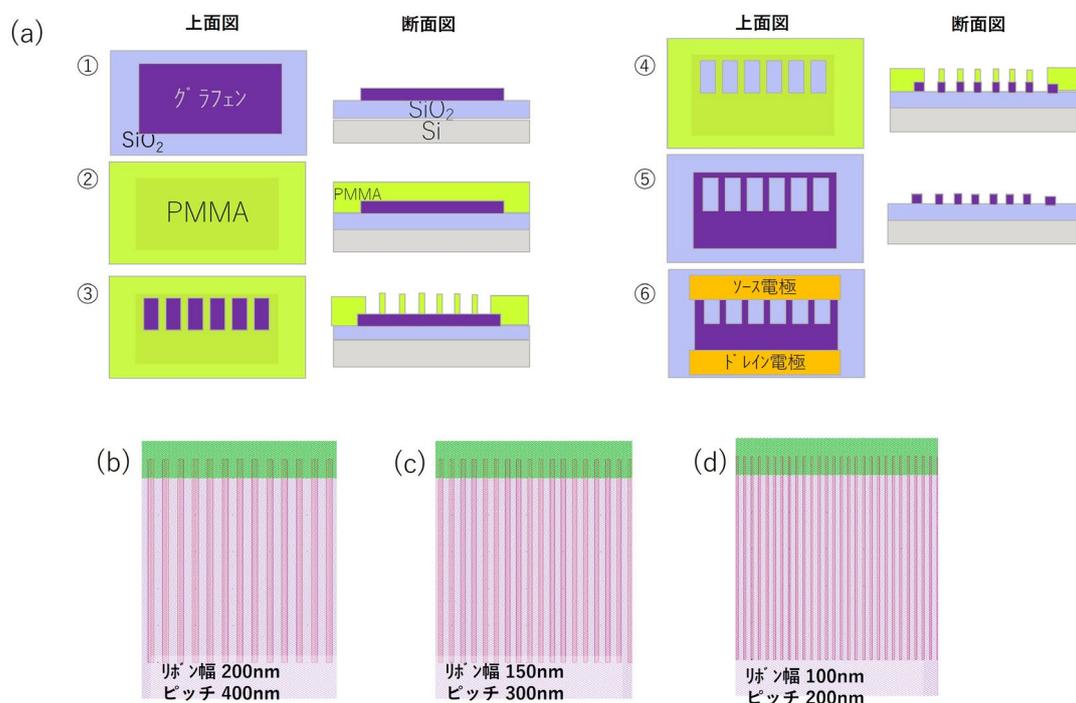
参考文献

- [1] Alireza Safaei, Sayan Chandra, Muhammad Waqas Shabbir, Michael N. Leuenberger and Debashis Chanda, Nat. Commun., **10** (2019) 3498.

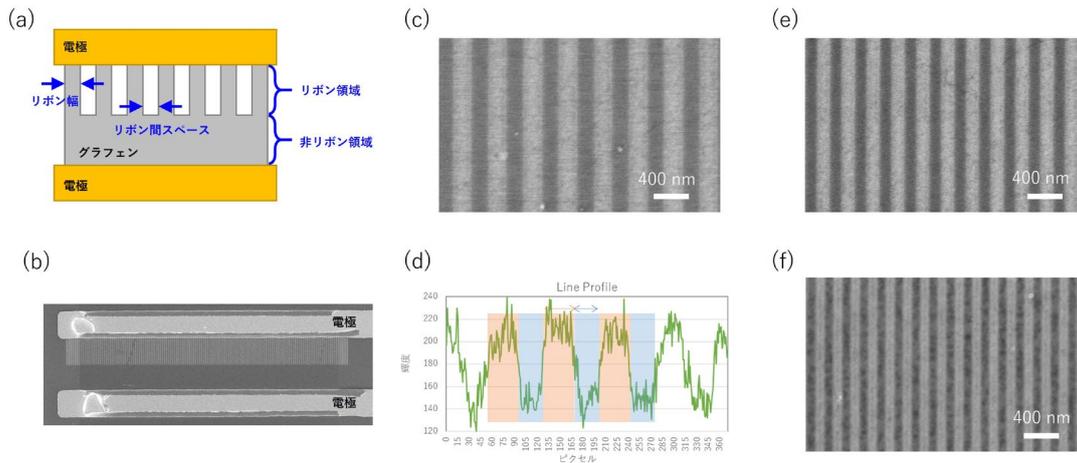
3. 8. 4 プラズモン援用赤外センサ素子作製に向けたデバイス構造の設計とプロセス開発 ～リボン構造の作製～

3. 8. 3項で説明したアンチドット構造に加えて、プラズモン援用構造として1次元のリボン構造もグラフェンチャネル上に作製を行った。本項ではそのリボン構造の設計と作製プロセスについて概説する。

図⑧-A5 にリボン素子作製のプロセスフローと設計パターンの模式図を示す。リボン素子の試作には銅箔上で CVD 合成した単層グラフェンを用いた。SiO₂/Si 基板上にグラフェンを転写後、PMMA レジスト層を用いた電子線リソグラフィによってリボンのパターンニングを行った。作製手順は、①グラフェンをゲート絶縁膜付きの Si 基板に転写後、酸素プラズマ処理によりチャンネル形状に加工する。次に②グラフェン表面にレジストを塗布し、③電子線 (EB) 描画装置を用いて露光/現像によりリボンのマスクパターンを形成する。EB レジストにはポジ型の PMMA (ポリメチルメタクリレート樹脂) を用いた。④レジストに保護されていない箇所のグラフェンを酸素プラズマにより燃焼・除去したのち、⑤レジストを有機溶剤で溶解させた。最後に⑥リボンパターンが加工さ



図⑧-A5 (a)リボン素子作製のプロセスフローと(b-d)リボンパターンの EB 描画図面。緑色部分は電極部を表す。



図⑧-A6 (a)リボン加工素子の模式図、(b)作製した素子のSEM像、(c)200 nm幅に加工したリボンのSEM像、(d)(c)から得られたコントラストのラインプロファイル、(e)150 nm幅に加工したリボンのSEM像、(f)100 nm幅に加工したリボンのSEM像。

れたグラフェンチャンネルの両端にソース／ドレイン (S/D) 電極を形成して、リボン素子を完成させた。今回、事前のプラズモン共鳴条件の解析結果を基に、3種類の幅の異なるリボンパターンを作製した。リボンの幅 (W) は(c)200 nm、(e)150 nm、(f)100 nmであり、リボン間スペース幅はそれぞれのリボン幅と同じとした。図⑧-A6 にリボン素子の模式図と実際に加工したグラフェンのSEM像をそれぞれ示す。(a)、(b)に示すように、応答評価用素子ではチャンネルの片側だけにリボンパターンを形成した。これは、光の吸収率に差を設けることでSD電極間に電位差を形成させるためである。SEM観察により設計値に応じた幅のリボン構造が形成できていることを確認した。

3. 8. 5 プラズモン援用赤外センサ素子作製に向けたデバイス構造の設計とプロセス開発 ～メタルドット構造の作製～

メタルドット (MD) 素子の作製プロセスと試作結果について概説する。作製手順はまず、通常のリソグラフィとリフトオフプロセスによりSD電極を有するグラフェンFETを作製し、EB描画装置を用いて露光／現像によりMDのマスクパターンをグラフェンチャンネル上に形成した。次いで蒸着により金属薄膜を堆積させ、リフトオフプロセスによってMDが配列した素子を完成させた。SEM観察により、設計値通りのMD構造をグラフェンチャンネル上に作製できていることを確認した。また、MD形成前後でグラフェンFET

素子の電気特性が著しく低下することなく動作することを確認した。

3. 8. 6 プラズモン援用赤外センサ素子作製に向けたグラフェンへのドーピング手法の検討

ここではプラズモン援用素子の試作に向けた各種プロセス開発の取り組みを概説する。グラフェンアンチドット (AD) を利用して光のプラズモン共鳴を起こすには、グラフェンに十分な量のキャリアが必要であることが解析の結果明らかになっている。また、グラフェンの下地基板となる材料の種類がプラズモンの励起に大きく影響すること、その中でもアルミナ (Al_2O_3) 膜が適していることが示唆された。そこで、グラフェンのキャリアを増やす取り組みとして化学ドーピング、および、電界ドーピング強化をそれぞれ検討した。前者については、ドーパント分子を FET 素子のグラフェンチャネル表面に吸着させることで、グラフェンに対して p ドーピングできることを確認した。後者に関しては、誘電率が高いアルミナをバックゲート絶縁膜として用いた FET 素子を作製した。アルミナ膜をアニールすることで耐圧が大きく改善する結果が得られた一方で、グラフェンの電界効果移動度が大きく減少した。また、膜中にはボイドが発生し、それがリークパスになることが分かった。

3. 8. 7 ゲート絶縁膜の耐圧改善策の検討

アルミナをバックゲート絶縁膜として用いた FET 素子において、キャリア移動度を保ちつつ耐圧特性を改善することを目的として適切な酸素アニール条件探索を行った。適切な加熱雰囲気と温度を実現することで膜の耐圧向上が見られた。 I_d - V_g 特性や移動度にも大きな変化はなく、ヒステリシスの顕著な増大も見られなかった。また、プロセス手順を工夫することで、加熱による膜中のボイド発生が抑制できることも分かった。このようなアニールプロセスの採用によりグラフェン FET の特性を低下させることなく耐圧を改善することに成功した。評価素子へのこれらの膜の適用によって、プラズモン共鳴を得るためにより多くのキャリアをグラフェン中に誘起させることができると期待される。

3. 8. 8 赤外光透過率評価用素子の設計と作製

プラズモン形成による光吸収を直接的に観測することを目的として、透過率測定用素子の設計と試作を行った。チップ中央に素子が配置されており、2 mm 角のグラフェンチャンネルと上下に配した電極から構成している。また、グラフェン全面にリボン加工する設計になっている。SEM 観察によって、実際に作製した素子のグラフェン全面に 200 nm 幅のリボン構造を形成してことを確認した。尚、この素子はキャビティ構造を作製できる設計になっている。キャビティは入射してきた光の電場強度を干渉効果によって増幅させる機能を有し、グラフェンの応答感度を向上させるために用いる。その構造はスペーサーと反射板となる Au ミラーから成り、グラフェンチャンネルの上に形成される。今回はスペーサーとして SU-8 レジストを用いており、希釈倍率に応じて 1~4 μm までの厚みの異なる膜を作製することができた。ミラーは Au 蒸着とリフトオフにより形成した。本プロセスによりキャビティ構造が設計値通りに作製できることを確認した。

3. 8. 9 センサ特性評価に用いる測定系

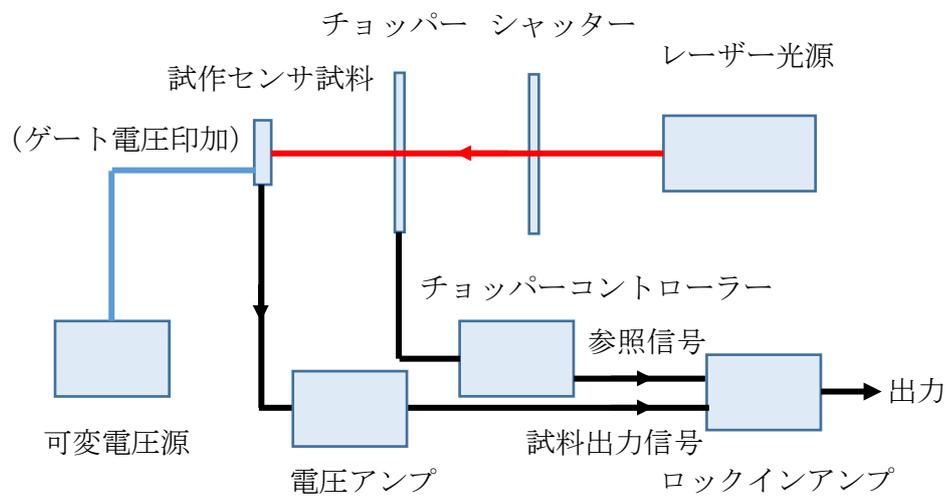
ここでは試作センサ素子の特性評価に用いた測定系について述べる。

まず、感度測定系の構築について述べる。センサ感度（比検出能 D^* ）は次式のように定義される。

$$D^* = \frac{R_V \sqrt{A_D \Delta f}}{V_N}$$

ここで、 R_V は電圧感度（入力信号光パワーと出力電圧の比）、 V_N は雑音電圧、 A_D はセンサ面積、 Δf は帯域幅である。センサ感度の評価は、面積 A_D を持つセンサについて、電圧感度 R_V と雑音電圧密度 $V_N/\sqrt{\Delta f}$ とをそれぞれ測定し、その結果から計算することにより行われる。よって、センサ感度を評価する測定系は、電圧感度 R_V と雑音電圧密度 $V_N/\sqrt{\Delta f}$ とをそれぞれ測定する系により構成される。

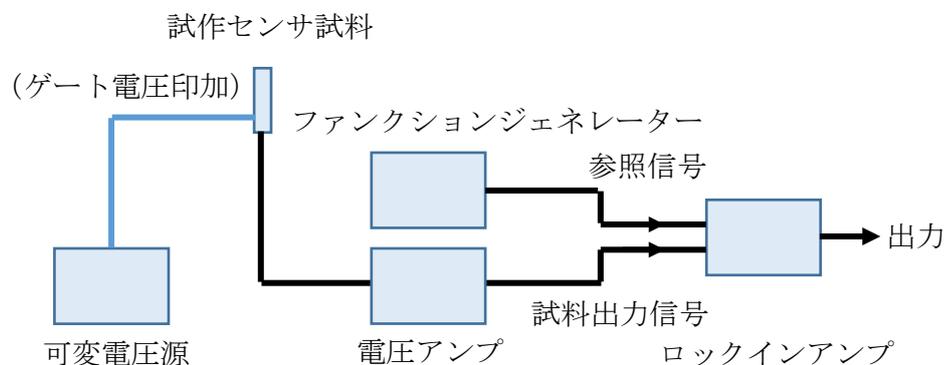
図⑧-B1 にセンサの電圧感度 R_V の測定系の概略を示す。電圧感度測定系では、グラフェン赤外線センサ素子に対して赤外レーザー光を照射し、センサ素子電極間に生じる電気信号を観測する。照射光はチョッパーにより周期的に変調されており、光応答により試料で生じる周期的電気出力信号がロックインアンプによって増幅されて検出される。別途信号光量を計測しておき、信号光量と出力電圧との比として電圧感度 R_V が算出される。センサ素子のゲート電極には、可変電圧源からゲート電圧が印加可能であり、グラフェンへの電界効果ドーピングを調整することが可能である。これにより、光応答特性に対するグラフェンへのドーピングの影響を調査することができる。



図⑧-B1 電圧感度評価系概略図

レーザー光源として中赤外域の波長可変レーザー光源である MIRcat-QT (Daylight Solutions) を主に用いた。これにより、およそ 4 μm から 11 μm の中赤外域 (途中に対応不可波長域あり) について光量の大きなレーザー光を照射することが可能である。その光量は波長に依存するものの、例えば 100 mW, レンズ等による集光がない場合のイラジアンスは 10 nW/ μm^2 のオーダーであり、一般的なセラミックヒータによる赤外光源と比較すると、およそ 1 万倍の大きさである。また、レーザー光源としては MIRcat-QT のほかに近赤外レーザー光源を備える。

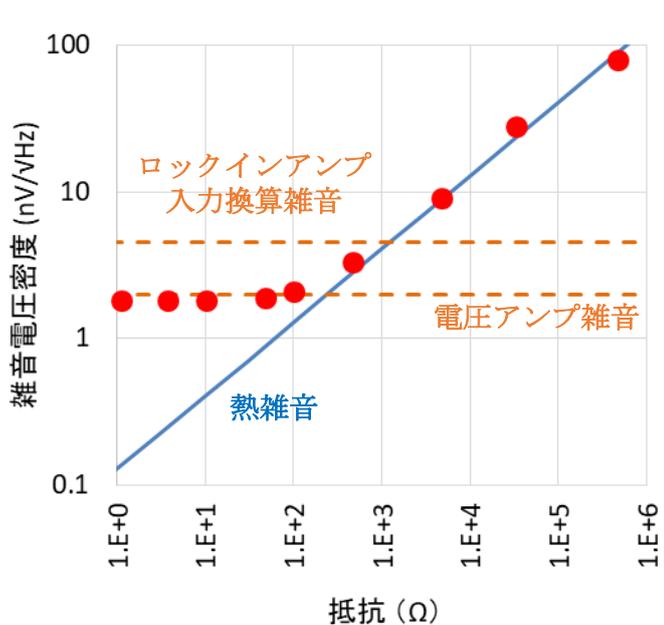
ほかの装置としては、電圧アンプとして LI-75A (エヌエフ回路設計ブロック)、ロックインアンプとして LI5640 (エヌエフ回路設計ブロック) を用いた。



図⑧-B2 雑音電圧密度評価系概略図

図⑧-B2に雑音電圧密度評価系の概略図を示す。光照射のない状況下においても、試作センサ試料の電極間には雑音電圧が生じる。この雑音電圧を電圧アンプおよびロックインアンプにより増幅して観察する。ファンクションジェネレーターにより適当な周期信号を生成してロックインアンプの参照信号とすることで、観察する雑音電圧の周波数条件を設定することができる。使用機器の多くは電圧感度評価系と共通である。ファンクションジェネレーターには33120A (HEWLETT PACKARD) を用いた。

雑音電圧測定下限を確認するため、抵抗素子の雑音電圧密度 $V_N/\sqrt{\Delta f}$ を評価した。測定には周波数331 Hzの参照信号を用いた。評価結果を図⑧-B3に示す。抵抗値 r を持つ抵抗素子の雑音特性は、理想的には熱雑音 $V_{N\text{-thermal}} = \sqrt{4k_B T r \Delta f}$ となる。ここで k_B はボルツマン定数、 T は素子の絶対温度である。数百 Ω 以上の領域で、熱雑音に相当する雑音特性が得られている。100 Ω 程度以下の低抵抗領域では雑音電圧密度はおよそ1.8 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ を示している。評価に用いた電圧アンプLI-75Aの雑音が2 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ (カタログ値)であることから、測定下限は電圧アンプの雑音特性に制限されていると考えられる。

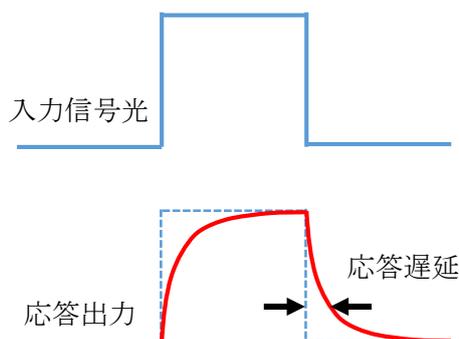


図⑧-B3 抵抗素子の雑音電圧密度測定結果

続いて、センサ素子の応答速度評価系について述べる。本研究では、グラフェンの特性を活かした、応答速度の速い赤外線センサを実現することも目標の一つであり、試作グラフェン赤外線センサの応答速度を評価している。

応答速度の評価法は、その時間スケールに応じていくつかの方法がある。フェムト秒、ピコ秒のオーダーの現象を評価する場合には、ポンプ・プローブ法が用いられるが、ナノ秒オーダーの現象の評価では、パルス状の信号光入射に対する応答出力形状を直接観察することが可能である。

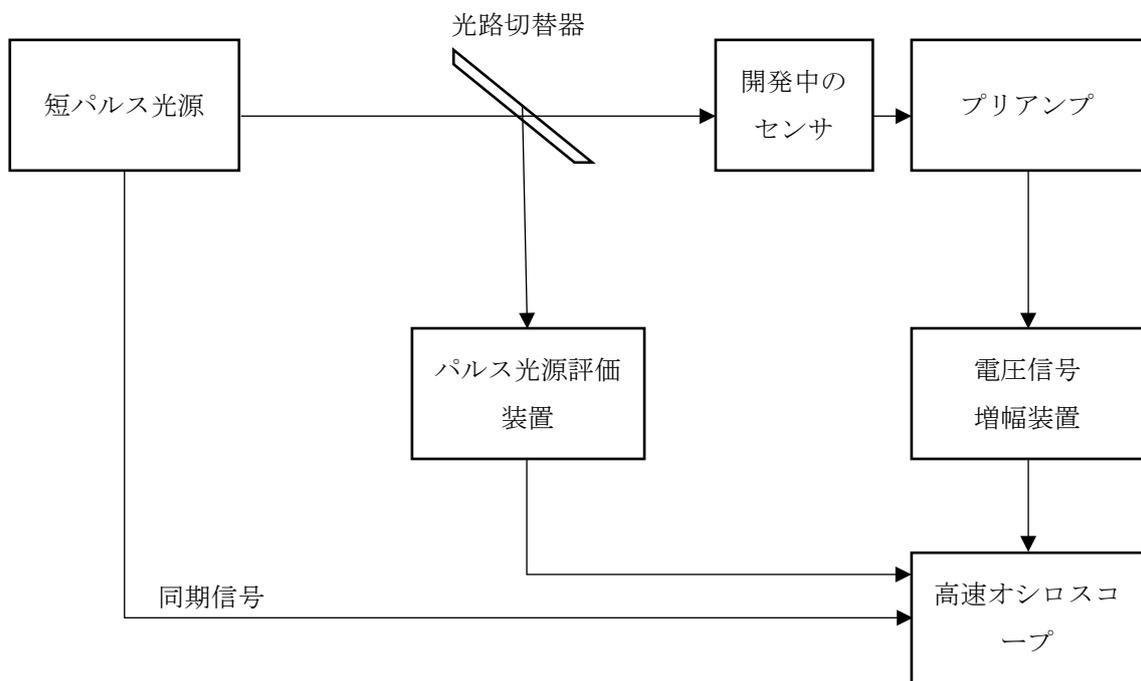
本研究では開発する赤外線センサ単素子の応答時間として 10 ns 以下を目標としており、その確認のためにはナノ秒オーダーの応答性を評価する必要がある。図⑧-B4 に示すように、センサ素子が有限の応答遅延時間を持つ場合には矩形パルス状入力信号に対して指数関数的に追従する応答出力が得られる。この応答出力の信号形状をオシロスコープにより観察することでセンサ素子の応答性を評価できる。



図⑧-B4 センサ素子の入出力特性

直接観察による応答性評価は、(1)入力信号光のパルス形状・幅をフォトディテクタ、オシロスコープを用いて評価する、(2)入力信号光入射時の応答出力形状をオシロスコープにより観察する、という手順で行われる。このため、必要となる装置は、ナノ秒オーダーのパルス幅を持ったパルス光源、十分な応答速度を持つフォトディテクタ、十分な帯域を持つオシロスコープである。

応答速度評価に用いた測定系の概略を図⑧-B5 に示す。短パルス光源にはおよそ 3 ns 程度のパルス幅を持つ FLPN-4450 (IPG Photonics 社) を用いた。中心波長は 4504 nm である。オシロスコープとして入力帯域 4 GHz を持つ DSOS404A (Keysight) に後述のプリアンプを接続して使用した。短パルス光源評価装置 (フォトディテクタ) としては中赤外を広く検出でき、1 GHz 以上の応答速度を持つ MCT センサモジュール AIP-INTIR-10.6 (Vigo 社) を使用した。プリアンプには、アナログデバイセズ社の AD8099 を用い、ゲイン 10 倍に設定した。この際のアンプの帯域は 550MHz となる。アンプの入力インピーダンスに関しては比較的高インピーダンスの開発中のセンサに合わせて 1M Ω に設定し、開発中のセンサとプリアンプ間の距離が最短になるように配置した。



図⑧-B5 応答速度評価系構成図

3. 8. 10 単層グラフェンによる赤外線センサの特性評価 (1)

我々はまず、比較的単純な素子構造において、グラフェン赤外線センサの実力を確認するため、グラフェンを光吸収体として用いた赤外線センサを試作し、そのセンサ特性を評価した。先行報告[1]で報告されている、センサ電極材料として2種類の金属を使用した構成についてセンサ素子を試作して先行報告と比較したほか、起電力形成に必要な素子構造の非対称性をゲート電圧印加によるポテンシャル制御によって実現する「部分ゲート構造」も試作・評価した。評価したセンサ特性は、センサ素子コンダクタンスのドーピング依存性（ゲート電圧依存性）、電圧感度特性、雑音電圧特性などである。

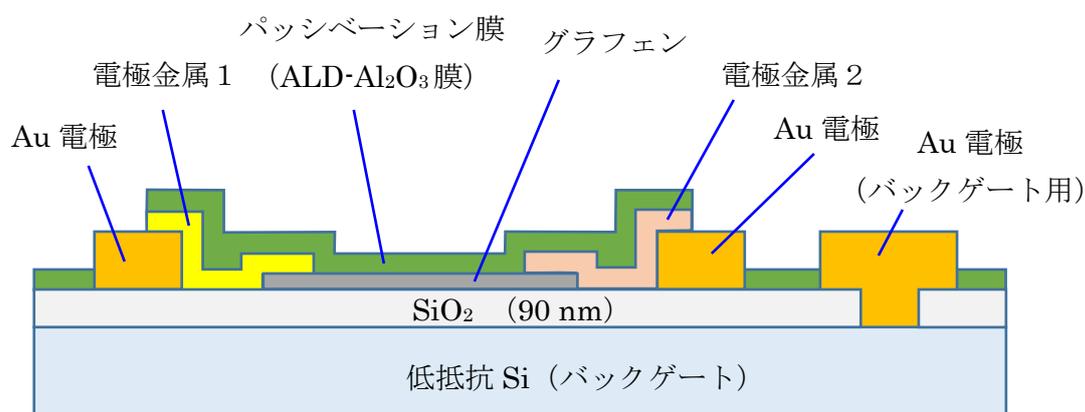
試作したセンサ構造について述べる。試作したセンサ構造は大きく3種類ある（表⑧-1）。センサに接続される2つの電極金属として異なる金属種を用いた異種電極金属構造（図⑧-B6）が2種類と、電極金属種は同一であり、グラフェン層の一部に絶縁層を介してゲート電極を形成した部分ゲート構造（図⑧-B7）が1種類である。光熱電効果を利用するグラフェン赤外線センサでは、動作原理的にセンサ内にポテンシャルや電子温度の非対称分布が形成される必要がある。異種電極金属構造では2つの電極金属の仕事関数差を利用して非対称ポテンシャルが形成される。電極金属の影響でグラフェンに

生じるポテンシャル変調は、金属-グラフェン接合のごく近傍（例えば 10 nm オーダーの範囲内）のみに存在すると考えられる。このため、より広い範囲ではっきりと非対称なポテンシャルを形成する構造として、部分ゲート構造を新たに考案した。部分ゲート構造では、部分的なゲート電圧変調によって非対称ポテンシャルが形成される。部分ゲート構造試料の電極金属としては Ti/Au を採用した。異種電極金属構造については、グラフェン層上にパッシベーション膜を形成するか否かの 2 種類がある。部分ゲート構造としてはパッシベーション膜が形成されたもののみを試作した。パッシベーション膜としては、ALD により形成された厚さ 10 nm のアルミナ膜を採用した。部分ゲート構造では、ゲート絶縁膜としてもアルミナ膜（厚さ 10 nm~20 nm）を採用した。

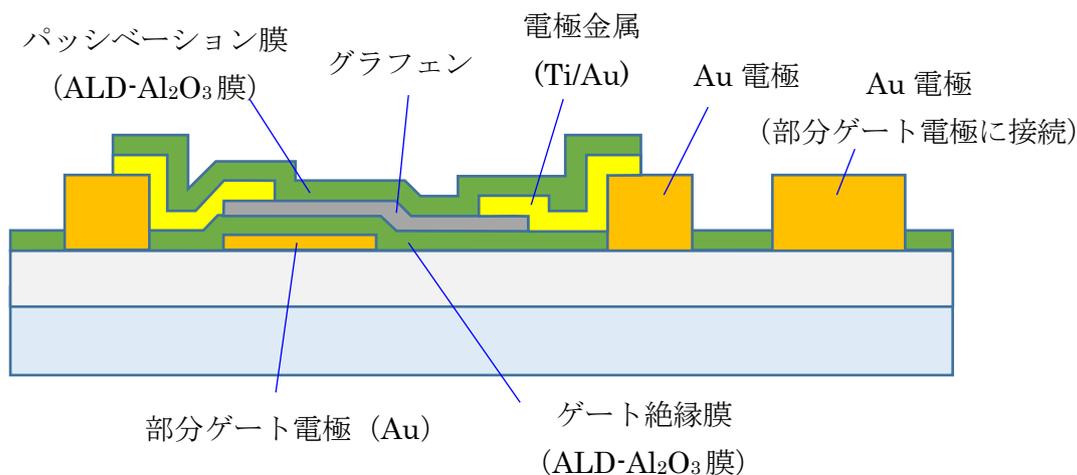
グラフェン部としては 1 μm × 1 μm から 300 μm × 300 μm までの、様々な大きさを持つ長形状素子を作製した。センサ素子に用いられたグラフェン層は単層である。グラフェン層に接続された各電極金属は、さらに Au 電極を介して外部測定系に接続され、これを通じてセンサ特性が評価される。

表⑧-1 試作したセンサ構造の種類

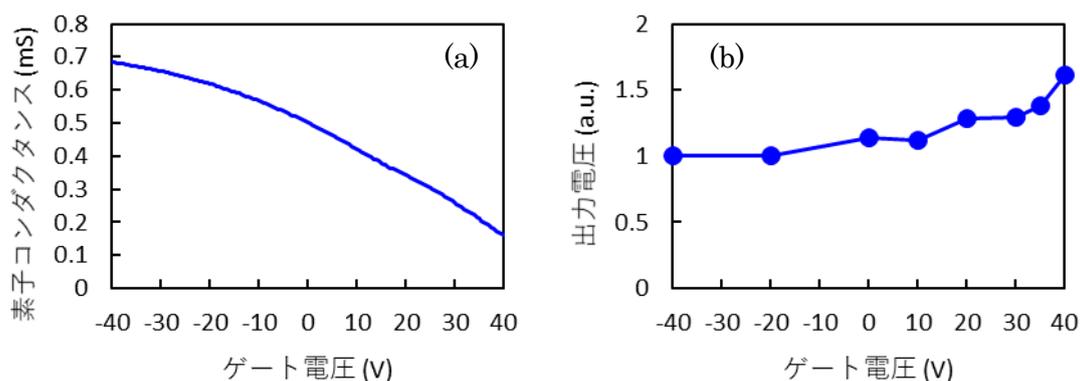
センサ構造	電極金属	パッシベーション膜	ゲート電極
異種電極金属構造 パッシベーション膜なし	異種	なし	全面
異種電極金属構造 パッシベーション膜あり	異種	あり	全面
部分ゲート構造	同種	あり	部分



図⑧-B6 異種金属電極構造（パッシベーション膜ありの場合）の概略図



図⑧-B7 部分ゲート構造の概略図

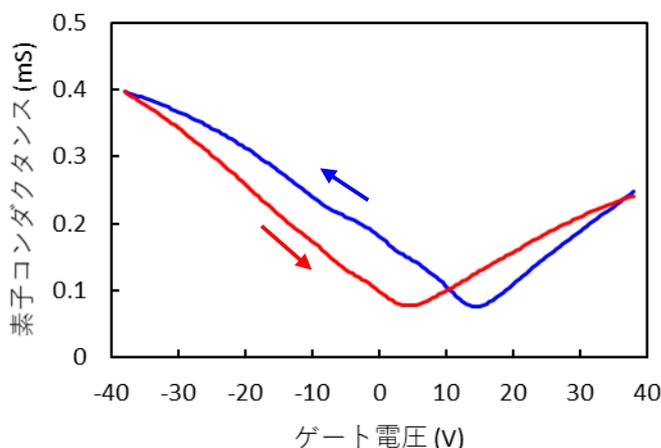


図⑧-B8 異種電極金属構造 (パッシベーション膜なし) 試料のセンサ特性評価結果
素子コンダクタンス(a)と光応答出力電圧(b)のゲート電圧依存性

実際に試作したグラフェン赤外線センサ素子のセンサ特性評価結果について述べる。最初に、異種電極金属構造でパッシベーション膜のないセンサ試料について述べる。図⑧-B8にセンサ特性評価結果を示す。測定した試料は、センサ長 (電極間距離) 10 μm 、センサ幅 5 μm のセンササイズを持ち、電極金属種としては Ti/Au と Pd の組み合わせを採用した。図⑧-B8(a)はセンサ素子のコンダクタンスのゲート電圧依存性を示している。グラフェンのコンダクタンスは、ドーピングのない電荷中性条件において最小となり、ドーピングされてキャリアが増加するにつれて増大することが知られている[2]。このことから、素子コンダクタンスのゲート電圧依存性は中性条件で最小値を取る V 字状になることが期待される。観測された素子コンダクタンスは測定されたゲート電圧の範囲で単調であり、その範囲で電荷中性条件が存在しないことを示している。ゲート電圧に対してコンダクタンスが単調減少傾向であることから、試作素子のグラフェンは強く p 型にドーピングされていると考えられる。グラフェンに付着した水分子は p 型ド

パントとして働くことが知られていることから[3]、センサ素子作製後に大気中の水分がグラフェン層に付着して p 型ドーピングされていると推測される。図⑧-B8(b)はセンサ素子の光応答出力のゲート電圧依存性を示している。照射光波長は 4.5 μm 、チョッパ周波数は 5970 Hz である。全体として変化は緩やかであるが、ゲート電圧 40 V に近い領域で出力電圧が大きくなっている。強くドーピングされたグラフェンでは中赤外線によるバンド間吸収は起きないほか、グラフェンの Seebeck 係数をはじめとする各種物性値もドーピング依存性を持つため[4]、これらにより光応答感度が変化していると考えられる。40 V 以上の高いゲート電圧を印加することで、より高い光応答感度が得られると期待されるが、測定に使用した可変電圧源の印加可能電圧とゲート絶縁膜の絶縁耐力による制限があるため、ゲート電圧は一定程度以上高くすることはできない。電荷中性条件により近い状況を実現することが重要であるとする、グラフェンへの p 型ドーピングを抑制することが有効であると考えられる。その方法として、グラフェン上にパッシベーション膜を形成し、大気曝露による水分子付着の影響を低減することが考えられる。

表面付着分子によるドーピングの影響を避けるため、異種電極金属構造にパッシベーション膜を形成したセンサ素子を試作し、その特性評価を行った。図⑧-B9 に試作セン

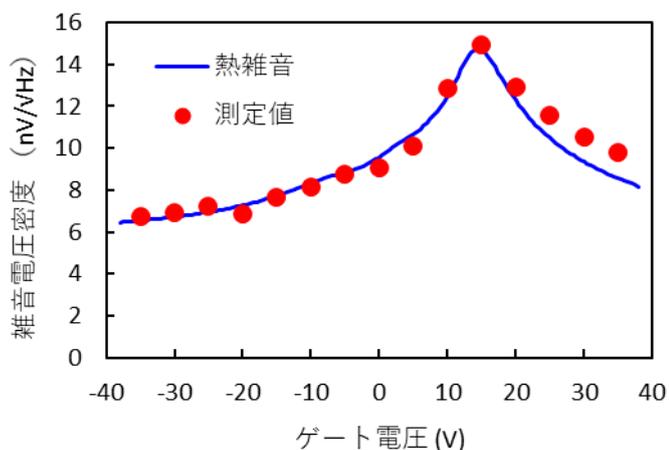


図⑧-B9 異種電極金属構造 (パッシベーション膜あり) 試料の素子コンダクタンス

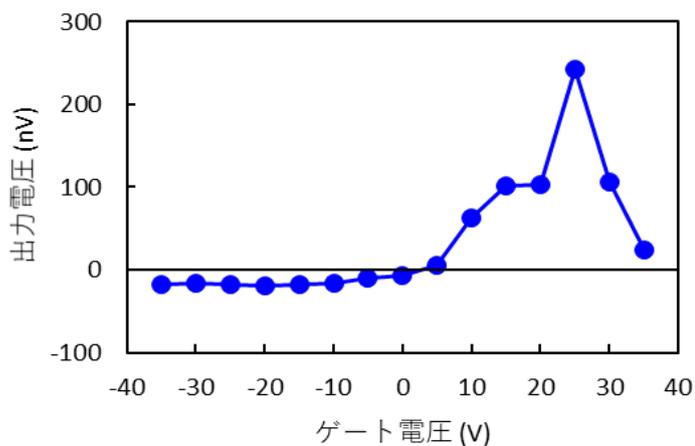
素子の素子コンダクタンスのゲート電圧依存性を示す。センササイズはセンサ長 10 μm 、センサ幅 3 μm であり、電極金属種は Ti/Au と Pd の組み合わせである。素子コンダクタンスは測定ゲート電圧範囲で最小値を持つ V 字状の依存性を示しており、最小コンダクタンスを与えるゲート電圧において、グラフェン内で平均的に電荷中性条件が実現していると考えられる。パッシベーション膜の付加により電荷中性条件の実現が観察されるようになったことから、パッシベーション膜によってグラフェンの意図しないドーピングが抑制されたと考えられる。また、素子はヒステリシス特性を示しており、+38

V から -38 V へとゲート電圧を掃引した測定（図中青線）と、-38 V から +38 V へとゲート電圧を掃引した測定（図中赤線）とで異なる特性曲線を描いている。このため、電荷中性条件を与えるゲート電圧は、センサ素子に対して1つの電圧値としては定まらない。

図⑧-B9 の測定を行ったものと同一のセンサ素子について、雑音特性を評価した。図⑧-B10 に雑音電圧密度の測定結果を示す。参照信号周波数は 5970 Hz とした。ヒステリシスの影響を考慮して、印加ゲート電圧について 35 V から -35 V まで 5 V ずつ低下させる順序で測定を行った。測定値は素子コンダクタンスから見積もられる熱雑音（図中青線）とよく一致しており、センサ素子の雑音として熱雑音が支配的であることが確認できた。

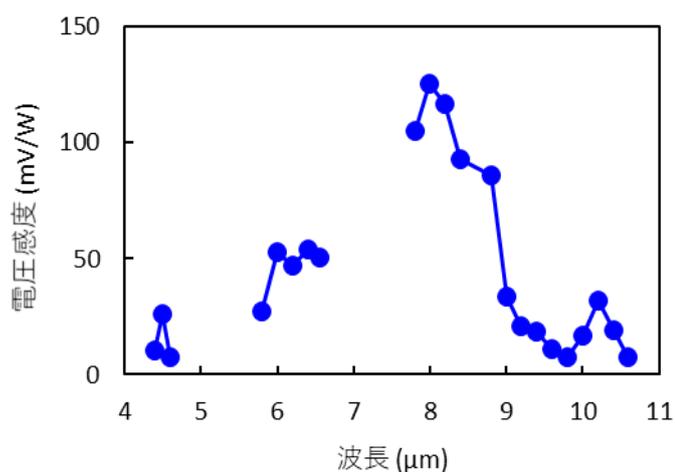


図⑧-B10 試作センサ素子の雑音電圧特性



図⑧-B11 試作センサ素子の光応答出力のゲート電圧依存性

図⑧-B11 は、同じパッシベーション膜ありセンサ素子の光応答出力のゲート電圧依存性である。照射光波長は 8 μm 、チョッパー周波数は 5970 Hz である。ヒステリシスの影響を考慮して、印加ゲート電圧について高電圧 (35 V) から低下させる順序で測定を行った。光応答出力はゲート電圧 25 V の位置に急峻なピークを形成している。ピーク位置は電荷中性条件を与えるゲート電圧 (このセンサ素子では 10 V~20 V) ではなく、それよりもやや高電圧側にある。



図⑧-B12 試作センサ素子の電圧感度スペクトル

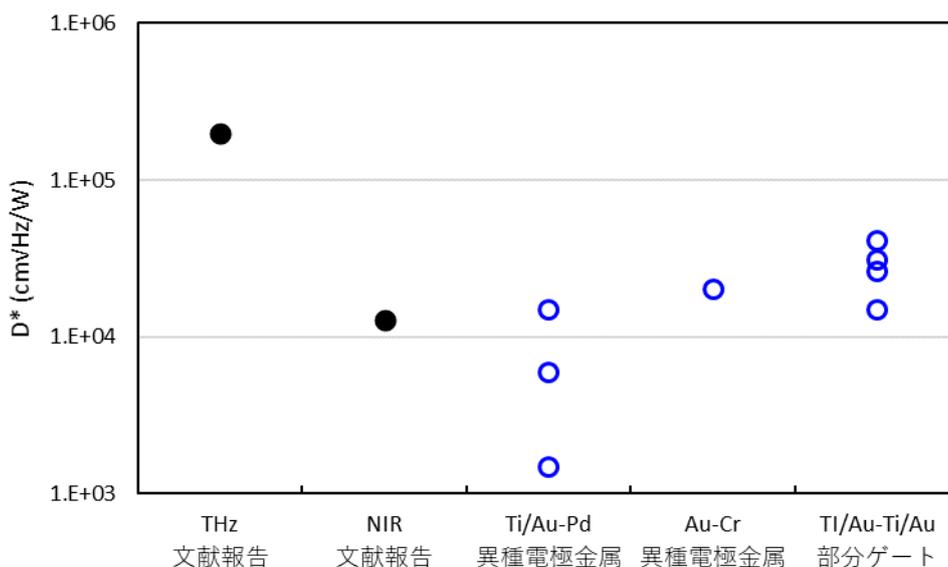
図⑧-B12 は、ゲート電圧 25 V におけるセンサ素子の電圧感度の波長依存性である。電圧感度は 8 μm で最大値をとり、特に 9 μm 前後で急激に変化している。理想的には、入射光をパワーとして観測する熱型センサの感度は波長依存性を持たない。このような波長依存性の起源としては、例えばパウリブロッキングにより光吸収効率が波長により異なることが挙げられる [5]。しかしながら、パウリブロッキングの効果は長波長域での光吸収効率の低下を定性的には説明しうるものの、短波長域で電圧感度が低いことを説明できない。本試作センサ素子では SiO_2 がゲート絶縁膜となっている。 SiO_2 は 8~9 μm に光吸収を持ち、その前後で屈折率の変動があることから、ゲート絶縁膜の屈折率の変動により、グラフェン位置での光電界分布が波長依存性を持ち、グラフェンでの光吸収および電圧出力に影響したものと推測される。

電極金属種の異なるセンサ素子や部分ゲート構造のセンサ素子を含め、 D^* の評価結果を図⑧-B13 に示す。ただし、電圧感度は測定中赤外波長域 (4~11 μm) で最も高感度となる波長での値を採用し、一部素子については雑音電圧密度について、素子コンダクタンスから見積もられる熱雑音を代用して D^* を算出している。図中の THz 文献報告と NIR 文献報告は、グラフェンの光熱電効果による光センサ (それぞれテラヘルツ光と近赤外光) として報告されたセンサ特性から見積もられる D^* である [1]。異種電極金属構造 (電

極金属：Ti/Au-Pd) の試料では、センサ素子により D^* はおよそ $1.5 \times 10^3 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ から $1.5 \times 10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ までの値が得られた。各素子はセンササイズが異なるものの、サイズに対する明確な傾向は得られていないことから、 D^* の値の違いは製造上のバラつきによる可能性が高い。異種電極金属構造（電極金属：Au-Cr）の試料では D^* はおよそ $2 \times 10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ であり、Ti/Au-Pd の試料よりも幾分高い。しかしながら、Au-Cr の試料データは1点のみであり、製造バラつきの影響で D^* が高く見えている可能性は否定できない。部分ゲート構造試料では D^* は $1.5 \times 10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ から $4.1 \times 10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ に分布しており、異種電極金属構造（電極金属：Ti/Au-Pd）よりも明確に高い D^* が観測されている。各試料構造において NIR 文献報告と同等以上の D^* を持つ素子が得られていることから、先行研究と遜色ない水準のグラフェン光センサが作製できていると考えられる。ただし、THz 文献報告 ($D^* \sim 2 \times 10^5 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$) と比較すると 0.5 桁から 1 桁程度低い水準である。以下ではその原因を検討する。

文献に報告されているグラフェン THz 光センサと、我々の試作センサ素子とを比較して、明確に異なる点が 2 つある。1 つは検出波長（THz 光と中赤外光）であり、もう 1 つはグラフェン上のパッシベーション膜の存在である。これらの違いはセンサ素子の D^* に影響する可能性がある。

まず、検出波長の違いについて検討する。THz 光は周波数 1 THz 前後（波長 300 μm 前後）の電磁波であり、そのフォトンエネルギーは 4 meV 前後と非常に小さい。これに対して中赤外光のフォトンエネルギーは 100~400 meV 程度である。このエネルギー差のため、グラフェンにおける光吸収機構が異なる [5]。THz 光はエネルギーが非常に小さいために、ほぼバンド間遷移による光吸収が起こらず、Drude 応答（バンド内遷移）に



図⑧-B13 試作センサ素子の D^* の比較

よって光吸収される。他方、中赤外光はエネルギーが大きいために Drude 応答による光吸収効率は低く、バンド間遷移によって光吸収される。図⑧-B14 に示すような、屈折率 n の基板上にあるグラフェン層での光吸収を考える。グラフェン層へ垂直に入射する光によりグラフェン層に生じる電界の強度は以下の式で表される[1]。

$$E_t = \frac{2E_0}{|1 + n + Z_0\sigma(\omega)|}$$

ここで、 E_0 は自由空間での光の電界強度、 Z_0 は真空のインピーダンス、 $\sigma(\omega)$ はグラフェンのシートコンダクタンスである。このとき、Drude 応答およびバンド間遷移による光吸収効率はそれぞれ

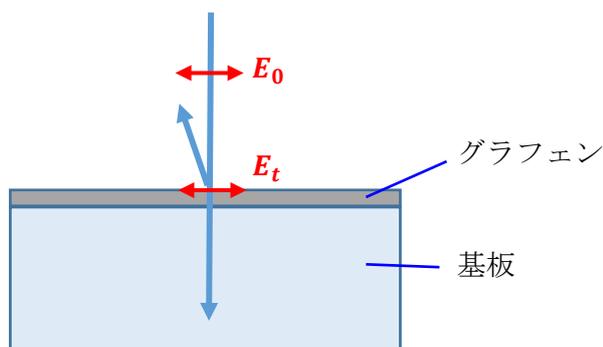
$$\eta_{\text{Drude}} = \frac{4Z_0\text{Re}[\sigma(\omega)]}{|1 + n + Z_0\sigma(\omega)|^2}$$

$$\eta_{\text{interband}} = 2.3\% \times \frac{|E_t|^2}{|E_0|^2} = \frac{4 \times 2.3\%}{|1 + n + Z_0\sigma(\omega)|^2}$$

と書くことができ、その比を次のように計算することができる。

$$\frac{\eta_{\text{Drude}}}{\eta_{\text{interband}}} = \frac{Z_0\text{Re}[\sigma(\omega)]}{2.3\%} = 3.3$$

ここでシートコンダクタンスの値として 0.2 mS を用いた。以上のように考えると、THz 光の光応答に関わる Drude 応答は、バンド間遷移による光吸収の 3.3 倍もの吸収効率を持つため、 D^* も 3.3 倍の値になると考えられる。



図⑧-B14 基板上のグラフェンと光電界強度

次に、パッシベーション膜の存在による影響について検討する。グラフェン中のキャリア輸送について、これまでに多くの研究がなされており、室温においては基板の表面極性フォノンによる散乱が重要な役割を果たすことが指摘されている[6]。文献[7]では、 SiO_2 基板上グラフェンと Al_2O_3 基板上グラフェンでのキャリア散乱頻度が計算されている。この計算結果によれば、特に低エネルギーキャリア（ディラック点に近いエネルギー

一を持つキャリア)において、 Al_2O_3 基板上グラフェンではより高い頻度で散乱を受けることになる。今回、我々はパッシベーション膜として Al_2O_3 を採用しており、高い頻度でキャリアが散乱を受けている可能性がある。高い散乱頻度はホットキャリアを介するグラフェンの光熱電効果を低減すると考えられることから、感度の低下要因となっている可能性がある。

参考文献

- [1] X. Cai, A. B. Sushkiv, R. J. Suess, M. M. Jadidi, G. S. Jenkins, L. O. Nyakiti, R. L. Myers-Ward, S. Li, J. Yan, D. K. Gaskill, T. E. Murphy, H. D. Drew, and M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology* **9**, 814 (2014).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [3] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 652 (2007).
- [4] Y. M. Zuev, W. Chang, and P. Kim, *Physical Review Letters* **102**, 096807 (2009).
- [5] T. Low and P. Avouris, *ACS Nano* **8**, 1086 (2014).
- [6] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology* **3**, 206 (2008).
- [7] I. Lin and J. Liu, *Applied Physics Letters* **103**, 081606 (2013).

3. 8. 1.1 多層グラフェンを用いた試作赤外線センサの特性評価

標準的なグラフェン赤外線センサの検出感度が低い水準に留まる要因の1つは、単層グラフェンによる光吸収がたかだか数%程度と高くないことである。ランダム積層された多層グラフェンについて、ディラック点近傍の電子状態は単層グラフェンの電子状態の形を保つとの報告[1, 2]もあり、ランダム積層された多層グラフェンを光吸収体とすることは、センサの光吸収を向上させると期待される。また、グラフェンを多層化することはセンサ部の抵抗を低下させ、熱雑音を低減する効果も期待できる。

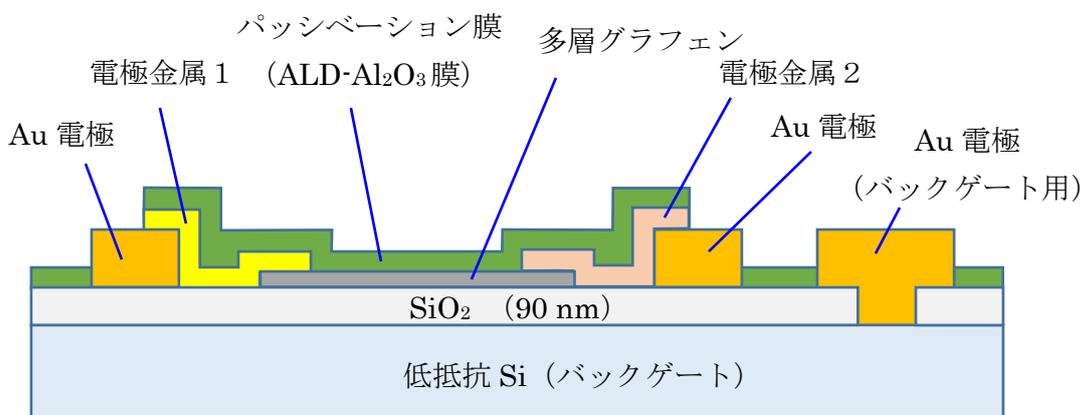
光吸収層として多層グラフェンを用いた赤外線センサ素子を試作して、そのセンサ特性を評価した。図⑧-B15に試作センサ構造の概略図を示す。試作したセンサ構造は、グラフェン層部分以外については単層グラフェンの異種金属電極構造に準じている。電極金属としてはTi/AuとPdの組み合わせを使用し、グラフェン上にはアルミナによるパッシベーション膜を形成した。多層グラフェンは1層ごと転写することにより形成することで、層間の原子配置がランダムな積層となっている。試作センサ素子の素子抵抗お

よび電圧感度特性を実測により評価し、雑音電圧密度については熱雑音による雑音として以下の式をもとに算出した。

$$V_n/\sqrt{\Delta f} = \sqrt{4k_B T r}$$

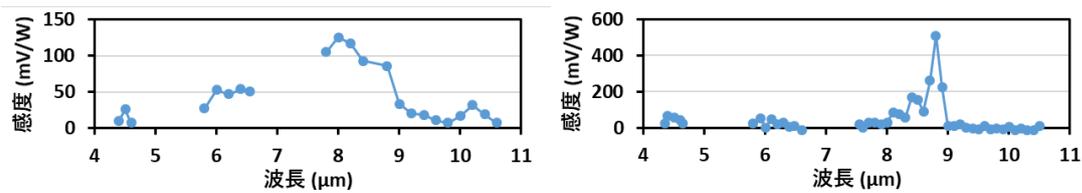
ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は素子温度、 r は素子抵抗である。これらのセンサ特性とセンサ素子面積 A_d とから、センサ素子の S/N 性能指標である比検出能 D^* は以下の式で算出される。ここで R_V は電圧感度である。

$$D^* = \frac{R_V \sqrt{A_d \Delta f}}{V_n}$$

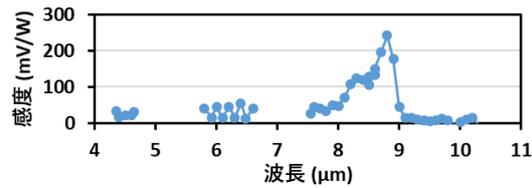


図⑧-B15 試作したセンサ素子構造の概略図

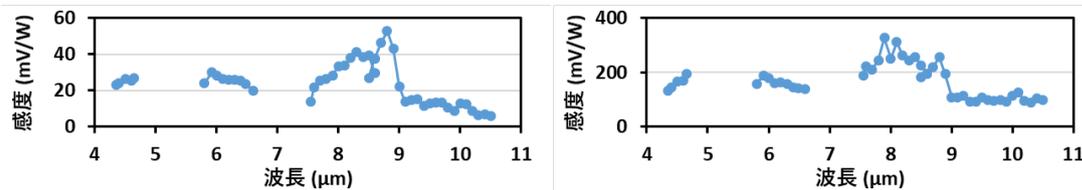
図⑧-B16 に試作センサ素子の電圧感度スペクトルを示す。各素子において、8~9 μm で最大感度が得られていることが見て取れる。8~9 μm はゲート絶縁膜である SiO_2 においてフォノンと共鳴する波長であり、このことがセンサ素子の電圧感度に影響を与えている可能性がある。また、8~9 μm 以外の波長帯での感度は、単層および2層グラフェンの素子で特に小さいのに対し、4層および8層の素子では最大感度の1/3程度の大きさの、波長依存性の弱い感度を持っている。グラフェンのバンド間遷移による光吸収特性は、パウリブロッキングの影響を除けば波長依存性を持たないと考えられるため、波長依存性の弱い感度は、絶縁膜等の影響を介さないバンド間光吸収による応答出力を反映している可能性がある。4層および8層の素子においてこのような応答が観測されることは、例えばグラフェン層に接する誘電体層による電子散乱の影響が、多層グラフェン層における内側の層(誘電体層に接しない層)では弱いために感度低下が生じにくい、と解釈することが可能である。応答感度の形成に関係する物理は複雑であり、依存性起源の理解にはより詳細な調査と検討が必要である。



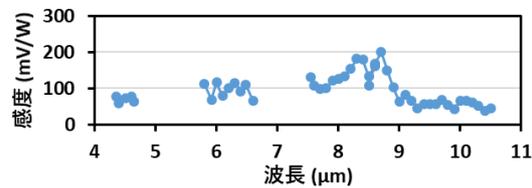
図⑧-B16(a) 単層グラフェン素子



図⑧-B16(b) 2層グラフェン素子



図⑧-B16(c) 4層グラフェン素子

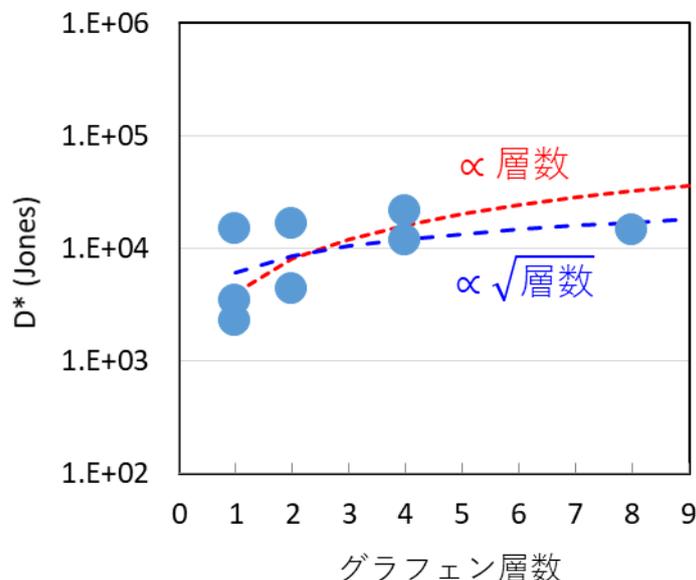


図⑧-B16(d) 8層グラフェン素子

図⑧-B16 多層グラフェンの電圧感度スペクトル

図⑧-B17 にグラフェン層数と D^* の関係を示す。 D^* の算出にあたっては、電圧感度が最大となる波長での感度を採用した。素子によるバラつきが大きく、層数に対する依存性は明確ではないが、 D^* は概ね層数に比例ないし層数の平方根に比例に近い関係を持っているように見える。後述するように、複数層のグラフェンが同じ状態（各層で同じポテンシャル、同じ電子温度）を持つような理想的条件下で D^* の層数依存性を考えると、層数が比較的少ない領域ではその依存性は層数の平方根に比例する。実験的に得られた層数と D^* との関係はこの理論予測に概ね沿っている。理想条件下での依存性によれば、層数の増加による D^* の改善効果はたかだか1桁程度であるため、多層グラフェンの採用だけでは本研究が目標とする D^* が $10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を超えるような高感度センサ素子が実現することは期待されない。このため、高感度センサ素子の実現には、多数層の積層

以外の方策を講じる必要がある。



図⑧-B17 グラフェン層数と比検出能 D^* との関係

理想条件下での D^* の層数依存性

複数層グラフェンを用いたセンサ素子の D^* とグラフェン層数の関係を考える。各グラフェン層は同じエネルギー構造を持ち、ポテンシャルや温度（格子温度と電子温度）も同じであると仮定する。ランダム積層されたグラフェン層のエネルギー構造は、特にディラック点付近では単独のグラフェン層と変わらないことが報告されている[1, 2]。前述の仮定は、(1)ランダム積層されたグラフェンを用い、フェルミ準位はディラック点付近に存在する、(2)ドーピング等によるポテンシャル調整の効果が各グラフェン層で同じである（例えばゲート電圧による電界ドーピングの遮蔽効果を見捨てる）、(3)光吸収によって形成される温度分布は面内位置で与えられ、層位置によらない（層間の熱抵抗を見捨てる）、と想定することに対応する。

まず積層グラフェンの光吸収による電子温度の上昇について考える。単独のグラフェン層の光吸収効率を η_1 とすると、 N 層の積層グラフェンの光吸収効率 η_N は層ごとに光が吸収されて減衰していくことを考慮して以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \eta_N &= \eta_1 + (1 - \eta_1)\eta_1 + (1 - \eta_1)^2\eta_1 + \dots + (1 - \eta_1)^{N-1}\eta_1 \\ &= 1 - (1 - \eta_1)^N \end{aligned}$$

ここで、光の減衰を考えると、 $\eta_N < N\eta_1$ が成り立つ。これは、同じ照度下では N 層グラフェンの光吸収量は単層グラフェンの光吸収量の N 倍よりも小さいことを意味している。各グラフェン層のエネルギー構造、ポテンシャルが同一であれば、各層の熱容量は同じであり、 N 層の積層グラフェン全体の熱容量は単層グラフェンの熱容量の N 倍である。単層グラフェンが光吸収により電子温度上昇 ΔT_1 を生じて、 N 層グラフェンが

同じ電子温度上昇を得るには、単層グラフェンの N 倍の光を吸収する必要がある。同じ照度下で N 層グラフェンの光吸収量は単層グラフェンの光吸収量の N 倍よりも小さいのだから、 N 層グラフェンで生じる電子温度上昇 ΔT_N は ΔT_1 より小さく、次式により表せる。

$$\Delta T_N = \frac{\eta_N}{N\eta_1} \Delta T_1$$

光熱電効果による応答出力は電子温度変化に比例することから、多層グラフェンを用いたセンサ素子の応答電圧感度は単層グラフェンを用いた場合よりも小さいことになる。

雑音電圧密度は主要な雑音起源が熱雑音である場合にはセンサ素子の抵抗 r に依存する。多層グラフェンを用いた場合、グラフェン層の抵抗 r_N は層数 N に反比例して低下し、雑音電圧密度 $V_{n-N}/\sqrt{\Delta f}$ は以下のように層数 N の平方根に反比例して減少する。

$$V_{n-N}/\sqrt{\Delta f} = \sqrt{4k_B T r_N} = \sqrt{4k_B T \frac{r_1}{N}}$$

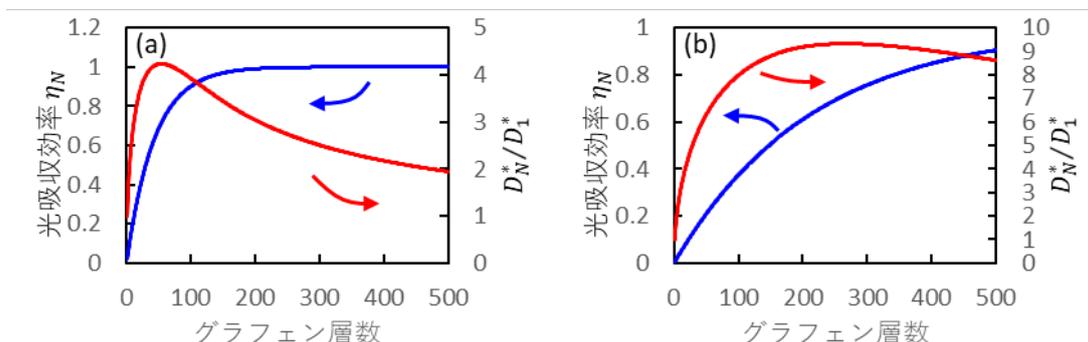
比検出能 D^* はセンサ素子の電圧感度と雑音電圧密度の比に比例するため、 D^* のグラフェン層数依存性は以下のように計算できる。

$$D_N^* \propto \frac{\Delta T_N}{V_{n-N}} \propto \frac{\eta_N}{\sqrt{N}\eta_1}$$

層数が少ない場合には $\eta_N \approx N\eta_1$ であるため、 D^* は層数の平方根に概ね比例する。層数が増えると $\eta_N < N\eta_1$ による応答感度の低下のため層数の平方根よりも小さくなる。 $\eta_N < 1$ であり、光吸収量の増加には上限があることから、特に層数が多い領域では、 D^* は層数の平方根に概ね反比例して減少するようになる。

計算から得られた層数依存性を図⑧-B18に示す。積層グラフェンを用いることによる D^* の改善効果は中空グラフェンの場合で4倍程度、Si基板上グラフェンの場合で10倍程度と見積もられる。

層数依存性を検討する前提としておいた仮定(3)について、特に層数が多い条件では実際の層間熱抵抗は無視できるほど小さくないため、以上の計算は層数が多い条件ではなりたたなくなる。しかし、定性的な結果は成り立ち、 D^* は特定の層数で最大値を持ち、それ以上の層数ではかえって低下する。



図⑧-B18 D^* のグラフェン層数依存性の見積り。(a)中空のグラフェンを想定した場合 ($\eta_1 = 2.3\%$)、(b)Si 基板上のグラフェンを想定した場合 ($\eta_1 = 0.47\%$)

参考文献

- [1] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, *Physical Review Letters* **100**, 125504 (2008).
- [2] S. Shallcross, S. Sharma, E. Kandelaki, and O. A. Pankratov, *Physical Review B* **81**, 165105 (2010).

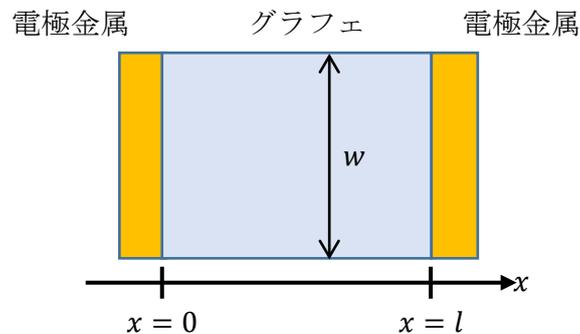
3. 8. 1 2 単層グラフェンによる赤外線センサの特性評価 (2)

グラフェン中の電子と基板やパッシベーション膜との間で相互作用があると、電子系が持つエネルギーが基板やパッシベーション膜に散逸するため、光吸収時の電子温度上昇量が小さくなると考えられる。hBN で覆われたグラフェンにおいて高い移動度が報告されていることから、hBN はグラフェン中の電子との相互作用が小さいと考えられ、基板・ゲート絶縁膜やパッシベーション膜の材料として好適であると期待される。今回、hBN をゲート絶縁膜およびパッシベーション膜として採用したグラフェン赤外線センサ素子を試作し、そのセンサ特性を評価した。

センサ特性評価の結果、 SiO_2 膜やアルミナ膜をゲート絶縁膜として採用したセンサ素子よりも高い S/N が観測され、hBN 絶縁膜を使用することはグラフェン光センサの高 S/N 化に有効であることが確認できた。しかしながら、得られた D^* は $10^5 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 台であり、本研究が目標とする D^* が $10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を超えるような高感度との間には大きな開きがある。このため、高感度センサ素子の実現には、なお他の方策を講じる必要がある。

3. 8. 13 MGM構造センサ素子の到達性能についての考察

本研究が目標とするセンサ素子性能は非常に高い水準であり、その実現にはセンサの動作メカニズムに対する詳細な検討が不可欠である。グラフェンの光熱電効果に関わる材料物性値やセンサ素子サイズなどのパラメータに対してセンサ特性がどのように依存しているのか、また所望のセンサ特性を得るにはどのように設計すればよいのかを理解するため、標準的な素子構造である MGM 構造のセンサ素子について半古典的モデルを構築して、光熱電効果によるセンサ動作の D^* について検討した。本節の検討については、より詳細な内容を論文として整理して公開したため、詳細についてはそちらを参照されたい[1]。



図⑧-B24 標準的 MGM 構造

図⑧-B24 に検討したセンサ素子構造を示す。センサ素子に光が照射されたときの動作について考える。グラフェンに光が照射されると、グラフェン中の電子が光を吸収して励起される。励起された電子は電子間の相互作用により他の電子とエネルギーを共有して熱化し、電子温度が上昇する。電子系が得たエネルギーは電子-フォノン間の相互作用によって格子原子とも共有されるが、グラフェンにおいては電子間相互作用に比べて電子-フォノン間相互作用によるエネルギー移動には時間がかかる。このため、光照射時には電子温度が格子温度よりも高い状況が実現する。金属電極部では電子温度と格子温度が一致すると考えると、グラフェン-電極境界近傍では電子温度に違いが生じ、熱拡散を通じて電子温度分布が形成される。温度分布が存在する場合、温度勾配に応じて熱拡散を生じる。電子温度分布による熱拡散はキャリアの移動によって起こる。素子のゼーベック係数分布が非対称であれば、ゼーベック効果により起電力を生じる。これがグラフェンの光熱電効果による応答出力となる。

センサ素子の電圧感度は、定量的には次の手順により得られる。(1) 光照射により形成される電子温度分布を得る。(2) 電子温度分布とゼーベック係数分布から熱起電力を

得る。(3)応答出力(熱起電力)とセンサへの入射光パワーの比として電圧感度を得る。

電子温度分布は熱伝導方程式を解くことによって計算される。検討構造での熱伝導方程式は次のように与えられる。

$$\frac{\partial T_{el}}{\partial t} = \frac{\kappa_{el}}{C_{el}} \nabla^2 T_{el} - \frac{T_{el} - T_L}{\tau} + \frac{\int \eta(E - M) d\lambda}{C_{el}} = 0$$

ここで、 T_{el} は電子温度、 T_L は格子温度、 C_{el} はグラフェンの電子比熱、 κ_{el} はグラフェンの電子熱伝導度、 τ は電子-フォノン間相互作用による電子温度の緩和寿命、 η はグラフェンの光吸収効率、 E は素子に照射される光の分光イラジアンズ、 M はグラフェンの分光放射発散度、 λ は波長である。いくつかの仮定を置くことでこの熱伝導方程式は簡単化できる。(1)定常状態を考える、(2)格子熱伝導は十分に速く、格子温度 T_L は位置によらず一定である、(3)センサ素子からの輻射の影響は十分に小さく無視できる、(4)照射される光は単色光で、空間的強度は一様である。以上を仮定すると熱伝導方程式は次のように簡単化できる。

$$\frac{d^2 \Delta T}{dx^2} - \frac{C_{el}}{\kappa_{el} \tau} \Delta T + \frac{\eta E}{\kappa_{el}} = 0$$

ここで $\Delta T = T_{el} - T_L$ は電子と格子の温度差である。金属電極部で $\Delta T = 0$ と境界条件を与えることで式を解くことができ、電子温度分布が得られる。

グラフェンのゼーベック係数 S は、グラフェンの電気伝導度 σ を表す現象論的式とMottの式によって近似的に表せる。それぞれは以下のとおりである。

$$\sigma = \sigma_{\min} \left(1 + \frac{E_F^2}{\Delta^2} \right)$$

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=E_F}$$

ここで、 σ_{\min} 、 Δ は現象論的パラメータ、 E_F はフェルミ準位、 e は素電荷である。グラフェン部のポテンシャル分布を設定することでゼーベック係数分布を得ることが出来る。

電子温度分布 ΔT とゼーベック係数分布 S とから、光熱電効果による応答出力 V_{PTE} が次式で与えられる。

$$V_{PTE} = \int_0^l S(x) \frac{d\Delta T(x)}{dx} dx$$

電圧感度 R_V は、素子への入射光パワー $E_0 \cdot wl$ と応答出力 V_{PTE} から、次式で与えられる。

$$R_V = \frac{1}{wl} \cdot \frac{dV_{PTE}}{dE_0}$$

雑音は熱雑音によると考えると、 D^* は次式で表される。

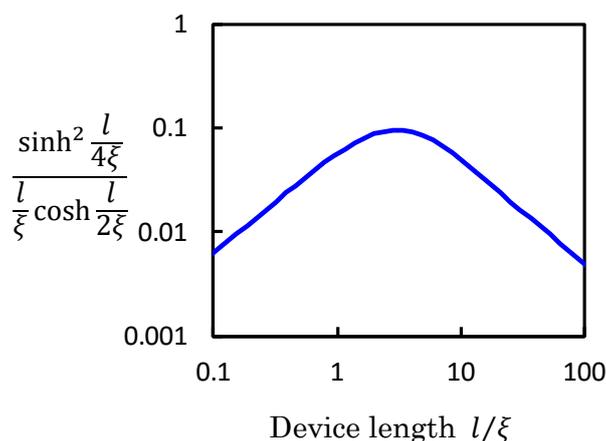
$$D^* = \frac{R_V \sqrt{A_d}}{V_n} = \frac{1}{wl} \cdot \frac{dV_{PTE}}{dE_0} \cdot \sqrt{wl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4k_B T}{w} \int_0^l \frac{dx}{\sigma}}} \cdot \frac{dV_{PTE}}{dE_0}$$

以上より、グラフェン領域のポテンシャル分布を設定することで D^* を算出することが出来る。一般には、具体的計算には数値的計算を要するが、単純なポテンシャル分布を設定することで解析的に評価することができる。我々は、解析的に評価でき、また、 D^* を最大化するポテンシャル分布として、反対称な2値的ポテンシャルを検討した。これは、センサ中央を境に、 $0 < x < l/2$ で $E_F = \pm E_{F0}$ 、 $l/2 < x < l$ で $E_F = \mp E_{F0}$ とするポテンシャルである。我々はこのポテンシャル分布のもとで D^* を算出し、次の表式を得た。

$$D^* = \frac{4e\eta}{\sqrt{\sigma_{\min}k_B T}} \cdot \frac{E_{F0}\Delta}{(E_{F0} + \Delta)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\sinh^2 \frac{l}{4\xi}}{\frac{l}{\xi} \cosh \frac{l}{2\xi}} \cdot \xi \quad (8-1)$$

式の導出には Wiedemann-Franz の関係 $\kappa_{el}/\sigma = \pi^2 k_B^2/3e^2$ を用いた。ここで、 $\xi = \sqrt{\kappa_{el}\tau/C_{el}}$ はホットエレクトロンの cooling length と呼ばれる量であり、ホットエレクトロンが緩和するまでに走行する距離に相当する。

式⑧-1は D^* について2つの重要な特徴を示している。第一に、センサ素子長は cooling length に応じた最適値を持っている。図⑧-B25 に、 D^* のセンサ素子長依存性を示す式⑧-1の第3因子のグラフを示す。グラフより、最適なセンサ長は cooling length のおよそ3倍程度であることがわかる。第二に、最適なセンサ長を設定した場合、 D^* は cooling length に比例する。よって、高い D^* を得るには、(1) cooling length を出来る限り大きくすること（これは電子の散乱を抑制することに相当する）、(2) cooling length に対応するセンサ長を設定すること、が有効であることがわかった。

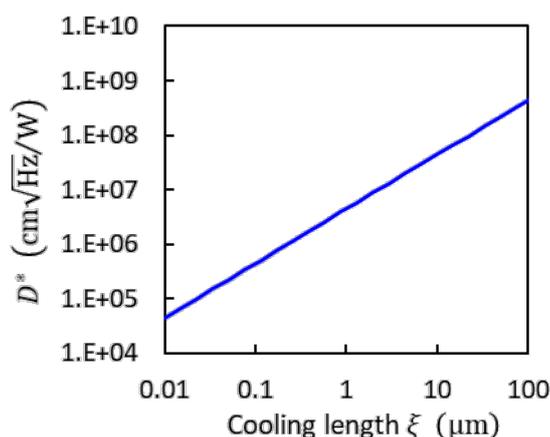


図⑧-B25 D^* のセンサ素子長依存性

図⑧-B26 にセンサ素子長を最適化した場合の D^* を示す。各パラメータの値は $\eta = 2.3\%$ 、 $\sigma_{\min} = 4e^2/h$ 、 $\Delta = 100$ meV、 $E_{F0} = \Delta/\sqrt{2}$ 、 $T = 300$ Kとした。 E_{F0} は D^* を最大化する設定である。Cooling length は0.1~1 μm 程度が報告されていることから、標準

的な MGM 構造素子の到達性能としては、 $D^* \sim 10^6 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 程度と見積もられる。

以上の検討より、標準的な MGM 構造素子では本研究の高い性能目標に到達することは期待されない。大幅な高感度化には、センササイズやポテンシャルの調整などとは異なるアプローチが必要であることが確認された。



図⑧-B26 最適素子長センサの D^*

参考文献

- [1] H. Yamashita, K. Tsunoda, H. Nishino, and S. Sato, Journal of Applied Physics **129**, 173101 (2021).

3. 8. 1 4 プラズモン共鳴を利用したセンサ素子の検討と評価

これまでの検討より、標準的な構造のグラフェン赤外線センサ素子では、本研究が目標とする水準の高感度を実現することは困難であることがわかった。このため、高感度センサの実現のためには、標準的構造から離れた新たな施策を検討する必要がある。

センサを高感度化する施策として、共鳴を利用した光吸収効率の増大がある。通常、グラフェン1層による光吸収の効率はたかだか数%であるため、光吸収効率を100%近くまで増大させることができれば、センサ感度は大幅に向上することが期待できる。3.8.11項で検討したように、多数層の積層グラフェンによる光吸収の増大は電子温度の低下による感度低下を招く。これに対し、単層ないし少数層のグラフェンにおいて光吸収効率を向上させることができれば、電子温度を低下させずに高感度化することが期待できる。前項で述べた最適素子長センサの D^* を元に考えると、仮に cooling length が特別大きくない値である $0.3 \mu\text{m}$ であっても、光吸収効率が100%近くであれば、 D^* はおよそ $10^8 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 程度にまで到達する。さらに集光構造を利用するほか、グラフェン

中の電子の散乱要因を低減して cooling length を伸長することができれば、 $10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 近い水準までの高感度化も可能であろう。

共鳴を生じさせるための構造としては、光反射層でグラフェンを挟むキャビティ構造が報告されている[1]。しかし、反射層を構成する DBR の厚さが想定波長に対応して厚くなるなどの問題から、比較的波長の長い赤外線センサには向かない。近年ではプラズモン共鳴を利用した光電界の増強と光吸収効率の向上が報告されており、グラフェンセンサの感度向上方法として有望視されている。

2020 年度にはプラズモン共鳴を利用したグラフェン赤外線センサの高感度化について検討を行った。特に、(1)グラフェンプラズモンを誘起させる構造（以下、アンチドット構造）と(2)微小金属にプラズモンを誘起させる構造（以下、メタルドット構造）とについて検討し、それぞれセンサ素子を試作、評価した。

A. アンチドット構造

まず、アンチドット構造の検討について述べる。誘電体に挟まれたグラフェン中の電子によるプラズマ振動は、両側の誘電体に染み出すエバネッセント波を伴って表面プラズモンポラリトン（以下、表面プラズモン）を形成する。表面プラズモンでは光電界がグラフェン近傍に局在し、電子のプラズマ振動と結合している。表面プラズモンは電子が散乱されることによってエネルギーを失って緩和するが、これはプラズモン状態にあるエネルギーが吸収されて熱化しているとも解釈できる。光入射により表面プラズモンを励起し、これが緩和することは、表面プラズモンという状態を介して光が吸収されて熱化することでもある。このときの光吸収効率は、通常バンド間遷移による光吸収よりも高効率とすることができ、特に金属反射板と合わせた構造を作ることによって 100%近い光吸収を実現することができる[2]。

十分に大きな領域に広がるグラフェンに対して伝搬光が入射しても表面プラズモンは励起されないことが知られている。光入射によって表面プラズモンが励起されるようにするためには、グラフェンにナノリボンやナノディスク、アンチドット構造などのナノ構造が形成される[3, 4]。

近年、アンチドット構造を用いたグラフェン赤外線センサの研究が報告されており、その中では 50%を超える光吸収効率と、 $10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を超える非常に高い D^* が示されている[4]。この D^* は、過去に報告された室温動作するグラフェン赤外線センサの中で最も高い値であるだけでなく、前項で求めた最適素子長センサの D^* (図⑧-B26) において光吸収効率 η を 50%とした場合の値よりも高いと考えられる。このため、報告されたアンチドット構造を追試し、その動作メカニズムを調査することは、高感度センサの構成を検討する上で価値が高い。また、報告構造ではグラフェンはアルミナ膜とレジスト材料とに挟まれており、グラフェン中の電子はこれらの誘電体膜のフォノン等による散乱を受けていると考えられる。グラフェンの複数層積層や、hBN 膜の利用などによって

電子の散乱を抑制できれば、報告値よりもさらに高感度のセンサ素子を実現できる可能性もある。

以上のことから、我々は報告されたアンチドット構造を持つセンサ素子について追試し、グラフェンのプラズモン共鳴によるセンサ動作の確認に取り組んだ。センサ素子の追試として、(1)プラズモン共鳴条件の理論的確認、(2)プラズモン共鳴吸収による光応答の実験的観察の2つを行った。

A-1. プラズモン共鳴条件の理論的確認

まず、プラズモン共鳴条件の理論的確認について述べる。グラフェンにおける表面プラズモンの分散関係は、媒質中の Maxwell 方程式と、グラフェンの両側でエバネッセント波が立つ条件から次式のように与えられる [5]

$$\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{q^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2}} + \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{q^2 - \varepsilon_2 \omega^2 / c^2}} + i \frac{\sigma_g(q, \omega)}{\omega \varepsilon_0} = 0$$

ここで、 c は真空中の光速、 ε_0 は真空の誘電率、 ε_1 、 ε_2 はグラフェンの両側の誘電層の誘電率、 σ_g はグラフェン層の導電率、 q はプラズモンの波数、 ω はプラズモンの振動数である。グラフェン層の導電率は Drude モデルに従って次のように表されるものとする。

$$\sigma_g(\omega) \cong i \frac{e^2 E_F}{\pi \hbar^2 (\omega + i\gamma)}$$

ここで、 \hbar はプランク定数、 γ は散乱レート（散乱を表す現象論的項）である。遅延効果が無視できる領域($q \gg \omega/c$)について考えると、分散関係は次のように簡単化できる。

$$q = \frac{2\pi\varepsilon_0 \hbar^2 c^2}{e^2 E_F} \cdot \frac{\tilde{\varepsilon}(\lambda)}{\lambda} \left(\frac{1}{\lambda} + i \frac{\gamma}{2\pi c} \right) \quad (8-2)$$

ここで、 $\tilde{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ は誘電体層の平均の誘電率である。また、特に $\gamma = 0$ とおくことで

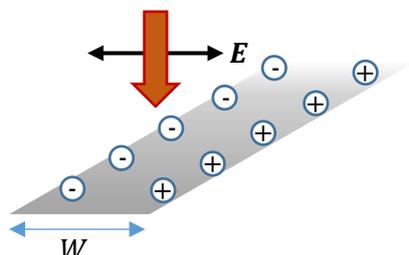
$$\hbar\omega = \sqrt{\frac{e^2 E_F}{2\pi\tilde{\varepsilon}\varepsilon_0}} q \quad (8-3)$$

が得られ、表面プラズモンの分散関係が概ね $\omega \propto \sqrt{q}$ で表されることが分かる。

グラフェンに隣接する誘電体層のフォノン共鳴エネルギーとプラズモン共鳴エネルギーとが近接する条件では、表面プラズモンとフォノンとが結合して表面プラズモンフォノンポラリトン (Surface Plasmon Phonon Polariton: SPPP) を形成する。SPPP のエネルギー分散関係は、プラズモンの分散とフォノンの分散とでエネルギー反交差を生じた形となる。

前述したように、無限平面状に広がるグラフェンに対して伝搬光を入射しても表面プラズモンは励起されない。グラフェンをナノスケールの構造に加工することで伝搬光と

表面プラズモンが結合できるようになる。最も単純には、図⑧-B27 に示す 1 次元ナノ構造として、グラフェンリボンが形成される。リボン構造においては、リボン幅がプラズマ波の半波長およびその奇数倍となる条件で共鳴を生じる。このことから、リボン幅 W について次式が共鳴条件を与える。



図⑧-B27 グラフェンリボン構造

$$W = \frac{(2m + 1)\pi}{q}, \quad (m \in \mathbf{Z}, m \geq 0) \quad (\text{⑧-4})$$

以上より、式⑧-2 (あるいは式⑧-3) と式⑧-4 とを連立して解くことにより、所与のリボン構造においてプラズモン共鳴を生じる入射光波長を計算することが出来る。

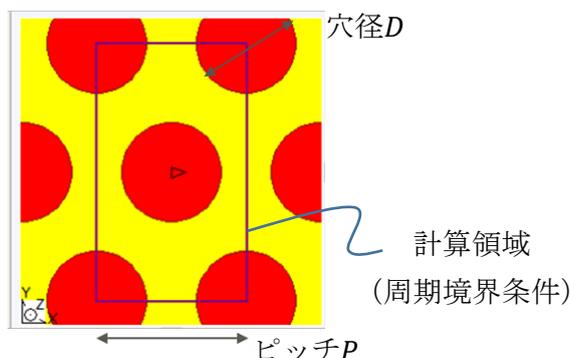
1 次元ナノ構造であるグラフェンリボンは、入射光の偏光方向によって異なる応答をする。入射光電界がリボン幅方向の偏光を持つ場合、共鳴条件を満たせば表面プラズモンを励起する。入射光電界がリボン長方向の偏光の場合には、表面プラズモンは励起されず、通常のグラフェン層と同様の光吸収が生じることになる。偏光方向が乱雑な光を受けて応答するセンサにおいては、高効率で吸収可能な光の偏光方向が大きく制限される 1 次元ナノ構造は好ましくなく、アンチドット構造のような 2 次元周期的なナノ構造を利用する。

2 次元周期的なアンチドット構造において、パターンのサイズと共鳴プラズマ波数との関係は式⑧-4 ほど単純には設定できず、プラズモン共鳴条件は明確でない。今回我々は、計算機シミュレーションによる電磁界解析からアンチドット構造の共鳴条件を求め、アンチドット構造における式⑧-4 に相当するパターンサイズと共鳴プラズマ波数との関係を推定した。

グラフェン赤外線センサにおける電磁界解析には、時間領域差分法 (FDTD : Finite Difference Time Domain) を採用した。この計算手法は、電磁場を記述する基礎方程式である Maxwell 方程式を厳密に数値計算する方法である。計算モデルは、デバイス構造のサイズとデバイス構成する材料の複素屈折率 (実部 : 屈折率、虚部 : 消衰係数) を与えて作成する。実際の計算に際しては RSoft 社製 FullWAVE を利用した。また、グラフェンの複素屈折率に関しては参考文献 [6] に基づいて実装された機能を利用して化学ポテンシャルなどを考慮した計算を行った。

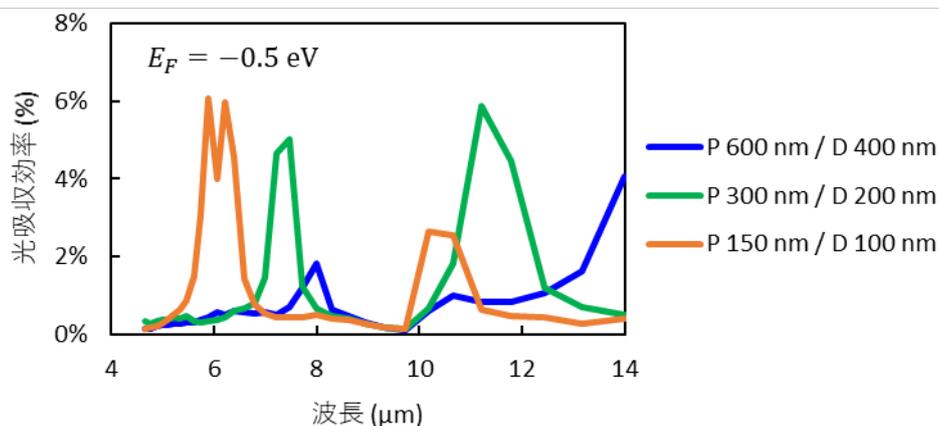
FDTD 計算に用いたパターン構造は、ピッチ (P) 600 nm で穴径 (D) 400 nm の開口が六方格子状に配列したグラフェンアンチドット構造 (図⑧-B28) と、その相似形構造で

ある (P 300 nm/D 200 nm、P 150 nm/D 100 nm)。層構造として、(1)中空のグラフェンアンチドット構造 (隣接する誘電体層なし)、(2)定数誘電率基板上的グラフェンアンチドット構造、(3)SiO₂上のグラフェンアンチドット構造、の3通りについて検討した。



図⑧-B28 FDTD 計算を行ったアンチドットパターン構造

図⑧-B29 に FDTD による表面プラズモン共鳴の計算結果の例を示す。横軸は入射光波長、縦軸はグラフェン層における光吸収効率を示している。特定の波長において光吸収効率が鋭くピークを形成していることがわかる。この吸収ピーク波長が、プラズモン共鳴条件を満たす波長となっていると考えられる。

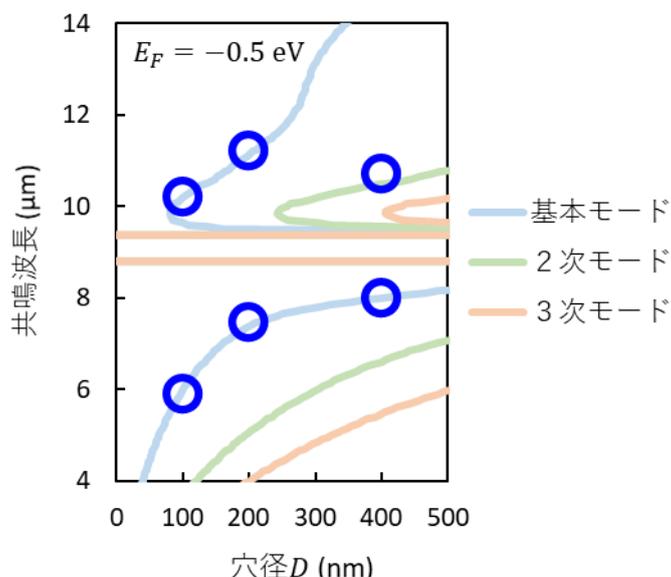


図⑧-B29 FDTD 計算による光吸収ピーク (アンチドット/SiO₂)

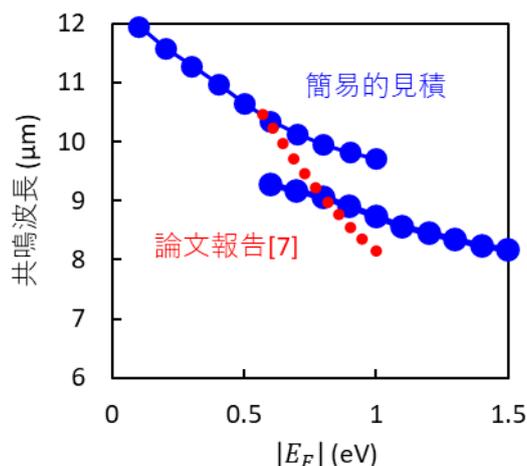
我々は、所与のサイズ比率を持つアンチドット構造についても、有効幅 W_e を適切に設定することで式⑧-4 の共鳴条件が成り立つことを見出した。有効幅 W_e と穴径 D との間に、 $W_e \cong 0.8 \times D$ の関係を仮定すると、式⑧-2 の分散関係と式⑧-4 の共鳴条件とから予測される共鳴波長と FDTD 計算結果が良く一致することがわかった。図⑧-B30 に予想共

鳴条件と FDTD 結果の比較を示す。 $W_e \cong 0.8 \times D$ の関係は、有効幅が開口間のグラフェン幅よりいくらか大きい程度に相当し、物理的に妥当なものと考えられる。

簡単な関係を仮定するだけで共鳴条件をよく表現できることから、アンチドット構造においても、誘電体の物性情報（誘電関数）さえあれば、異なる誘電体材料に接したグラフェンの共鳴条件も簡易的に見積もることができる。この簡易的見積によって、図⑧-B31 に示すように、アンチドット構造素子で報告されている共鳴波長を概ね再現できることが確認できた。



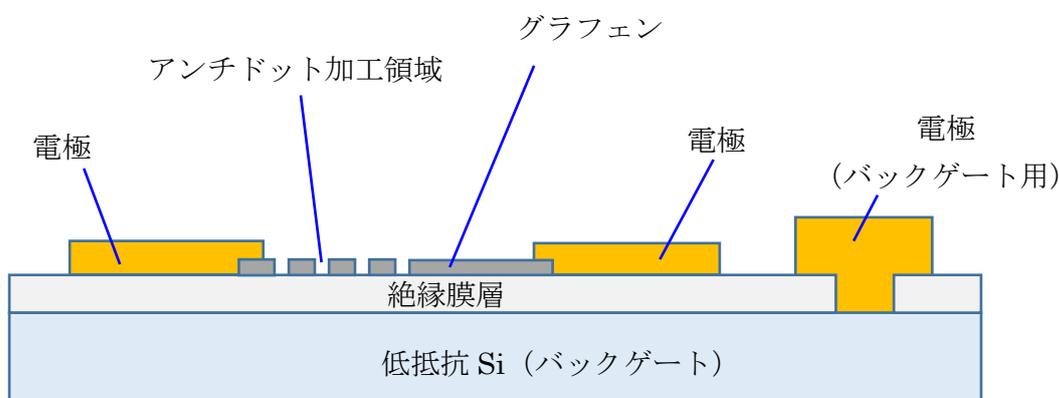
図⑧-B30 予想共鳴条件と FDTD 結果の比較（アンチドット/SiO₂）。FDTD の計算結果（図中丸印）と予想条件（曲線）はよく一致している。



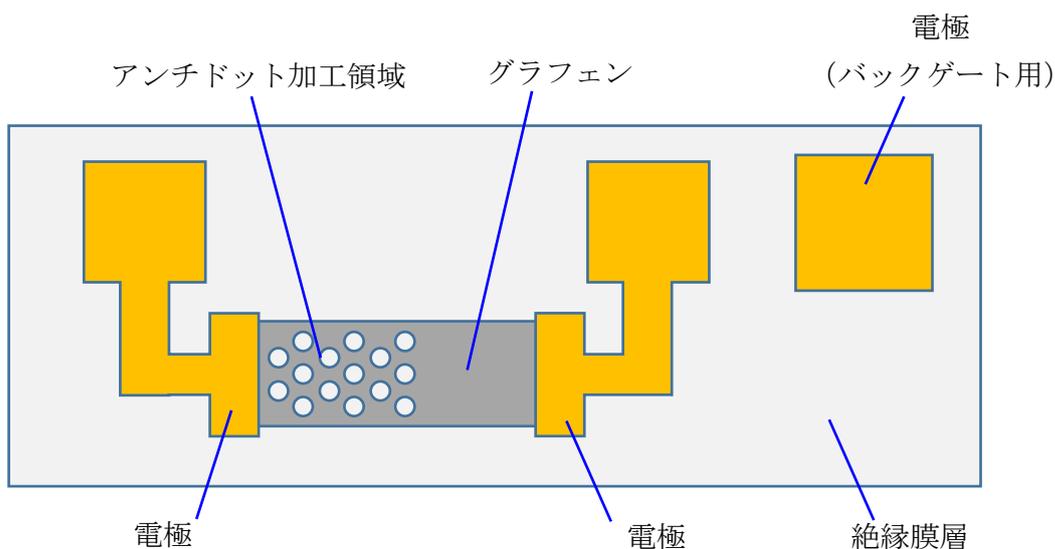
図⑧-B31 SU-8/グラフェンアンチドット構造/Al₂O₃ 構造のプラズモン共鳴条件見積

A-2. プラズモン共鳴吸収による光応答の実験的観察

続いて、実際にアンチドット構造の素子を試作し、センサ特性を評価した。試作したセンサ試料の基本構造の概略を図⑧-B32 に示す。グラフェン領域の半分について、六方晶状の周期的な開口が設けられている。開口のピッチPおよび径Dは、先行研究で採用されているP 600 nm / D 400 nmとその相似パターン (P 300 nm / D 200 nm, P 150 nm / D 100 nm) を作製している。センサ両端には電極が形成され、外部の測定系に接続される。基板を通じてバックゲート電圧が印加される構造となっている。絶縁膜層の材料として、先行研究で報告されている Al_2O_3 のほか、 SiO_2 や HfO_2 を用いた素子についても試作、評価を行っている。

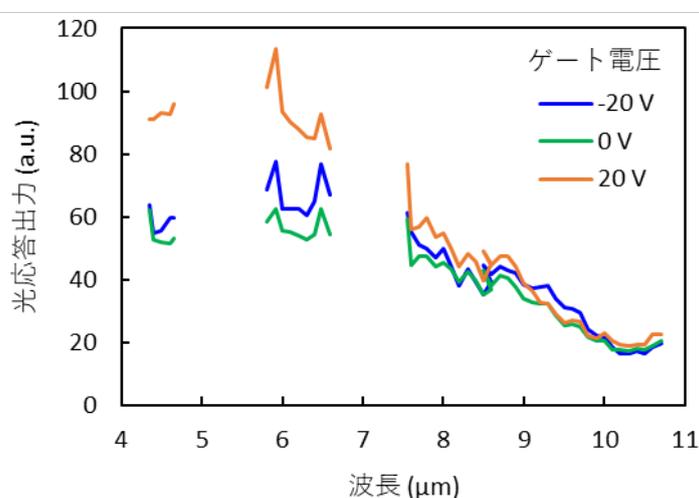


図⑧-B32(a) アンチドット試作センサ構造概略 (断面図)



図⑧-B32(b) アンチドット試作センサ構造概略 (上面図)

先行研究での素子構造に合わせて P 600 nm / D 300 nm、絶縁膜として厚さ 20 nm の Al_2O_3 を用いた試料について光応答出力の評価結果を図⑧-B33 に示す。光応答は広い波長になだらかに存在しており、プラズモン共鳴を示唆する急峻なピークは見られない。理論的な共鳴波長の見積りからは、9 μm 近傍で共鳴条件を満たすと考えられるが、そのような兆候は見られない。アンチドットパターンサイズの異なる素子や、絶縁膜材料の異なる素子など、他の素子においてもプラズモン共鳴を示す応答ピークは観測されてなかった。プラズモン共鳴が生じない原因としては、アンチドット構造の加工精度の問題や加工に伴うダメージの影響、電子が強い散乱を受けている可能性などが考えられる。



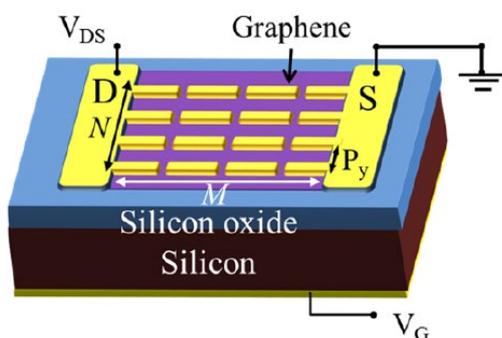
図⑧-B33 アンチドット構造センサ素子の光応答出力

B. メタルドット構造

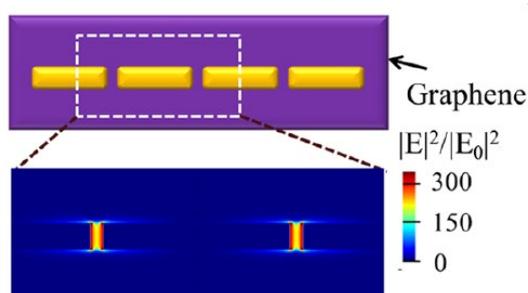
メタルドット構造の検討について述べる。微小な金属球や金属ナノロッドは伝搬光と結合して局在プラズモンを生じ、微小金属片近傍に強いエバネッセント光を発生させることが知られている。グラフェンにおける光吸収は、光強度に比例して生じるため、グラフェン上に微小金属構造を形成し、局在プラズモンによって光強度を強めることで光吸収を増強することが可能である。

我々は微小金属によるプラズモン共鳴の利用を検討するにあたり、微小金属アンテナの形成により 200 倍以上の感度向上を報告している先行研究[8]の追試をすることから始めることとした。先行研究では、MGM 構造のグラフェンセンサ素子において、図⑧-B20 に示すようにグラフェン上に Pd/Au の微小金属アンテナを 2 次元的に配列させている。アンテナ長軸方向に電界成分を持ち、共鳴条件を満たす光が入射すると、微小金属アンテナ間の狭いギャップ部分において共鳴による強い電界を生じて (図⑧-B34)、光

吸収が促進される。また、微小金属アンテナはグラフェンにおける光吸収によって生じたフォトキャリアを効率的に収集する効果を持つ。光吸収とフォトキャリア収集の促進という2つの効果により高感度化が実現されている。

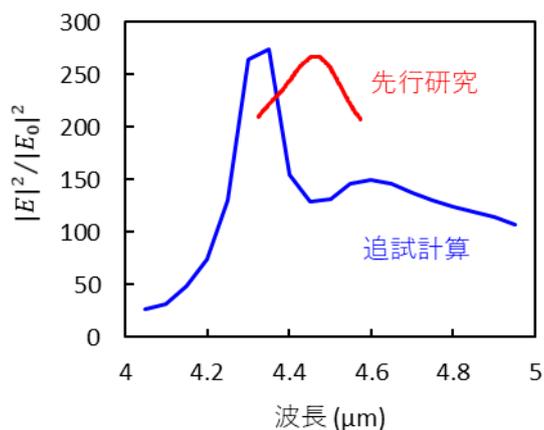


図⑧-B20 先行研究[8]のセンサ素子構造



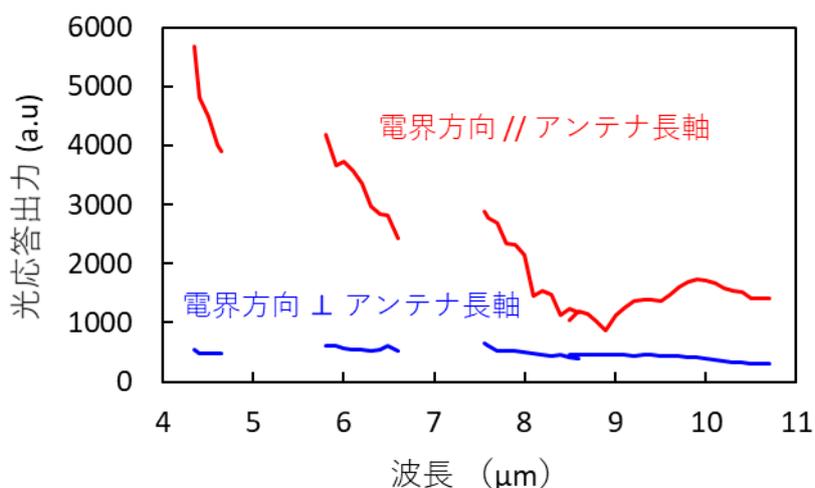
図⑧-B34 先行研究[8]のアンテナ間における光電界の増強

まず、計算機シミュレーションによる電磁界解析から、共鳴波長と共鳴による光電界の増強効果を確認した。電磁界解析はFDTD法を使用し、計算にはRSoft社製FullWAVEを用いた。図⑧-B35にアンテナ間ギャップ部における光電界増強度 $|E|^2/|E_0|^2$ の計算結果を示す。先行研究で報告されている共鳴波長とはやや異なるものの、おおよそ同程度の光電界増強が見積もられている。



図⑧-B35 FDTD による光電界増強効果の見積り

実際にメタルドット構造のセンサ素子を試作し、その光応答特性を評価した。試作センサ素子のセンサ長およびセンサ幅はともに $10 \mu\text{m}$ であり、微小金属アンテナのサイズおよび周期は先行研究の条件に合わせた。評価にあたっては、素子電極間には 0.1 V のバイアス電圧を印加し、光入射による素子電流変化を観測することで応答感度を測定した。測定結果を図⑧-B36 に示す。偏光方向により明確に異なる応答が観測され、アンテナ長軸と光電界が平行な条件でより光応答出力が大きい。この関係は先行研究に報告されているものと同様であり、アンテナによる共鳴の効果が得られていると考えられる。しかしながら、この素子の D^* はおよそ $10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 程度と見積もられており、センサとしての S/N 性能は高いものではない。図⑧-B36 のスペクトル形状からは、共鳴ピーク波長が測定波長範囲に入っていない可能性も考えられる。メタルドット構造による高感度化の定量的評価については、今後更なる検討が必要である。



図⑧-B36 試作センサ素子の光応答出力

参考文献

- [1] M. Furchi, A. Urich, A. Pospischil, G. Lilley, K. Unterrainer, H. Detz, P. Klang, A. M. Andrews, W. Schrenk, G. Strasser, and T. Mueller, *Nano Letters* **12**, 2773 (2012).
- [2] S. Thongrattanasiri, F. H. L. Koppens, and F. J. Garcia de Abajo, *Physical Review Letters* **108**, 047401 (2012).
- [3] H. Yan, T. Low, W. Zhu, Y. Wu, M. Freitag, X. Li, F. Guinea, P. Avouris, and F. Xia, *Nature Photonics* **7**, 394 (2013).
- [4] A. Safaei, S. Chandra, M. W. Shabbir, M. N. Leuenberger, and D. Chanda, *Nature Communications* **10**, 3498 (2019).
- [5] P. A. D. Goncalves, N. M. R. Peres, “An Introduction to Graphene Plasmonics”, World Scientific (2016).
- [6] G. W. Hanson, *Journal of Applied Physics* **103**, 064302 (2008).
- [7] A. Safaei, S. Chandra, M. N. Leuenberger, and D. Chanda, *ACS Nano* **13**, 421 (2019).
- [8] Y. Yao, R. Shankar, P. Rauter, Y. Song, J. Kong, M. Loncar, and F. Capasso, *Nano Letters* **14**, 3749 (2014).

3. 8. 15 プラズモン共鳴を利用したセンサ素子の検討 (1)

2020 年度にはプラズモン共鳴を利用したグラフェン赤外線センサを試作、評価したが、プラズモン共鳴に対応するような波長依存性を持った光応答は観測されなかった。理論的検討では、中赤外線範囲でプラズモン共鳴を生じることが予測されているため、何らかの原因で共鳴が生じていない、あるいは共鳴を生じてもそれから応答出力が形成されていないと考えられる。2021 年度には、高感度センサ実現のため、試作センサ素子でプラズモン共鳴による光応答出力が観測されない問題について原因調査を行った。

光熱電効果に基づくグラフェン赤外線センサの光応答出力は(1)グラフェンにより入射赤外線が吸収される、(2)吸収エネルギーによりグラフェン中の電子が加熱され、電子温度分布が形成される、(3)ゼーベック効果により起電力が形成される、という順序で形成される。各段階のどれか1つが有効に働かない場合には光応答出力が形成されないことになる。また、これらのすべてが有効に働く場合であっても、プラズモン共鳴が生じているように見えない可能性がある。これはグラフェンナノ構造で電子が受ける散乱頻度が高い場合に、光吸収スペクトルの線幅が広がり、ピーク状に見えなくなる状況である。この場合、光吸収は広い波長範囲にわたって値を持ち、明確なピークが形成されないように見える。

今回、原因検証にあたり、プラズモンを誘起させるためのグラフェンナノ構造としてアンチドット構造とは別に、リボン構造素子を新たに設計した。リボン構造の概略を図⑧-B37に示す。リボン構造は100~200 nmの幅を持つグラフェンリボンを複数配列した1次元周期構造とした。アンチドット構造は2次元周期性を持つ構造であり、入射光の偏光方向に対して応答は依存性を持たない。他方、リボン構造では幅方向の電界成分を持つ偏光には応答する(プラズモン共鳴を誘起する)が、線長方向の電界成分のみを持つ偏光には応答しない(プラズモン共鳴を誘起しない。バンド間遷移やDrude 応答による光吸収は生じうる)。このため、試作素子へ入射する光の偏光方向を制御することでプラズモン共鳴が誘起されているかの判別が容易である。また、構造が単純であるために理論的な解析を行いやすい利点もある。



図⑧-B37 グラフェンリボン構造

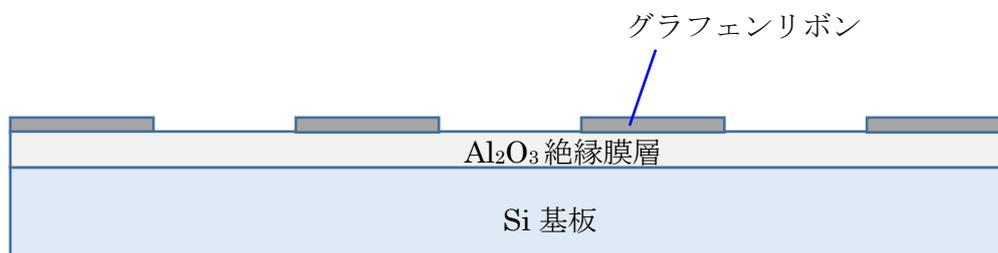
まず、グラフェン中の電子の散乱(時定数 τ)によるプラズモン共鳴の光吸収スペクトルへの影響を数値計算によって検討した。厳密結合波解析(Rigorous Coupled Wave Analysis: RCWA)法に基づいて、グラフェンリボン構造での光吸収スペクトルのパラメータ依存性を計算した。計算対象の素子構造を図⑧-B38に示す。グラフェンリボン幅およびリボン間隔は150 nm、 Al_2O_3 絶縁膜厚さは20 nmとした。計算された光吸収スペクトルを図⑧-B39に示す。プラズモン共鳴による光吸収は9.7 μm 近傍にピークを形成しており、散乱頻度が大きくなるにつれてピーク幅の増大とピーク強度の低下が見られる。特に散乱時定数4.1 fsの条件では吸収スペクトルは鋭いピーク状ではなく、広い波長範囲にわたるなだらかな曲線となっている。このような条件が実現している場合、試作センサ素子の光応答スペクトルを測定しても共鳴ピークを形成しているように見えない可能性がある。

グラフェン中のキャリア移動度は以下の式によって計算できる。

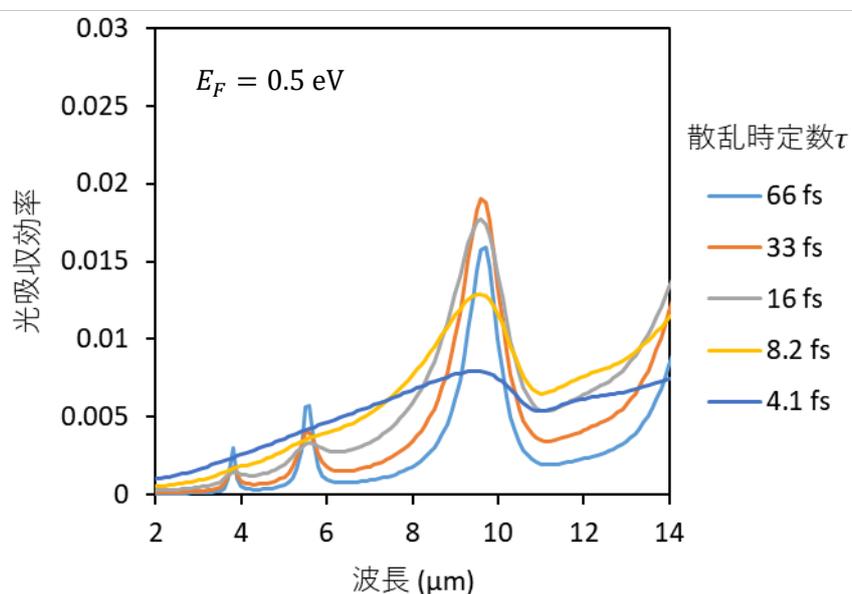
$$\mu = \frac{e\tau v_F^2}{E_F}$$

ここで、 e は素電荷、 τ は散乱時定数、 v_F はフェルミ速度($\sim 10^6$ m/s)、 E_F はグラフェンのフェルミ準位である。フェルミ準位0.5 eV、散乱時定数4.1 fsの場合、移動度はおよそ82 cm^2/Vs となる。実際の試作センサ素子においては、移動度はバラつきがあるものの典型的には数百 cm^2/Vs 程度以上の値を持つことから、光吸収スペクトルがピーク

ク状の特徴を失うのは、通常よりも移動度が抑制された条件であると言える。

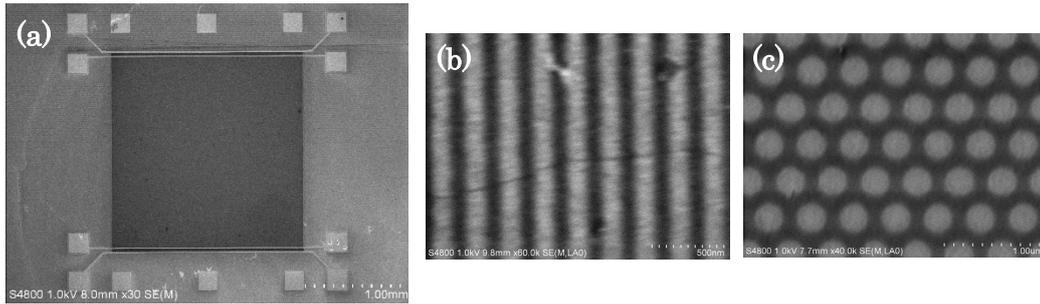


図⑧-B38 数値計算構造



図⑧-B39 散乱時定数とリボン構造の光吸収スペクトル

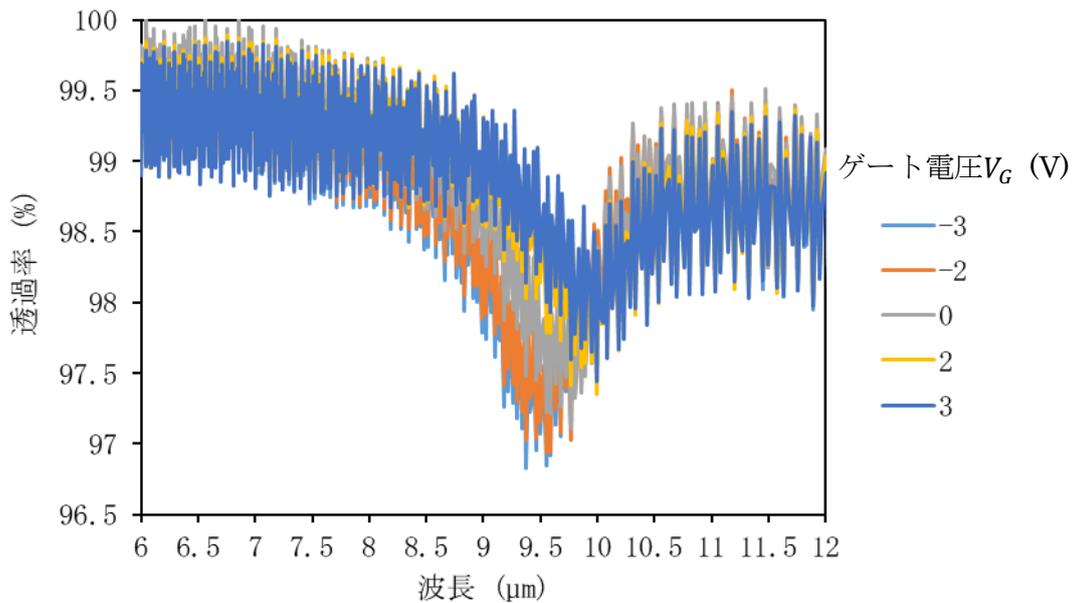
続いて、プラズモン共鳴による光応答出力が観測されない原因を切り分けるため、グラフェンリボン構造およびアンチドット構造を持つ試作素子について、光吸収効率を評価した。FT-IR (Nicolet Protégé 460) を用いて試作素子の透過率を測定し、グラフェンナノ構造がない基板の透過率をリファレンスとして比を取ることでグラフェンナノ構造部分の透過率を評価した。透過率測定用素子として、新たに2 mm角サイズのグラフェンリボン構造およびアンチドット構造試料を作製し、ゲート電圧を制御しながら透過率測定を行った。作製した試料の電子顕微鏡 (SEM) 像の例を図⑧-B40 に示す。



図⑧-B40 透過率測定用素子の SEM 像

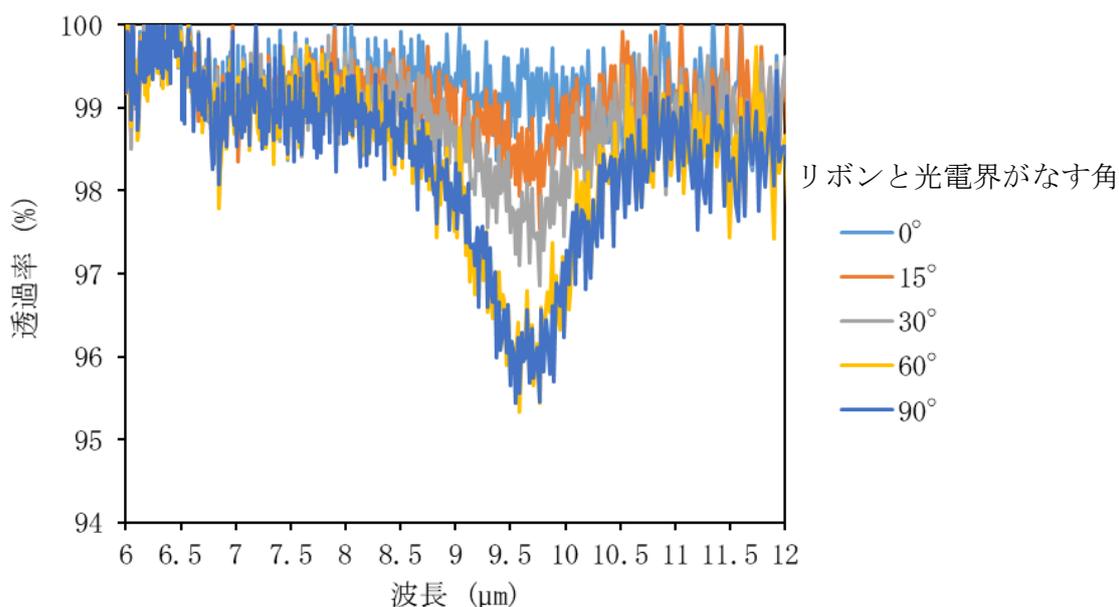
(a)全体（中央の暗い領域がグラフェン部）、(b)リボン構造、(c)アンチドット構造

グラフェンリボン構造素子（幅 150 nm、間隔 150 nm、GRP04-#001-C22）について、測定された透過率のゲート依存性を図⑧-B41 に示す。透過率は 9 μm から 10 μm の波長域で低下しており、その低下量は印加ゲート電圧 V_G によって明確に変化している。透過率の低下は光吸収が生じていることを示唆している。試作素子ではグラフェンは p 型にドーパされた状態であり、ゲート電圧として負電圧を印加する条件では、グラフェン部に正孔が誘起され、キャリア密度が増加する条件となっている。この条件で光吸収量が増加し、吸収ピーク波長が短波化する様子が見られる。この挙動は、プラズモン共鳴による光吸収に期待される挙動と定性的に整合している。



図⑧-B41 リボン構造試料の透過率のゲート電圧依存性

同じ素子について、測定された透過率の入射光偏光方向依存性を図⑧-B42 に示す。測定時の印加ゲート電圧 V_G は 0 V である。グラフで示している角度はリボンの線長方向と直線偏光入射光の電界とがなす角である。光吸収は偏光方向に明確に依存し、光の電界とリボンとが直交する条件で最大となっている。リボン構造でのプラズモン共鳴励起は、リボンの幅方向の電界によってのみ生じるため、この挙動はプラズモン共鳴による光吸収と整合している。



図⑧-B42 リボン構造試料の透過率の入射光偏光方向依存性

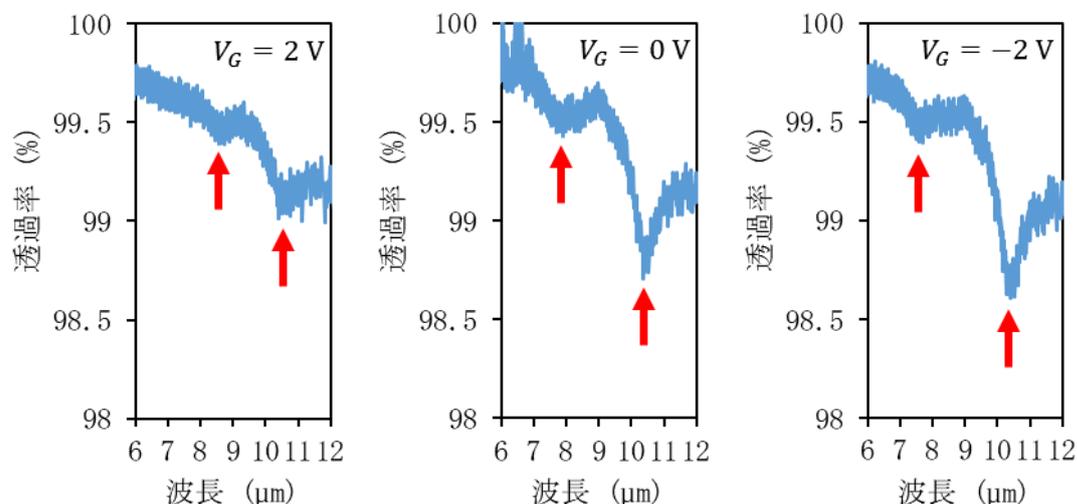
別のリボン構造素子（幅 200 nm、間隔 200 nm、GRP04-#001-C56）では、2つの波長で透過率に低下が見られた。その透過率を図⑧-B43 に示す。7~9 μmに見られる透過率低下は小さく、測定上のノイズと紛らわしいが、偏光方向依存性も確認されており、リボン構造による光吸収と考えられる。10 μm 近傍の光吸収ピークとともに、ゲート電圧が負電圧側に印加される条件（グラフェンに正孔を誘起し、キャリア密度が増加する条件）で吸収波長は短波化する様子が見られる。観測された2つの吸収ピーク波長を、グラフェンリボンにおけるプラズモン共鳴のエネルギー分散関係式

$$\hbar\omega = \sqrt{\frac{e^2 E_F}{2\pi\tilde{\epsilon}\epsilon_0}} q$$

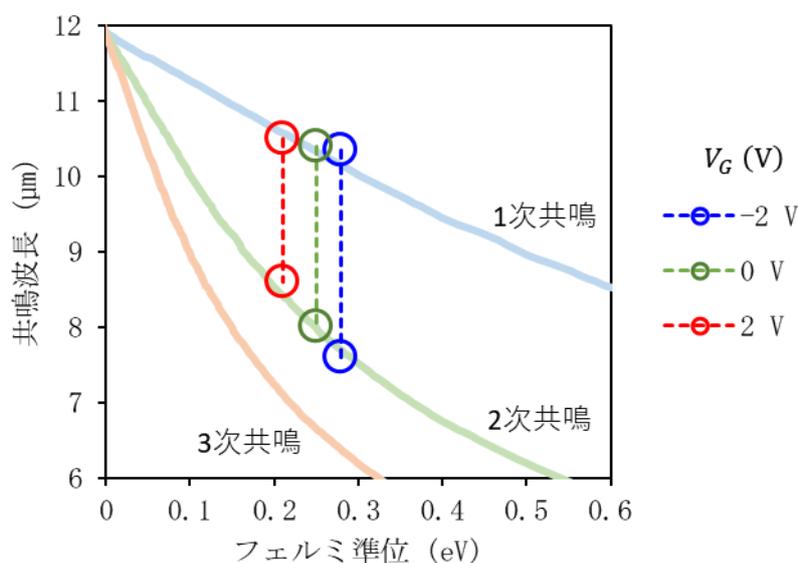
$$q = (2n - 1) \frac{\pi}{W}, n \in \mathbb{N}$$

から計算される共鳴波長と比較すると、適当なフェルミ準位 E_F を仮定することで1次の

共鳴条件と2次の共鳴条件とに対応させられることがわかった(図⑧-B44)。仮定されるフェルミ準位はゲート電圧により異なる。ゲート電圧が負電圧側に印加されるとキャリア密度が増加する対応関係となっており、定性的には妥当である。



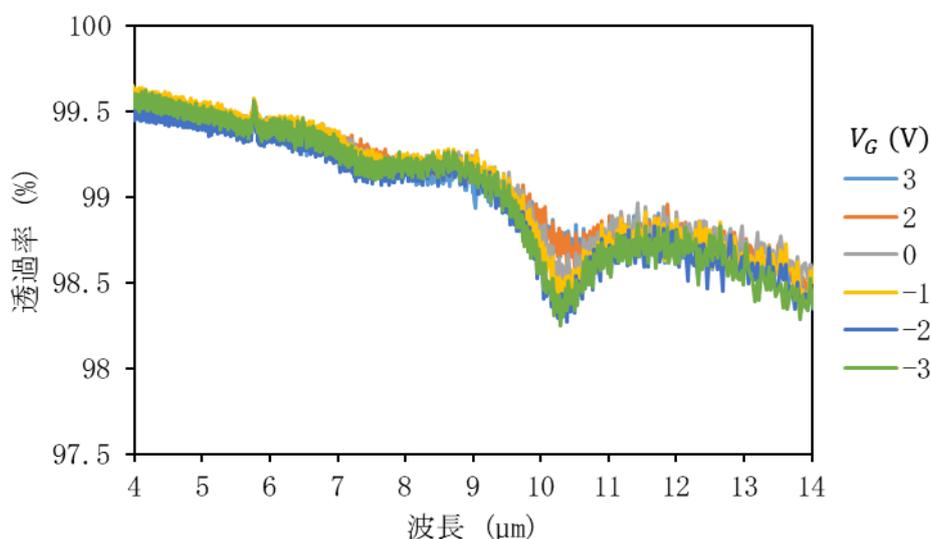
図⑧-B43 200nm 幅リボン構造試料の透過率



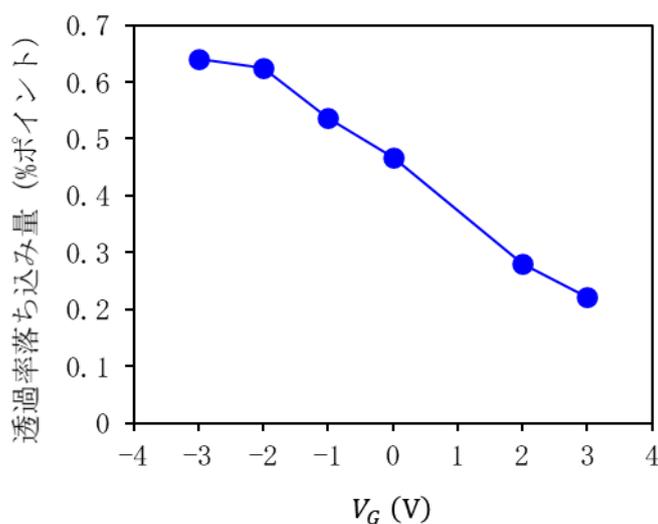
図⑧-B44 観測光吸収ピーク波長と共鳴波長の比較

リボン構造素子の光吸収の各種依存性はグラフェンプラズモン共鳴の特性と定性的に整合しており、200 nm 幅リボン構造素子で観測された2つの吸収ピークは高次の共鳴によるものとして説明可能である。以上のことから、リボン構造素子で観測された光吸収はプラズモン共鳴による光吸収であると推定される。

同様に、アンチドット構造素子についても透過率評価を行った。アンチドットパターンの穴径 D と穴中心間距離 P との関係を $D:P = 2:3$ として固定し、パターンサイズの異なる試料を複数作製した。穴径 D が 400 nm である素子について、観測された透過率スペクトルを図⑧-B45 に示す。10.3 μm 周辺に透過率の落ち込みが見られ、アンチドット構造による光吸収が示唆される。また、その低下量は印加ゲート電圧 V_G に応じて変化している様子が見て取れる。透過率スペクトルに適当なベースラインを仮定し、10.3 μm 周辺でのベースラインからの落ち込み量とゲート電圧との関係を図⑧-B46 に示す。落ち込み量はゲート電圧が負電圧側に印加され、グラフェンのキャリア密度が増加するほどに大きくなっている。プラズモン共鳴による光吸収量もキャリア密度に応じて増加することから、これらは定性的に整合している。

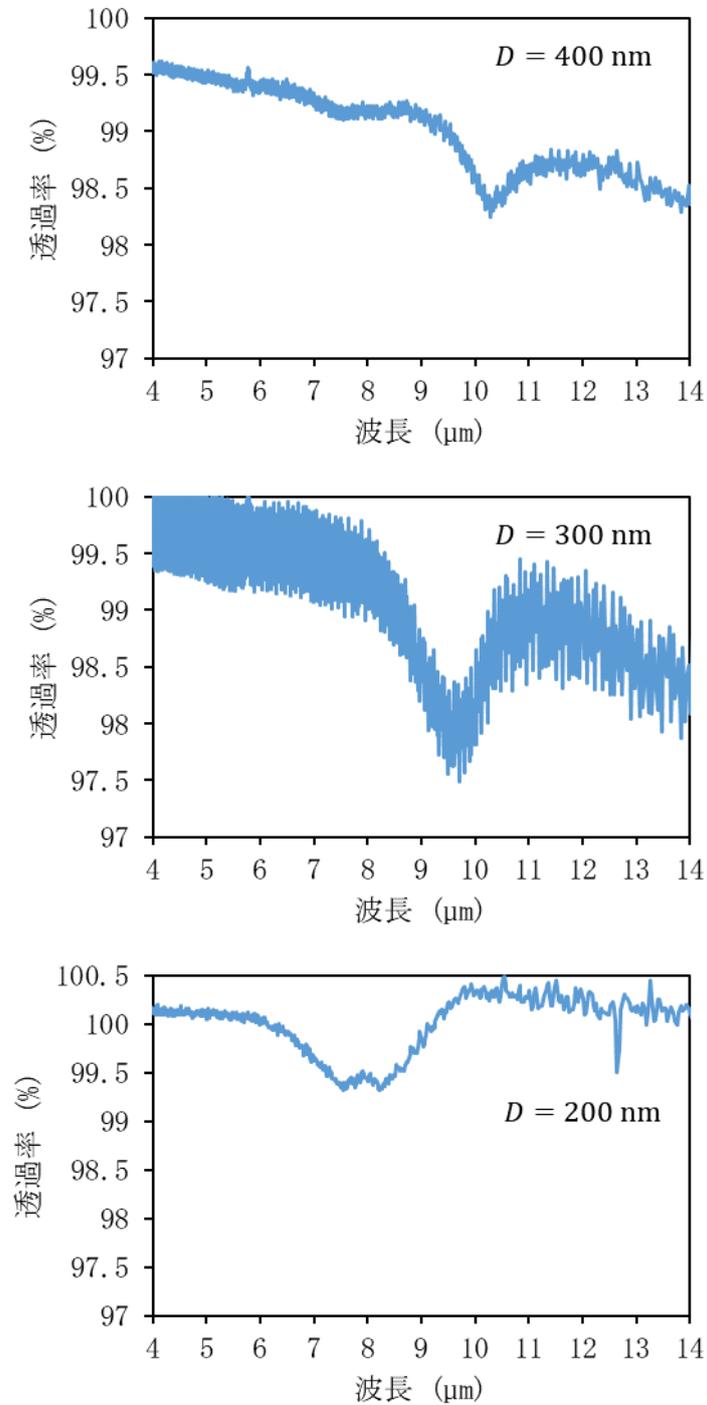


図⑧-B45 アンチドット構造素子の透過率 ($D = 400 \text{ nm}$)



図⑧-B46 ゲート電圧と透過率落ち込み量の関係

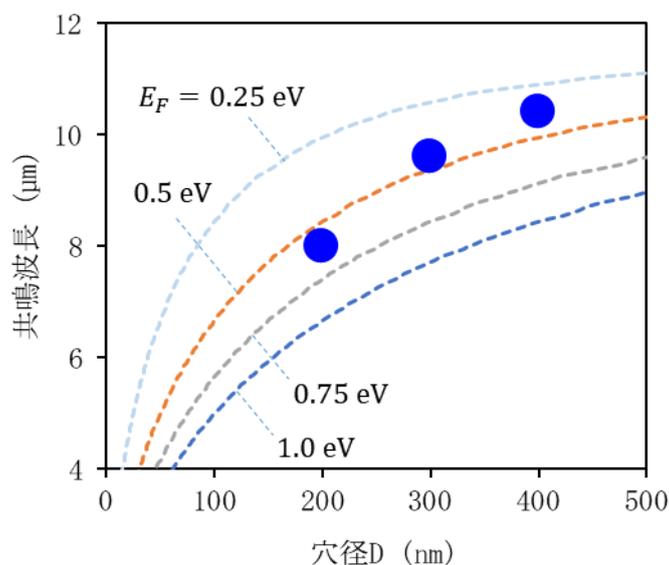
パターンサイズの異なる試料について、観測された透過率スペクトルを図⑧-B47 に示す。印加ゲート電圧は-3 Vである。



図⑧-B47 パターンサイズの異なるアンチドット構造素子の透過率

それぞれの素子で光吸収が観測されており、パターンサイズが小さいほど光吸収ピー

ク波長は短波化していることがわかる。このパターンサイズと光吸収波長の関係は、アンチドット構造におけるプラズモン共鳴波長のサイズ依存性と定性的に整合している(図⑧-B48)。



図⑧-B48 パターンサイズと光吸収ピーク波長（青点）。破線はプラズモン共鳴波長

リボン構造素子と同様に、アンチドット構造素子の光吸収の各種依存性もグラフェンプラズモン共鳴の特性と定性的に整合している。このことから、アンチドット構造で観測された光吸収もプラズモン共鳴による光吸収であると推定される。

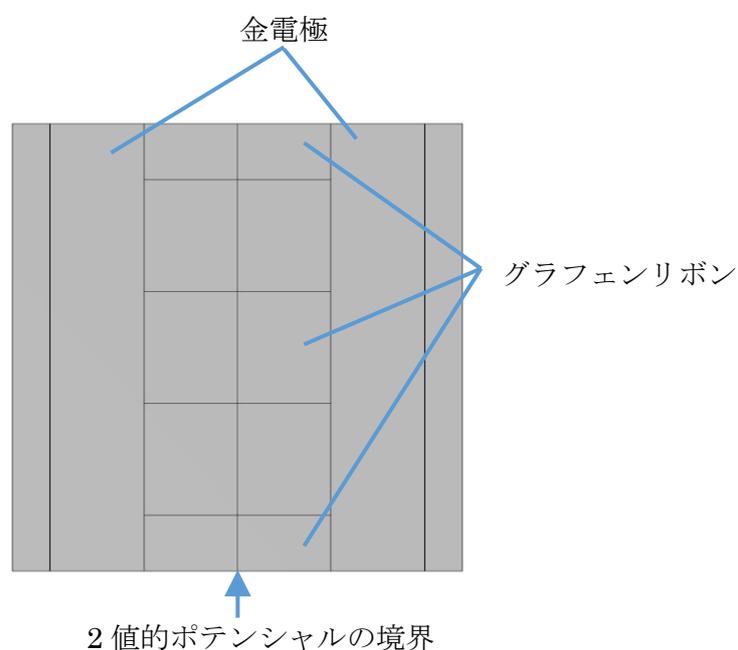
以上より、リボン構造およびアンチドット構造でプラズモン共鳴による光吸収が生じていることが分かった。観測されている光吸収のピーク幅はおおむね1 μm程度であり、散乱頻度が高く（時定数が小さく）、スペクトルがピーク状に見えない条件にはないことも確認された。このことから、これまでの試作センサ素子でプラズモン共鳴光吸収に対応した光応答出力が観測されていない原因は、光吸収が生じていないことではなく、光吸収後の起電力形成にあることになる。

マルチフィジックスシミュレーションによる光応答の見積り

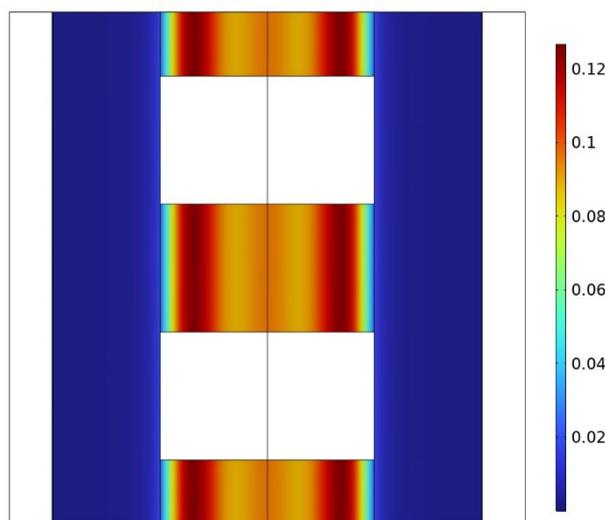
マルチフィジックスシミュレータ COMSOL (COMSOL 社) を用いてグラフェンリボン構造のモデルを構築し、プラズモン共鳴による光吸収に応じて生じる起電力を計算した。図⑧-B49 に構造モデルの上面図を示す。周期的に配列した長さ 10 μm のリボンの両端に金電極が接続された素子構造であり、入射光はリボンに直交する偏光光であるとする。電極金属による光の散乱の効果も考慮し、FDTD によって光電界分布を計算して、これに応じたプラズモン共鳴吸収が生じるものとした。グラフェンリボンのポテンシャルは、

素子中心を境界に2値的ポテンシャルであると仮定し、一方を0.4 eV、他方を-0.4 eVとした。入射光量として光応答測定実験環境での光量値を与えて計算を行った。

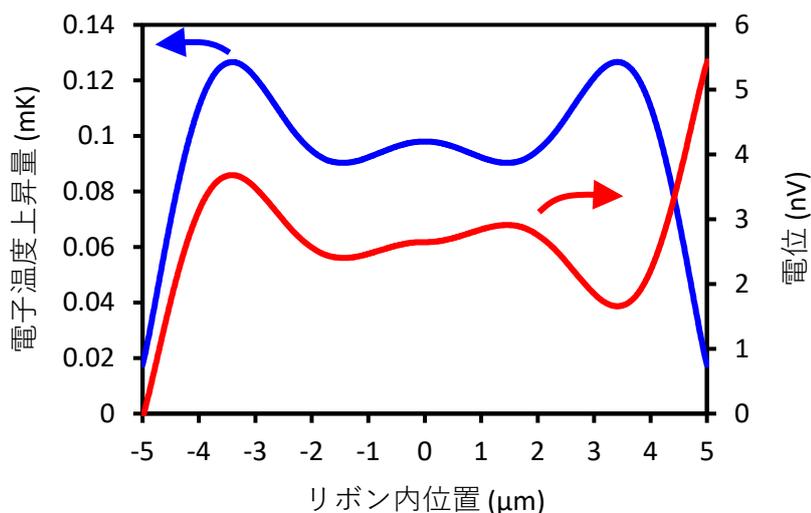
計算された電子温度上昇量の分布を図⑧-B50に示す。リボン部分において電子温度の上昇が見られ、リボン内で波打つような振動が見られる。このような分布は電極金属による光散乱の効果による。リボン領域について長軸方向の位置に対する電子温度分布および電位分布を図⑧-B51に示す。電子温度分布およびゼーベック係数に応じた電位分布が形成され、リボン両端には起電力が生じていることが確認できる。また、見積もられた起電力の大きさは、実験的に十分に測定可能な大きさであることも確認された。実験的に光応答出力が観測できていない理由としては、十分に取り扱いえていないメカニズムの影響が考えられる。



図⑧-B49 シミュレーション構造モデル上面図



図⑧-B50 光照射時のグラフェン電子温度上昇量分布



図⑧-B51 リボン領域の電子温度および電位

3. 8. 16 プラズモン共鳴を利用したセンサ素子の検討 (2)

2020 年度には、グラフェン上に微小な金属ナノロッドを配列した構成のセンサ素子 (メタルドット構造) について、(1) 金属ナノロッドの共鳴波長と共鳴による光電界の増強効果を数値的に計算し、(2) 実際にセンサ素子を試作して光応答特性を評価した。このとき試作したセンサ素子の比検出能 D^* はおよそ $10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 程度と見積もられ、センサとしての S/N 性能は高いものではなかった。2021 年度は、先行研究 [1] をもとに、

センサ素子のデバイス特性を検討し、見込まれる S/N 性能を算出した。

まず、先行研究[1]で開示されているメタルドット構造センサ素子の構成と動作を確認する。メタルドット構造センサは、金属-グラフェン-金属の順に接続されて構成されるグラフェンフォトコンダクタにおいて、グラフェン層上に金属ナノロッドを2次元的に配列した構成になっている。金属ナノロッドは Au/Pd によって構成されている。センサ素子に光が入射すると、その波長が共鳴波長である場合には金属ナノロッドアレイによるプラズモン共鳴を生じ、ナノロッドの線長方向のギャップ部分に光電界の集中を生じる。通常、グラフェンにおける光吸収は光強度に比例して起こるため、ナノロッド間のギャップ部分で光吸収が起こる。光吸収によりグラフェン中にキャリアが励起され、これが素子電極間に印加されているバイアス電圧に従って金属ナノロッドに流出する。光励起されたキャリアは、ナノロッド間のギャップ部分のグラフェンと、ナノロッドとを通過して外部回路まで流れる。全体として、フォトコンダクタとして動作する。このセンサ構造において、金属ナノロッドは(1)プラズモン共鳴により光強度をギャップ部分に集中させる、(2)回路を構成する金属配線としてキャリアを流す、の2つの役割を負っている。

次に、このセンサのデバイス特性を検討する。まず、メタルドットのない、グラフェンフォトコンダクタについて S/N 特性を検討し、その後、メタルドットを付加することでどのように変化するかを見る。

素子長を L 、素子幅を W とし、グラフェン部のフェルミ準位を E_F とする。グラフェンのキャリア（面）密度 n はグラフェンの状態密度 $D(E)$ から

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{|E| dE}{\pi \hbar^2 v_F^2} = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 v_F^2}$$

と計算できる。ここで、 \hbar はディラック定数、 $v_F \sim 10^6$ m/s はフェルミ速度である。移動度を μ としたとき、バイアス電圧 V_d により流れる暗電流 I_d は以下の式で与えられる。

$$I_d = en\mu \frac{W}{L} V_d = \frac{e\mu E_F^2}{\pi \hbar^2 v_F^2} \cdot \frac{W}{L} V_d$$

波長 λ のような光照射を考え、照射される光子フラックス密度を n_{ph} とする。光吸収効率を η とすると、単位時間単位面積あたりの電子正孔対生成は、衝突電離の効果を考慮して以下で与えられる。

$$G_{en} = n_{ph} \eta M$$

定常状態での光励起キャリア密度について、レート方程式を考慮して以下が成り立つ。

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G_{en} - R_{ec} = n_{ph} \eta M - \frac{\Delta n}{\tau_R} = 0$$

$$\Delta n = n_{ph} \eta M \tau_R$$

ここで、 τ_R は再結合寿命である。光電流は、光励起キャリアにより形成され以下で与えられる。

$$\begin{aligned}
I_{ph} &= e(\Delta n + \Delta p)\mu \frac{W}{L} V_d = 2e\Delta n\mu \frac{W}{L} V_d \\
&= 2en_{ph}\eta M\tau_R\mu \frac{W}{L} V_d
\end{aligned}$$

フォトコンダクタの感度 R_I は入射光パワー P と光電流 I_{ph} の比として定義される。

$$\begin{aligned}
R_I &= \frac{dI_{ph}}{dP} = \frac{I_{ph}}{n_{ph} \cdot h\nu \cdot WL} \\
&= \frac{2en_{ph}\eta M\tau_R\mu \frac{W}{L} V_d}{n_{ph} \cdot h\nu \cdot WL} = \frac{2e\lambda\eta M\tau_R\mu V_d}{hcL^2}
\end{aligned}$$

ここで、 h はプランク定数、 ν は入射光の周波数、 c は真空中の光速である。光伝導ゲイン G は吸収光子量と励起されるキャリア流量の比として与えられ、次式で表される。

$$G = \frac{I_{ph}/e}{\eta n_{ph} WL} = \frac{2M\tau_R\mu V_d}{L^2}$$

光伝導ゲイン G を用いると、光電流 I_{ph} および感度 R_I は次のように書き直せる。

$$I_{ph} = e\eta G n_{ph} WL$$

$$R_I = \frac{e\lambda}{hc} \eta G$$

フォトコンダクタの比検出能 D^* は以下の式で与えられる。

$$D^* = \frac{R_I \sqrt{A_d \Delta f}}{I_n}$$

ここで A_d は素子面積(= WL)、 I_n は雑音電流、 Δf は帯域幅である。フォトコンダクタの雑音電流として主要なものは熱雑音 I_{n-th} および生成再結合(Generation-Recombination: GR)雑音 I_{n-GR} である。ボルツマン定数 k_B 、絶対温度 T により、それぞれは以下の式で与えられる。

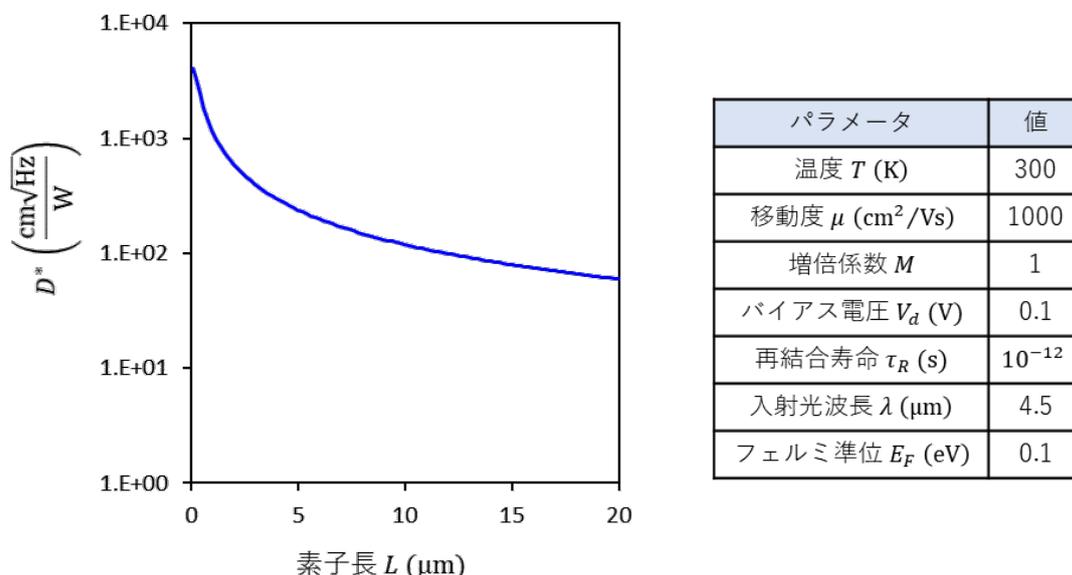
$$I_{n-th} = \sqrt{4k_B T r \Delta f}$$

$$I_{n-GR} = \sqrt{4eG(I_d + I_{ph})\Delta f}$$

素子の雑音電流は各雑音電流の合成として以下で与えられる。

$$I_n = \sqrt{I_{n-th}^2 + I_{n-GR}^2}$$

各パラメータについて値を仮定して計算した D^* を図⑧-B52に示す。光吸収効率 η の値としては2.3%を採用した。 D^* は素子長が大きくなるにつれて低下し、素子長10 μm のときおおよそ $10^2 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ となる。



図⑧-B52 グラフェンフォトコンダクタの比検出能と仮定したパラメータ

次に、グラフェン層上に金属ナノロッドアレイを配置したメタルドット構造のセンサについて、デバイス特性を検討する。想定する素子の概略（ナノロッドのサイズ、間隔等に対する文字の割り当て）を図⑧-B53に示す。

金属ナノロッド自体の抵抗、およびグラフェンとの間のコンタクト抵抗は無視できるものと仮定する。センサ構造の中で、電流はナノロッドとその間のギャップ部分のみを流れるものとする。金属ナノロッドが線長方向にギャップ G_l の間隔、幅方向に周期 P_w で配列しているとする。ナノロッドの線長方向の配列（以下、ライン）1本を流れる電流 I_{line} は、ナノロッド幅 G_w とラインを構成するナノロッド数 N_l を用いて以下のように書ける。

$$I_{line} = en\mu \frac{G_w}{G_l} V_{d-gap} = en\mu \frac{G_w V_d}{G_l N_l}$$

素子全体を流れる電流 I_{MD} はセンサ全体でのラインの数 N_w により以下となる。

$$I_{MD} = N_w \times I_{line} = en\mu \frac{G_w N_w}{G_l N_l} V_d$$

金属ナノロッドアレイを付加したことによる暗電流の変化は

$$\frac{I_{MD}}{I_d} = \frac{\frac{G_w}{G_l} \cdot \frac{N_w}{N_l}}{W/L} = \frac{G_w \cdot (L/N_l)}{G_l \cdot (W/N_w)} = \frac{G_w/P_w}{G_l/P_l}$$

である。熱雑音電流は素子コンダクタンスの平方根に比例し、GR 雑音電流は素子電流の平方根に比例する。このため、メタルドット構造を付加したことによる雑音電流の変化は以下のように計算できる。

$$\frac{I_{n-MD}}{I_n} = \sqrt{\frac{G_w/P_w}{G_l/P_l}}$$

素子に光が照射されている状態を考える。素子全体の見かけの光吸収効率を η_{ex} とすると、素子全体での単位時間当たりの吸収光子数は $\eta_{ex}n_{ph}WL$ と書ける。先行研究[1]では $\eta_{ex} \sim 10\%$ である。実際の光吸収がギャップ部分のみで起きているとすると、ギャップ部分での面積・時間当たりの電子正孔対生成数は増倍効果を考慮して

$$G_{en-gap} = \frac{\eta_{ex}n_{ph}WL}{N_l N_w G_l G_w} M = \eta_{ex}n_{ph}M \frac{P_l P_w}{G_l G_w}$$

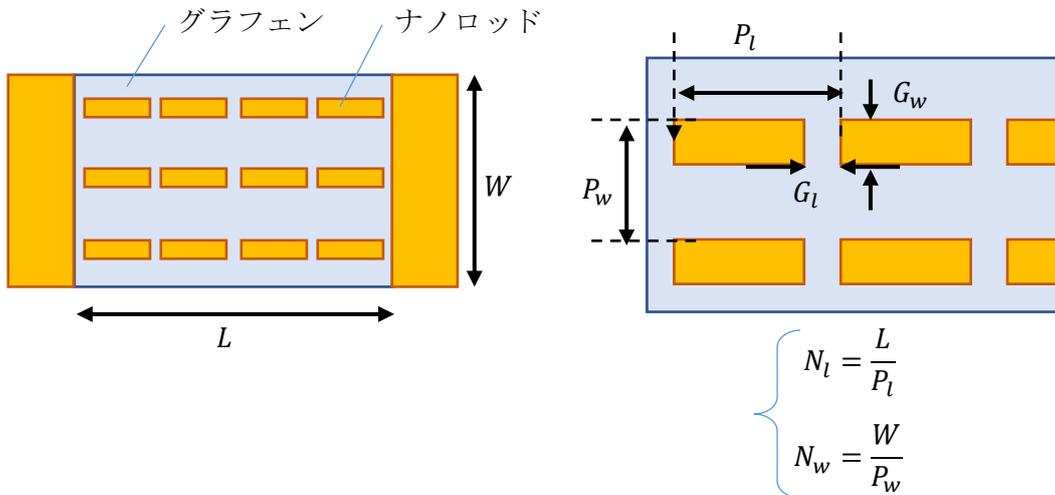
定常状態でのギャップ部分における光励起キャリア密度はレート方程式を考慮して

$$\frac{d\Delta n_{Gap}}{dt} = \eta_{ex}n_{ph}M \frac{P_l P_w}{G_l G_w} - \frac{\Delta n_{Gap}}{\tau_R} = 0$$

$$\Delta n_{Gap} = \eta_{ex}n_{ph}M\tau_R \frac{P_l P_w}{G_l G_w}$$

メタルドット構造素子を流れる光電流は

$$\begin{aligned} I_{ph-MD} &= 2e\Delta n_{Gap}\mu \frac{N_w G_w}{N_l G_l} V_d \\ &= 2en_{ph}\eta_{ex}M\tau_R\mu \frac{P_l P_w}{G_l G_w} \cdot \frac{N_w G_w}{N_l G_l} V_d \\ &= 2en_{ph}\eta_{ex}M\tau_R\mu \frac{W}{L} V_d \cdot \frac{P_l^2}{G_l^2} \end{aligned}$$



図⑧-B53 メタルドット構造概略

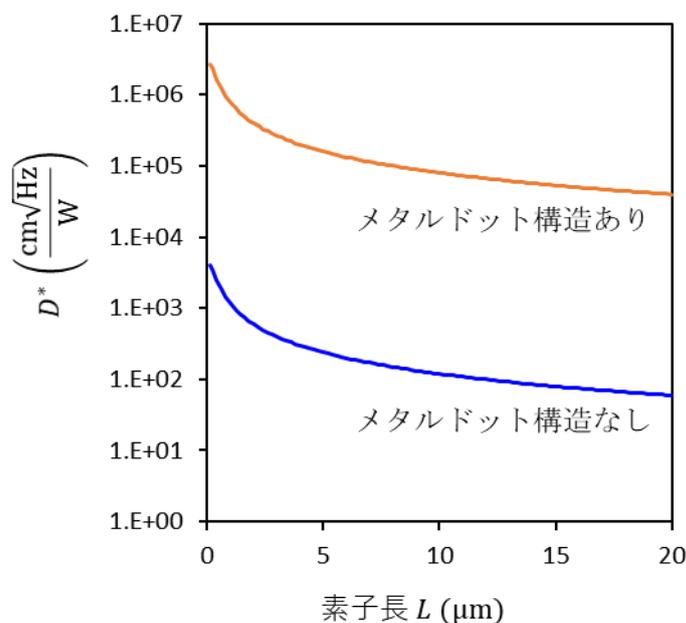
となるから、メタルドットの有無による光電流の変化として以下を得る。

$$\frac{I_{ph-MD}}{I_{ph}} = \frac{\eta_{ex}}{\eta} \cdot \frac{P_l^2}{G_l^2}$$

センサ感度は光電流に比例することを考慮すると、メタルドット構造による比検出能 D^* の変化は以下となる。

$$\begin{aligned} \frac{D_{MD}^*}{D^*} &= \frac{\eta_{ex}}{\eta} \cdot \frac{P_l^2}{G_l^2} \cdot \sqrt{\frac{G_l/P_l}{G_w/P_w}} \\ &= \frac{\eta_{ex}}{\eta} \cdot \frac{P_l}{G_l} \sqrt{\frac{P_l P_w}{G_l G_w}} \end{aligned}$$

先行研究[1]での値 ($G_l = 60 \text{ nm}$, $G_w = 0.24 \text{ }\mu\text{m}$, $P_l = 1.01 \text{ }\mu\text{m}$, $P_w = 1.2 \text{ }\mu\text{m}$) を用い、光吸収効率として $\eta = 2.3\%$, $\eta_{ex} = 10\%$ を仮定すると、およそ 670 倍の改善効果と見積もられる。先に検討した (メタルドット構造のない) グラフェンフォトコンダクタと同じパラメータを仮定した場合に計算される D^* を図⑧-B54に示す。素子長 $10 \text{ }\mu\text{m}$ のとき D^* はおおよそ $10^5 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ である。2020 年度に試作したセンサ素子を実測結果ではおよそ $10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 程度と見積もられており、概ね整合する結果が得られた。メタルドット構造による大幅な改善効果が見込まれるものの、元々のフォトコンダクタ構造の D^* が低いことから、到達する水準は高くない。我々が目標とする $10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を超える D^* を持つセンサの実現のためには、これを基にした素子でのメタルドットに関するパラメータ微調整ではなく、光検出機構を含む大幅な変化が必要であると考えられる。



図⑧-B54 メタルドット構造センサで期待される比検出能

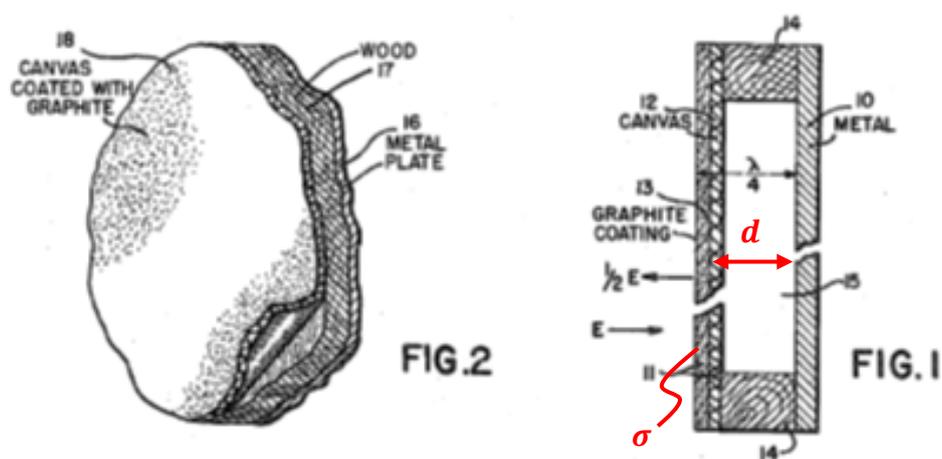
参考文献

[1] Y. Yao, R. Shankar, P. Rauter, Y. Song, J. Kong, M. Loncar, and F. Capasso, Nano Letters 14, 3749 (2014).

3. 8. 1 7 光吸収効率向上に向けた集光構造の検討 (1)

2021年度、3.8.15項に記したように、グラフェンナノ構造におけるプラズモン共鳴光吸収を観測した。バンド間遷移やDrude応答よりも高い光吸収効率を実現することを目的としてプラズモン共鳴を導入したのであるが、実際に観測されている光吸収効率は数%程度であり、とりわけ大きなものではない。光吸収効率が十分に大きなものになっていない原因としては、フェルミ準位が十分に大きくない(ドーピングの不足)ことや、散乱時定数が十分に大きくない(散乱頻度が高い)ことなどが考えられる。これらを大きくすることで光吸収効率が向上することが期待されるが、なお十分に大きな吸収効率が実現しないことも考えられる。このため、プラズモン共鳴の利用とは異なる手法による光吸収効率向上の方策を検討した。

A. Salisbury screen 構成による光吸収の増大



図⑧-B55 Salisbury screen 構成図[1]

光吸収効率の理想値は 100%であり、このときセンサ素子に入射した光は完全に吸収される。光(電磁波)の完全吸収については古くより検討されており、その方法の1つとして Salisbury screen がある[1]。その構成を図⑧-B55 に示す。Salisbury screen は導電膜と反射ミラーとで構成されており、両者の間には距離 d の間隔があげられている。導電膜のシート導電率 σ と距離 d について、それぞれ以下の条件を満たすように設定

されるとき、波長 λ の入射光を完全に吸収することができる。

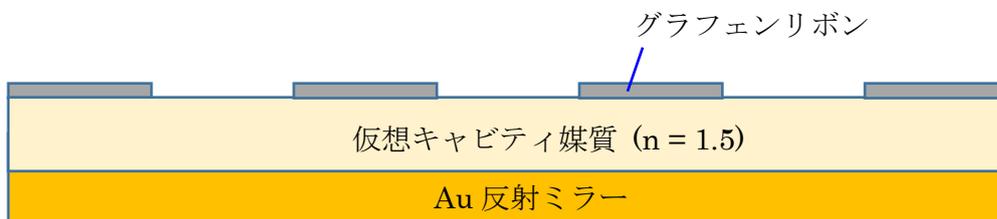
$$\sigma = \frac{n_{inc}}{Z_0} \quad (8-A1)$$

$$d = \frac{\lambda}{4n_{cav}}$$

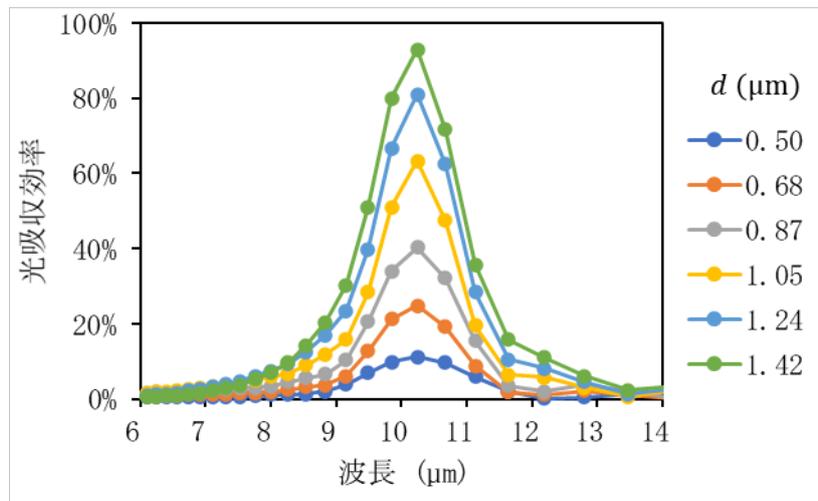
ここで、 Z_0 は真空の特性インピーダンス、 n_{inc} は光入射側媒質の屈折率（図⑧-B13 FIG. 1において光は左側から入射する）、 n_{cav} は導電膜と反射ミラー間媒質（以下、キャビティ媒質）の屈折率である。式（8-A1）は、伝送線路理論におけるインピーダンス整合に対応する。グラフェンを導電膜とした Salisbury screen は THz 帯において報告があるが[2]、中赤外線領域では導電率の条件を満たすのが困難であり、単純な構成では実現できない（これはグラフェンの光学導電率が波長依存性を持ち、中赤外域では THz 帯よりも導電率が小さくなることによる）。近年、導電膜として単純なグラフェン層を用いるのではなく、ナノディスク構造やリボン構造などのナノ構造とすることで、中赤外域においても完全吸収が実現する可能性が示された[3]。このため、リボン構造やアンチドット構造などのプラズモン共鳴を誘起するグラフェンナノ構造と、Salisbury screen のキャビティとを組み合わせることで、我々がターゲットとする中赤外域で大幅な光吸収効率の向上を実現できる可能性がある。

2021 年度、我々は(1)数値計算による光吸収効率の見積り、(2)実際にグラフェンナノ構造とキャビティを組み合わせた試料を作製して光吸収を評価、を行った。

グラフェンリボン構造（幅 150 nm、間隔 150 nm）と Salisbury screen のキャビティを組み合わせた構造について、有限差分時間領域（Finite Difference Time Domain: FDTD）法により光吸収効率を計算した。計算した素子構造の概略を図⑧-B56 に示す。キャビティ媒質は仮想のものであるが、実際に素子を作製することを考慮し、レジスト材料である SU-8 を想定して屈折率を 1.5 とした。グラフェン部のフェルミ準位は 0.5 eV、散乱時定数は 66 fs とした。



図⑧-B56 FDTD で計算した素子構造概略



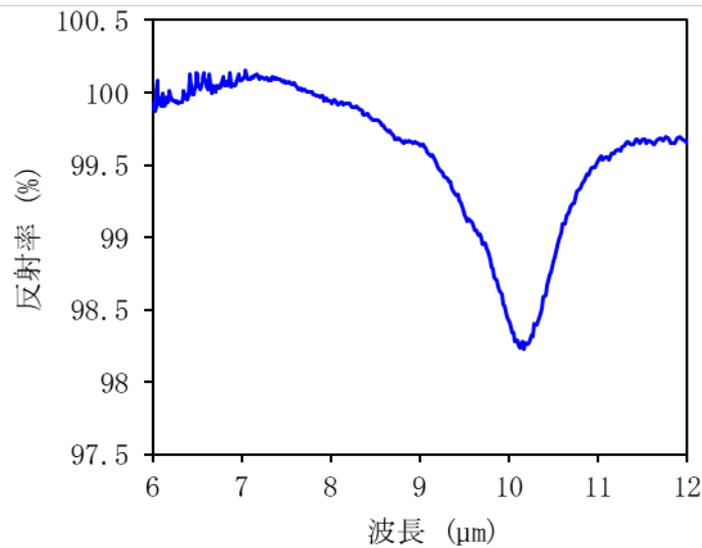
図⑧-B57 グラフェンリボン+キャビティ構造の光吸収

計算結果を図⑧-B57 に示す。計算したキャビティ厚さ d の範囲で、 d が大きくなるにつれて光吸収効率は増大し、 $d = 1.42 \mu\text{m}$ の条件では吸収ピーク値 90%以上となり、ほぼ完全吸収が実現している。グラフェンリボンとキャビティを組み合わせた構成は、中赤外線領域において光の高効率吸収に有効であることが確認された。

続いて、実際のグラフェンリボン構造素子にキャビティを付加した試料を作製し、光吸収を評価した。素子としては 3. 8. 15 項でプラズモン共鳴吸収を確認したリボン構造素子（幅 150 nm、間隔 150 nm、GRP04-#001-C22）を用い、リボン構造上にキャビティ媒質となるレジスト材料（SU-8）と反射ミラーとなる Au を堆積させた。SU-8 の厚さは $1.76 \mu\text{m}$ とした。このようにして作製した試料構造の概略を図⑧-B58 に示す。反射ミラーとなる Au を堆積させているため、透過率は 0 である。このため、この構造における光吸収は Si 基板側から入射した光の反射率測定によって評価した。印加ゲート電圧 -0.35 V のときの反射率を図⑧-B59 に示す。

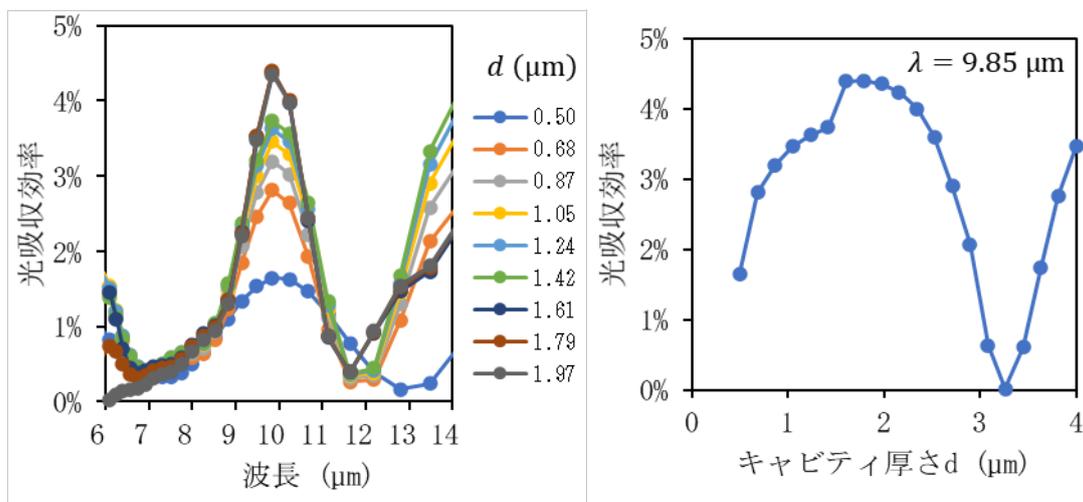


図⑧-B58 試作したグラフェンリボン+キャビティ試料の構造



図⑧-B59 試作りボン+キャビティ試料の透過率

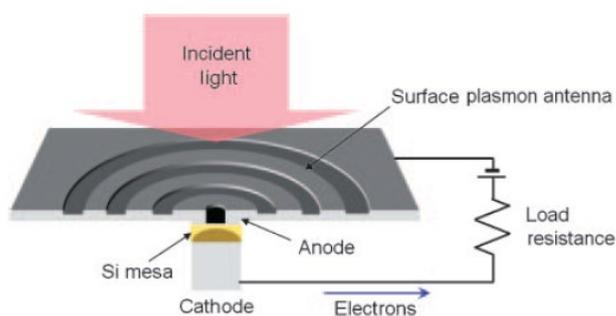
観測された反射率は10 μm 近傍で低下しており、この部分がプラズモン共鳴による光吸収に対応すると考えられる。反射率の低下量は1~2 %程度であり、完全吸収に類するような大きな光吸収ではない。このように低い吸収効率となった原因として、Si 基板の存在がある。式 (⑧-A1) で導電層のシートコンダクタンスに対する条件を述べたが、右辺には光入射側媒質の屈折率が因子として含まれる。光入射側媒質が Si となったことで、特性インピーダンスが変化し、インピーダンス整合条件を満たさなくなったものと考えられる。実際、FDTD 法によって Si 付きのリボン+キャビティ構造の光吸収を計算すると、図⑧-B60 に示すように、光吸収効率はたかだか数%程度に抑制される。よって、キャビティによる光吸収増大の効果を最大限に得るためには、(1) 光入射側の Si を除去する、(2) リボン構造の条件を変更して Si がある状態で整合条件を満たすようにする、(3) 適当な層・構造を付加することでインピーダンスを変換し、整合条件を満たすようにする、などを行う必要がある。



図⑧-B60 光入射側に Si がある場合のリボン+キャビティ構造光吸収

B. ブルズアイグレーティングによる集光

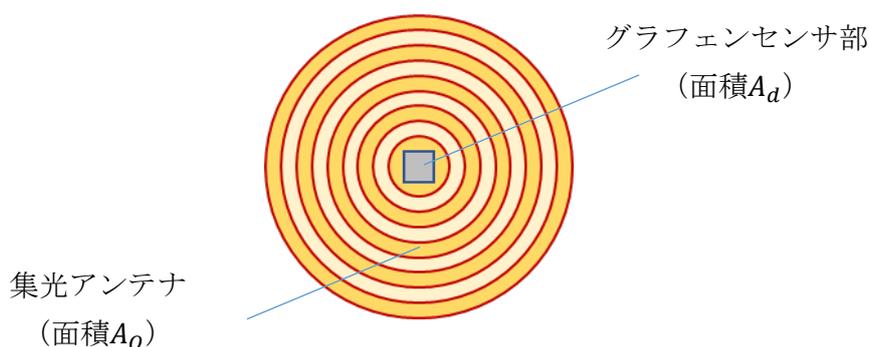
表面プラズモン共鳴現象は入射伝搬光をごく小さな領域に集光・局在させる側面を持っている。プラズモン共鳴による集光に特化した構造として、ブルズアイ構造がある[4]。ブルズアイ構造は同心円状にパターン加工された金属アンテナであり、共鳴条件を満たす光が入射すると、表面プラズモン共鳴が誘起され、表面プラズモンによって円の中心部に集光される。通常の光学レンズの集光限界を超えて小さな領域に集光できることから、従来不可能であった光操作を可能とするものとして期待されている。



図⑧-B61 ブルズアイ構造を用いたフォトダイオードの概略断面図[4]

2020年度の検討において、光熱電効果を用いたグラフェン赤外線センサの最適なセンサ長は、cooling lengthのおよそ3倍程度であることがわかった。Cooling lengthの値としては0.1~1 μm程度が報告されていることから、適切なセンサ長は3 μm程度以下と小さなものになる。一般に、センサ素子が小さい場合、センサへの入射光量が少

ないため応答出力が小さく、外部ノイズに埋もれやすくなる。通常、十分な入射光量が確保できるセンササイズが設計される。しかしながら、前述のとおり、光熱電効果を用いたグラフェン赤外線センサでは、単純にセンササイズを大きくすることが応答出力を増大させることには繋がらない。そこで、ブルズアイ構造によって広い領域へ入射した光を、小さなグラフェンセンサ素子に集光することを考える。今回、小さなセンサの周囲にブルズアイ構造を形成し、周囲に入射した光もセンサ部に集光して検出することを想定し、集光による S/N 特性への寄与を検討した。



図⑧-B62 検討構造の概略図

図⑧-B62 に検討する構造の概略を示す。面積 A_d のグラフェンセンサを考え、この周囲にブルズアイ構造による集光アンテナ(面積 A_0)が形成されているものとする。アンテナ領域に入射した光は、集光効率 η_c でグラフェンセンサ部に集光されるものとする。集光アンテナがない状態のグラフェンセンサにおいて、センサへの入射光量が Φ のときに、センサ出力が V_{out} であったとすると感度 R_{V-D} は次のように書ける。

$$R_{V-0} = \frac{V_{out}}{\Phi}$$

また、雑音電圧を V_{n-D} とすると、比検出能 D_0^* は次のように書ける。

$$D_0^* = \frac{R_{V-0}\sqrt{A_d\Delta f}}{V_{n-0}}$$

ブルズアイ構造による集光アンテナを付加した場合のセンサ特性は次のように見積もることができる。一様な光入射を想定すると、集光アンテナ付きセンサの感度 R_{V-A} は以下のように計算できる。

$$R_{V-A} = \frac{\eta_c \left(\frac{A_0}{A_d}\right) V_{out}}{\left(\frac{A_0}{A_d}\right) \Phi} = \eta_c R_{V-0}$$

集光アンテナの付加によって感度は向上せず、集光効率が1以下であることからむしろ低下する。集光アンテナの付加による雑音電圧の変化はないと考えると、アンテナ

付加時の比検出能 D_A^* は次のように計算できる。

$$D_A^* = \frac{R_{V-A}\sqrt{A_O\Delta f}}{V_{n-A}} = \frac{\eta_C R_{V-0}\sqrt{\left(\frac{A_O}{A_D}\right)A_D\Delta f}}{V_{n-0}}$$

$$= \eta_C \sqrt{\frac{A_O}{A_D}} D_0^*$$

以上の検討から、ブルズアイ構造による集光アンテナを付加した場合、比検出能は $\eta_C\sqrt{A_O/A_d}$ 倍になることがわかる。例えば $A_d = 3 \mu\text{m}$ 角、 $A_O = 50 \mu\text{m}$ 角、 $\eta_C = 30\%$ とした場合には、比検出能は5倍になる。

今回、ブルズアイ構造による集光の効果についての簡単な計算により、集光アンテナによってS/N性能が向上しうることを確認した。一方でその効果はセンサ部とアンテナ領域の面積比の平方根によって概ね定まっており、100倍を超えるような大幅なS/N向上をこれによって実現することは困難であることも確認された。

参考文献

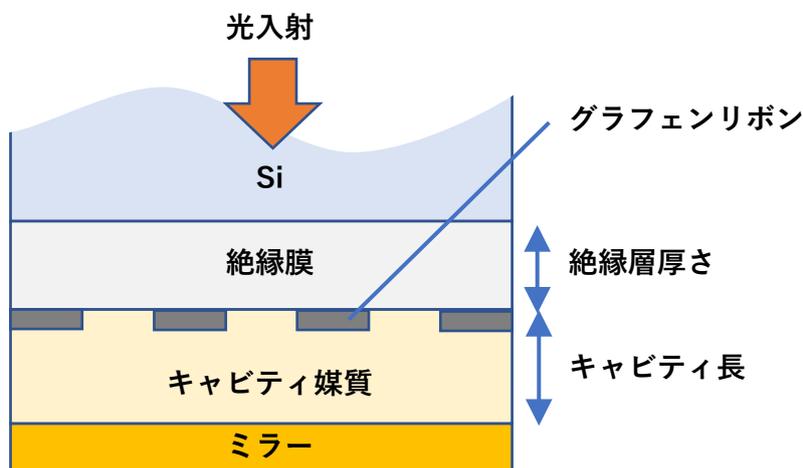
- [1] W. W. Salisbury, US Patent 2,599,944 (1952).
- [2] Jeong Min Woo, Min-Sik Kim, Hyun Woong Kim, and Jae-Hyung Jang, Appl. Phys. Lett., **104** (2014) 081106.
- [3] Sukosin Thongrattanasiri, Frank. H. L. Koppens, and F. Javier Garcia de Abajo, Phys. Rev. Lett., **108** (2012) 047401.
- [4] Tsutomu Ishii, Junichi Fujikata, Kikuo Makita, Toshio Baba, and Keishi Ohashi, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) L364.

3. 8. 18 光吸収効率向上に向けた集光構造の検討 (2)

2021年度には、プラズモン共鳴の利用とは異なる手法による光吸収効率向上の方策を検討し、グラフェンリボンとキャビティ構造を組み合わせた光吸収増強の可能性を模索した。その結果、Si基板および酸化膜がない、グラフェンリボンとキャビティのみで構成される素子構造ではほぼ完全吸収が実現される一方、Si基板および酸化膜が存在すると、グラフェンリボンにおける光吸収は数%程度まで落ち込むことを確認した。実際のセンサ素子の作製において、基板が存在しない素子構造を作製することは容易ではない。そこで、2022年度にはSi基板がある条件下においてグラフェンで高い光吸収効率を実現する層構造の検討を行った。

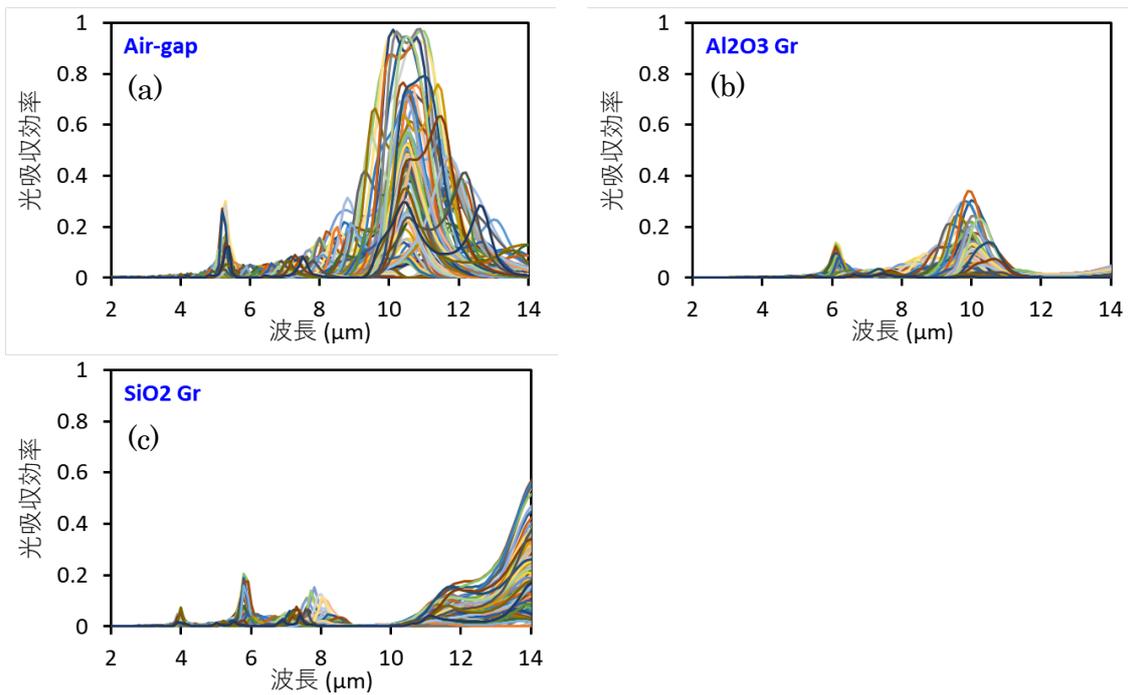
前項で述べたように、Si基板がない条件ではほぼ完全吸収が見込まれる一方でSi基板が存在すると著しく光吸収が落ち込む理由は、インピーダンス整合条件が満たされなくなるためである。伝送線路理論によれば、素子構造内に適当な層を追加することや、

厚さを変更することなどによってインピーダンスを変調することができる。そこで、素子構造作製上、比較的容易であるゲート絶縁膜層の厚さを変更することによるグラフェンリボンの光吸収増強を検討した。



図⑧-B63 検討した素子構造の概略図

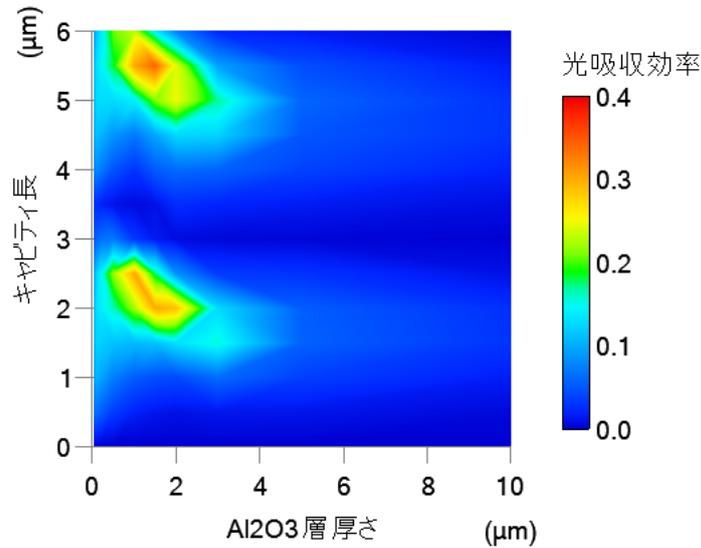
図⑧-B63 に検討した素子構造の概略を示す。Si 基板側から光が入射するものとし、絶縁膜層厚さおよびキャビティ長（キャビティ媒質層厚さ）をパラメータとして、グラフェンリボン部分における光吸収効率を数値計算により求めた。計算に当たって、光入射側の Si 表面（大気-Si 界面）における反射は考慮しなかった。これは適切な AR 処理によりこの界面の反射を抑制することが可能なためである。グラフェンリボン幅およびリボン間隔は 150 nm とし、グラフェンリボンのフェルミ準位は 0.5 eV、キャビティ媒質の屈折率を 1.5 と仮定した。パラメータとして、絶縁膜厚さは 20 nm から 10 μm 、キャビティ長は 0 から 6 μm の範囲の値を設定して、絶縁膜層の材料を (a) 真空、(b) Al_2O_3 、(c) SiO_2 としたときのグラフェンリボン部の光吸収効率を計算した結果を図⑧-B64 に示す。図中には多数のスペクトルが重ねて描かれており、その包絡線は厚さパラメータの設定により実現可能な光吸収効率を示している。



図⑧-B64 数値計算により見積もられたグラフェンリボンの光吸収効率
絶縁膜層材料が(a)真空（空隙）、(b)Al₂O₃、(c)SiO₂の場合

計算結果によると、現実的には作製困難な構造であるが、絶縁層を真空（空隙）とした際には 10 μm 近傍でほぼ完全な光吸収が実現可能であることがわかる。また、作製可能な構造では、Al₂O₃ 絶縁層を使用する場合には 10 μm 近傍で 30%を超える光吸収を実現する条件があることがわかる。一方で SiO₂ 絶縁層を使用した場合には 9 から 10 μm では光吸収はほぼ見られない。これはこの波長近傍で SiO₂ の光吸収があり、SiO₂ で強く光吸収が生じることにより、グラフェンでの光吸収が抑制されているものと考えられる。

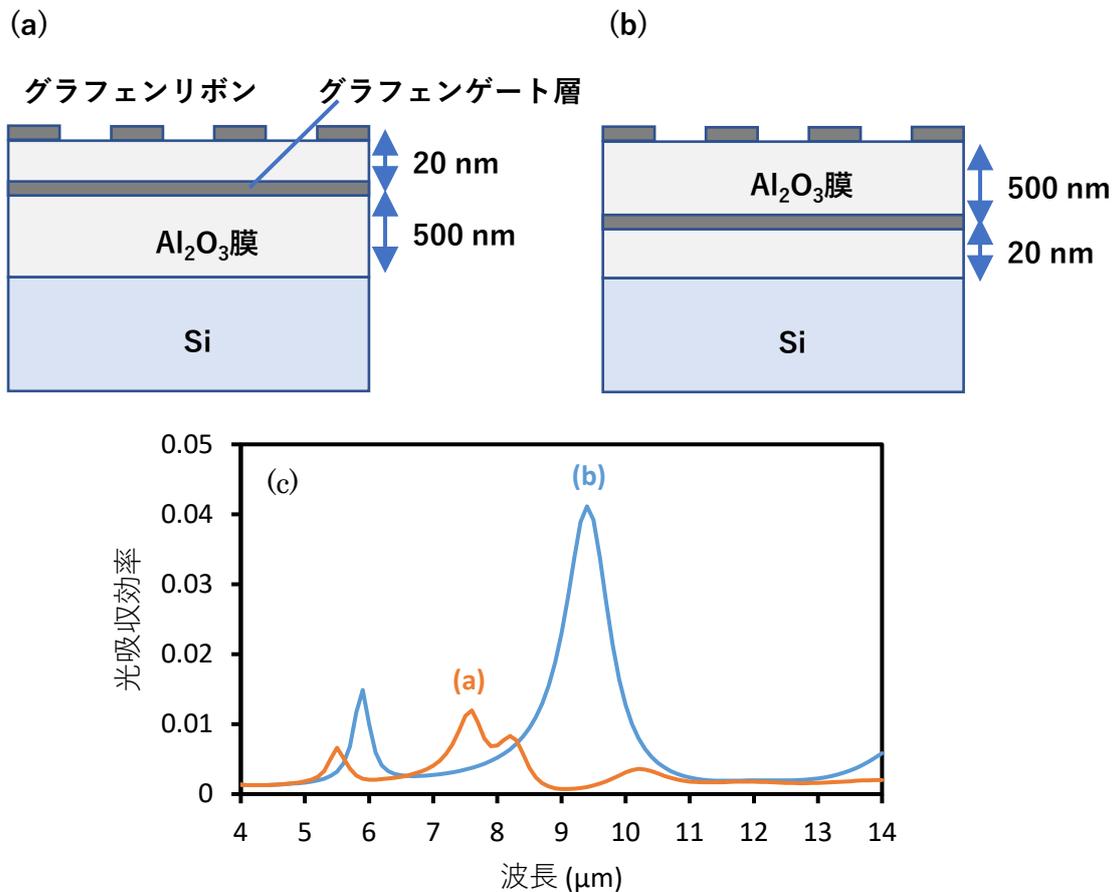
絶縁層を Al₂O₃ とした場合の、厚さパラメータに対するグラフェンの光吸収効率の依存性を図⑧-B65 に示す。光吸収効率の値は、8 μm から 12 μm の波長域における最大値としている。絶縁層厚さがおよそ 1.5 μm、キャビティ長がおよそ 2 μm あるいは 5.5 μm の条件において 30%を超える高い光吸収効率を得られることがわかる。



図⑧-B65 光吸収効率と厚さパラメータの関係

バックゲートを用いたグラフェン素子構造では、多くの場合基板はゲート電極として、絶縁層はゲート絶縁層として扱われる。厚さ $1.5 \mu\text{m}$ もの厚い絶縁層はゲート絶縁層としては厚すぎるため、基板をゲート電極とした場合にはグラフェンのポテンシャルを変調するために必要なゲート電圧は非常に大きくなってしまう。このため、厚い絶縁層とキャビティを組み合わせた構造をセンサ素子に適用するためには、現実的なゲート電圧でグラフェンのポテンシャルを変調するための手段を別途用意する必要がある。我々はそのようなポテンシャル変調手段として、絶縁層中にグラフェン層を追加し、追加グラフェン層をゲート電極とする構造を検討した。

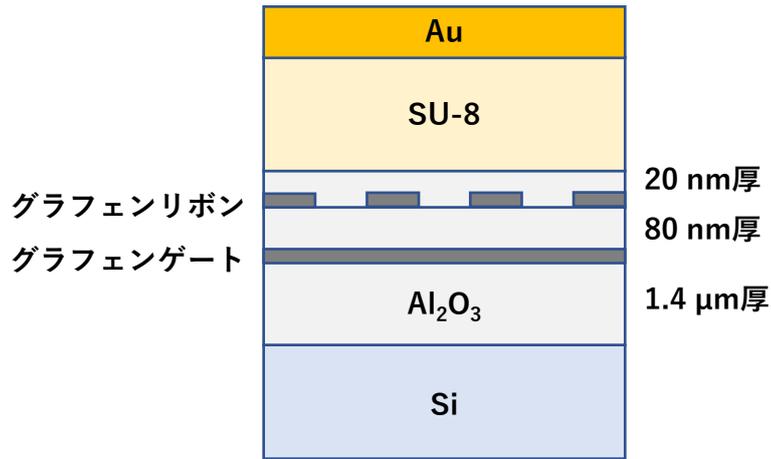
検討したグラフェンゲート構造の概略図を図⑧-B66(a), (b)に示す。グラフェンリボン層から絶縁膜層を隔ててグラフェンゲート層が配置されている。このような構造において、グラフェンゲート層がない場合と同様にプラズモン共鳴が生じるかは確認が必要である。リボン層とゲート層の間隔が狭い場合、リボン層とゲート層の両方にプラズモン共鳴を生じ、2層のプラズモンが結合した状況が生じうる。このような場合、プラズモンの分散関係が変化し、共鳴波長が変化するほか、本来の光吸収層であるリボン層とは別に、ゲート層においてもプラズモン共鳴による光吸収が生じる。図⑧-B66(c)にリボン層とゲート層間の距離による光吸収特性の比較を示す。リボン-ゲート間距離が 20 nm の場合には、光吸収ピークが $8 \mu\text{m}$ 近傍と $10 \mu\text{m}$ 近傍に分裂しており、プラズモンの結合が生じていることがわかる。



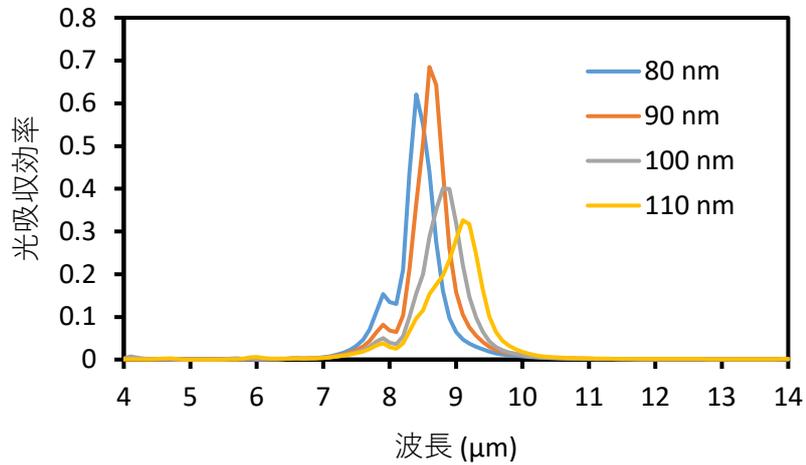
図⑧-B66 リボン-ゲート間距離と光吸収特性

プラズモンの結合を強く生じず、また現実的な範囲でゲート電圧によるポテンシャル変調も実現可能な設定として、リボン-ゲート間距離を 80 nm と設定して、キャビティ媒質として SU-8 を採用した。さらにリボンと SU-8 間に Al_2O_3 層を 20 nm 追加した構造 (図⑧-B67) について、数値計算により見積もられる光吸収特性を図⑧-B68 に示す。ここで、SU-8 層厚さは 1.6 μm 、グラフェンのフェルミエネルギー E_F を 0.4 eV とし、幅 80 nm ~ 110 nm のリボンが周期 200 nm で配列されているものとした。リボン幅 90 nm の条件ではグラフェンリボンにおける光吸収は 70% に到達しており、光の大部分の吸収が実現できている。

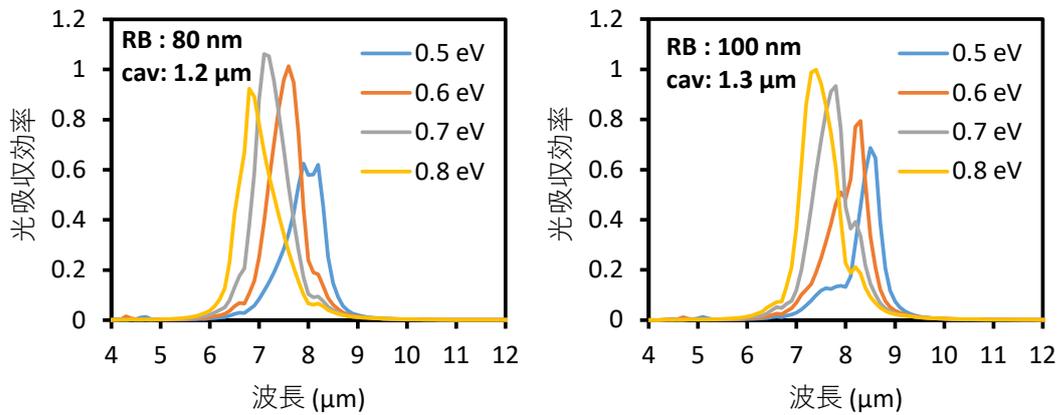
また、図⑧-B69 に示すように、グラフェンへのドーピングがより大きい条件 (フェルミエネルギー E_F が大きい条件) では、ほぼ光の完全吸収が実現する。以上より、Si 基板が存在する条件下においても、適当な層構造を設定することによってグラフェンリボン層で光の完全吸収を実現可能であることが確認できた。



図⑧-B67 グラフェンゲート層を導入したキャビティ構造の概略図



図⑧-B68 キャビティ長 1.6 μm、 E_F 0.4 eV での光吸収特性

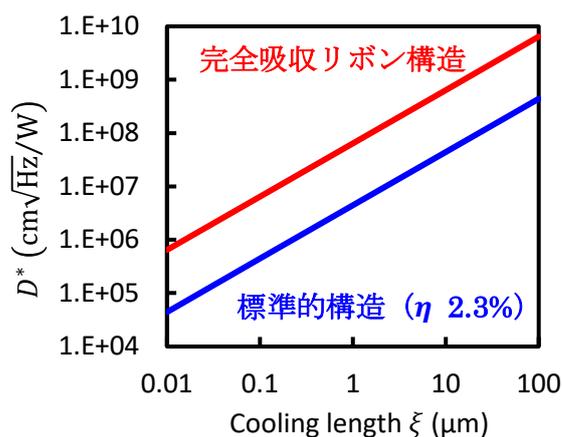


(a) リボン幅 80 nm, キャビティ長 1.2 μm (b) リボン幅 100 nm, キャビティ長 1.3 μm

図⑧-B69 高ドープ条件での光吸収特性

完全吸収するグラフェンリボン構造での理想検出感度について

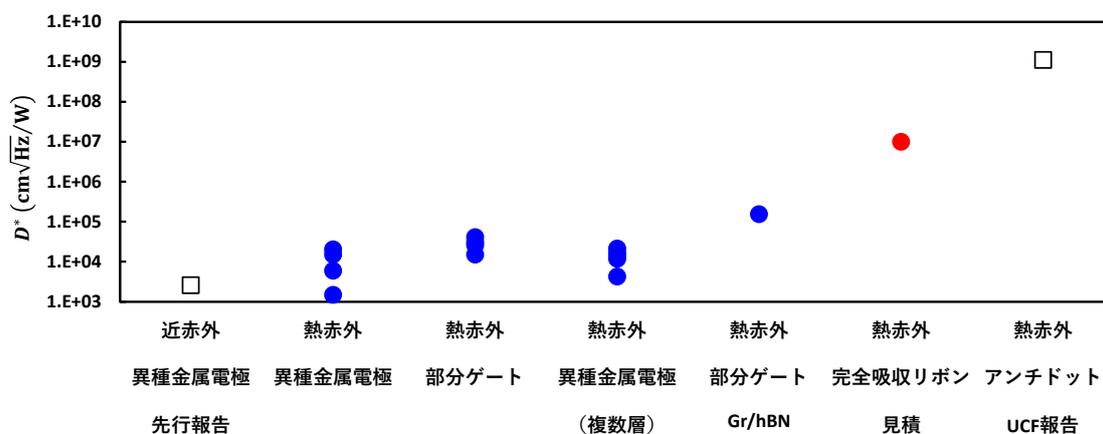
完全吸収するグラフェンリボン構造によるセンサ素子の理想的な検出感度について検討する。光の完全吸収が実現する条件で、光吸収されたエネルギーが理想的グラフェン電子系の温度上昇に変換され、3.8.13 項で検討した以外の散逸を受けない場合、リボン構造センサ素子の検出感度は、3.8.13 項で検討した最適素子長センサの理想検出感度を $\eta = 100\%$ として計算した値よりも小さくなる。これは、3.8.13 項での理想検出感度の算出では、グラフェンのフェルミエネルギーはゼーベック効果を最大化するように設定できるのに対し、リボン構造センサ素子では光の完全吸収の実現のためにフェルミエネルギーを大きく設定する必要があるためである。フェルミエネルギーが大きい領域において、ゼーベック係数はフェルミエネルギーに概ね反比例する。フェルミエネルギーの大きさによるゼーベック係数の低下は、概ね 1/3 程度と見積もることができ、この条件での検出感度は図⑧-B70 のようになる。グラフェンの Cooling length として報告されている $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の値を採用すると、完全吸収するグラフェンリボン構造の理想検出感度は $D^* \sim 10^7 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 程度と見積もられる。本研究において目標とする検出感度である $D^* \sim 10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を実現するためには、Cooling length としては $100 \mu\text{m}$ 程度が必要となる。 $\xi = \sqrt{\kappa_{el}\tau/C_{el}}$ の関係から、この場合の電子温度緩和寿命を計算すると 100 ns のオーダーとなる。グラフェンにおける電子温度緩和寿命は、欠陥を介したフォノン散乱による緩和で ps オーダー [1]、欠陥を介さない音響フォノン散乱による緩和で ns オーダーと見積もられており [2]、センサ素子が無欠陥の理想的なグラフェンで構成しても 100 ns もの緩和寿命は実現しない。実現にはグラフェンの電子-フォノン間相互作用を抑制する特別な工夫が必要になる。



図⑧-B70 完全吸収リボン構造での理想検出感度

今回、完全吸収するグラフェンリボン構造での理想検出感度を検討したが、ここでの議論はアンチドット構造においても同様に成り立つため、完全吸収するグラフェンアン

チドット構造での理想検出感度も $D^* \sim 10^7 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ 程度と見積もられる。一方で、近年 UCF の研究グループが報告しているグラフェンアンチドット構造のセンサ素子の検出感度は $10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を超える水準であり [3]、見積もられた理想検出感度を越えている。必要となる電子温度緩和寿命は 10 ns オーダーと見積もられ、通常のグラフェンでの実現は現実的でない。このような非常に高い検出感度の実現には、何らかの特別なメカニズムが働いている可能性があるが、我々の理論的・実験的検討ではそのようなメカニズムを見つけることはできなかった。



図⑧-B71 検出感度の比較

参考文献

- [1] M. W. Graham, S. Shi, D. C. Ralph, J. Park, and P. L. McEuen, Nature Physics **9**, 103 (2013).
- [2] R. Bistritzer and A. H. MacDonald, Physical Review Letters **102**, 206410 (2009).
- [3] A. Safaei, S. Chandra, M. W. Shabbir, M. N. Leuenberger, and D. Chanda, Nature Communications **10**, 3498 (2019).

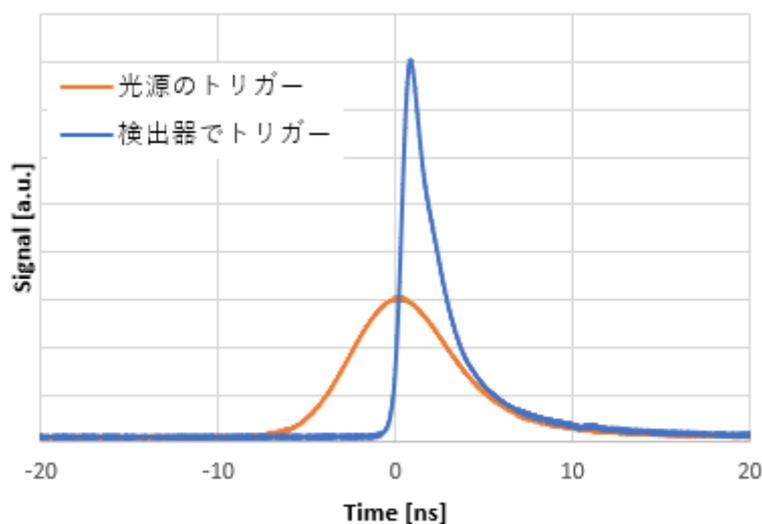
3. 8. 19 高速に評価可能なセンサ特性測定系の試作と素子評価

グラフェン赤外線センサの応答速度を評価するため、パルス幅の短い光パルスを入力としてセンサ応答出力波形を観察した。

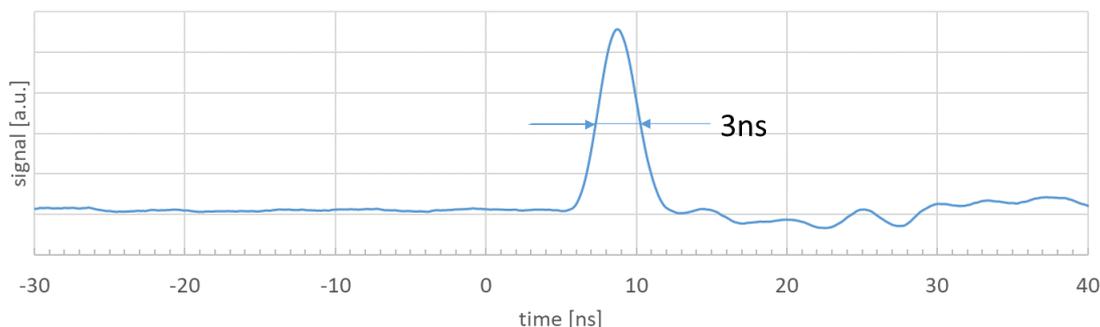
まず初めにパルスレーザ光源の出射パルスのプロファイルを評価した。パルス光を評

価対象センサ素子に照射した際の、素子表面からの散乱光をパルス光源評価装置で検出した。図⑧-B72はその測定結果である。FLPN-4450のパルス光出射と同時に出力されるはずの同期信号をトリガー信号として用いてパルス光源評価装置で検出した光パルスによる信号を高速オシロスコープで計測すると図中の赤線（光源のトリガー）で示すブロードな信号となる。一方で、パルス光源評価装置の出力をトリガー信号として高速オシロスコープで計測すると図中の青線（検出器でトリガー）で示すシャープな信号となる。これは短パルス光源 FLPN-4450 の同期信号のジッターが大きいためと想定される。以上より本来の短パルス光源の光パルス幅は 3 ns 程度であることが本計測より確認できた。また、この後の試作センサ素子の応答速度評価では測定対象のセンサ表面からの入射光パルスの散乱光をパルス光源評価装置で検出し、その信号を高速オシロスコープのトリガー信号とすることで、短パルス光源 FLPN-4450 の同期信号のジッターの影響を受けない様、対策を行った。

アンチドット構造をもつ試作センサ素子（アンチドット穴径 200 nm，穴中心間距離 300 nm）の応答速度測定結果を図⑧-B73 に示す。短パルス光源のパルス幅と同程度の FWHM:3 ns の光応答が観測されており、試作センサ素子の応答時定数が 3 ns 以下であることが確認できた。



図⑧-B72 短パルス光源のプロファイル



図⑧-B73 試作センサ素子の応答速度評価結果

3. 8. 20 まとめ

本研究では、センサ素子を作製するプロセス開発を実施し、実際にセンサ素子を試作してセンサ特性の評価を行った。異種電極金属を用いた素子構造のほか、部分ゲートを用いてグラフェンのポテンシャルを面内で変調する素子構造についても試作・評価した。グラフェンでの電子の散乱が抑制される **hBN** を絶縁層として用いたセンサ素子进行评估し、その検出感度が先行研究の報告値より大幅に高い一方で実用水準には及ばないことを確認した。平行して標準的な素子構造を持つセンサの動作特性について解析的な検討を行い、比較的単純な素子構造では目標とする検出感度を達成することが現実的でないことを確認した。

新規に検出感度を向上させるための方策を検討し、プラズモン共鳴の利用やキャビティ、集光構造による感度向上について調べた。現実的に作製可能な素子構造において、赤外線完全吸収が実現できることを示し、その際の理想的な検出感度についても見積りを行った。理想的な検出感度は、標準的な **Cooling length** を仮定すると、 $D^* \sim 10^7 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ と見積もられ、現状で我々が実験的に得ている値よりも2桁程度大きい。**Cooling length** を伸長することで検出感度が向上することが期待されるが、本研究で目標とした $D^* \sim 10^{10} \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を実現するためには、グラフェンの電子-フォノン間相互作用を抑制する特別な工夫が必要であることがわかった。

3. 9 ⑨イメージング・アレイ化技術の開発

3. 9. 1 はじめに

2021年度において各要素後術の検討開発を行い、2022年度に1次元アレイ方式を用いた小規模アレイの試作を通じた基礎検証を実施した。

グラフェンセンサ素子からの出力を読み取る信号処理技術に関しては、冷却型赤外線イメージセンサの信号読出し技術の知見を適用し、グラフェンセンサ素子用に複数種類の画素部基本回路の設計と試作を実施し、最も感度の高いオートゼロ回路を採用した。

グラフェンを用いた赤外線センサ特有の問題として、グラフェンのフェルミレベル制御のための高電圧のバイアス電圧がセンサの故障に伴って駆動回路に印加された際に、アレイの他の故障していないセンサが正常に利用できることを考慮した選択スイッチ回路を設計し採用した。これらを組み合わせたアレイセンサ駆動回路は最小入力感度が設計値で2 μ Vppとなっており、市販されている単体のアンプデバイスと比較しても遜色ないものとなった。

実装方法に関しては、フリップチップ接続方式とワイヤボンディング接続方式の比較検討を行い、今回試作する一次元センサに適したワイヤボンディング接続方式を採用した。

50 μ mピッチで200画素が一次元に配列されたグラフェンセンサアレイを作製し、先のアレイセンサ駆動回路とハイブリッド化を行い小規模アレイの基礎検証を行っている。

3. 9. 2 小規模アレイ試作のための要素技術の選定

アレイセンサ用駆動回路を試作するためのシリコンファウンドリの選定を実施した。2019年度時点での単体のグラフェンセンサの電気特性を考慮して、グラフェンのフェルミレベル制御のために ± 10 V程度の電圧を扱える複数のテクノロジーについて、PDKベースの比較・検討を行い出来るだけ低雑音のテクノロジーを選定した。

3. 9. 3 アレイ内の配線接続を行う方法の検討

イメージング・アレイの受光部の配線に関しては、単体のグラフェンセンサを複数ならべてアレイ構成とするが、すべての素子からそれぞれ配線を引き出すと配線の量が膨大となるため、一部の配線をバス構造とする。この際、同一バスに繋がるアレイの一部の故障が他の画素に影響を与えないようなアレイ内の配線接続の方法を検討した。

3. 9. 4 画素部基本回路の検討

グラフェンセンサ素子からの出力を読み取る信号処理技術に関しては、冷却型赤外線イメージセンサの信号読出し技術の知見を適用し、グラフェンセンサ素子用に複数種類の画素部基本回路の設計を行い、試作を開始した。2021年度の段階ではグラフェンセンサ素子の構造や駆動方式は現在開発中であり、一次元アレイ方式を用いた小規模アレイの試作で採用するセンサ素子の特性や駆動方式が流動的であるため、複数の可能性に対応するために次の3種類の画素部基本回路の設計を行った。

1. CDS 回路

センサ素子の電流駆動を想定し、暗電流をキャンセルする回路

2. 初段 LPF 回路

センサ素子の雑音帯域が広いことを考慮した回路

3. オートゼロ回路

極力入力換算雑音が低くなるように考慮した回路

上記3回路を設計するにあたっては、使用する回路構成要素を共通基本セルとして極力共通化し、効率化を行った。

3. 9. 4. 1 CDS 回路

グラフェンセンサ素子の電流駆動を想定して、暗電流をキャンセルする CDS (Correlated Double Sampling) 回路の設計を行った。最小入力感度は $6\mu\text{Vpp}$ が見込まれる。

3. 9. 4. 2 初段 LPF 回路

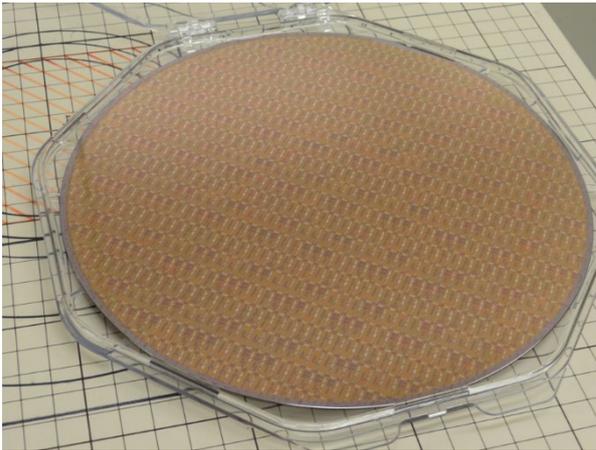
グラフェンセンサ素子の雑音帯域が広いことを考慮して、初段に Sallen-Key 型回路による3次の LPF (ローパスフィルタ) を配置した駆動回路の設計を行った。最小入力感度は $27.8\mu\text{Vpp}$ が見込まれる。

3. 9. 4. 3 オートゼロ回路

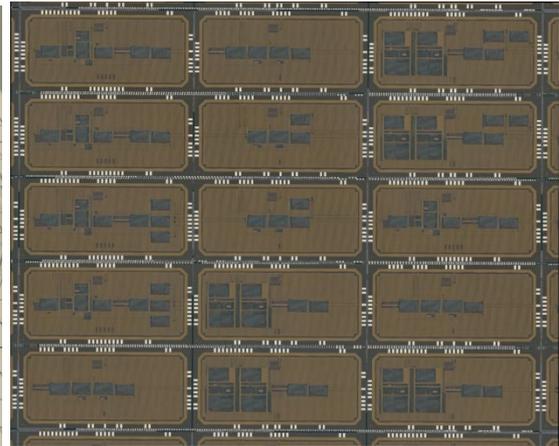
開発を進めているグラフェンセンサ素子を光起電力型で駆動した場合、2020年時点でその起電力が比較的小さいことがわかってきたため、より微小な起電力差を高 S/N で検出できるオートゼロアンプによる駆動回路の設計を行った。最小入力感度は $1.6\mu\text{Vpp}$ が見込まれる。

3. 9. 4. 4 画素部基本回路の試作

前節までの検討結果を受けて、CDS 回路、初段 LPF 回路、オートゼロ回路の 3 種類の画素部基本回路の試作を実施した。試作したウエハー外観を図⑨-1 に、チップ類外観を図⑨-2 に示す。ウエハーをチップごとにダイシング後、LCC68pin のセラミックパッケージに実装し、所定の電源電圧やバイアス電流などを与えて駆動し、各回路がシグナルゼネレータからの信号が設計通りの増幅率で出力されることを確認した。



図⑨-1 試作したウエハー外観



図⑨-2 試作したチップ類外観

3. 9. 5 多画素入力切替回路の検討

アレイ化したセンサの一部がショートモードで故障して、グラフェンのフェルミレベル制御に用いる高電圧が駆動回路に印加されても故障している画素以外が影響を受けない選択回路設計を行った。

3. 9. 6 アレイセンサと駆動回路の接続方法の検討

イメージング・アレイと駆動回路の LSI をハイブリッド化する方法として、フリップチップ接続技術とワイヤボンディングの比較検討を行い、ワイヤボンディングによるハイブリッド化を採用した。

3. 9. 7 アレイセンサの試作評価

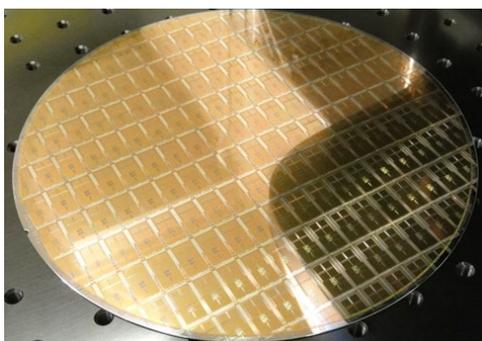
センサ素子を実装した基板とアレイセンサを駆動するための集積回路を別々に製作し、ワイヤボンディングによりハイブリッド化を行った。

3. 9. 7. 1 アレイセンサ用駆動回路の設計

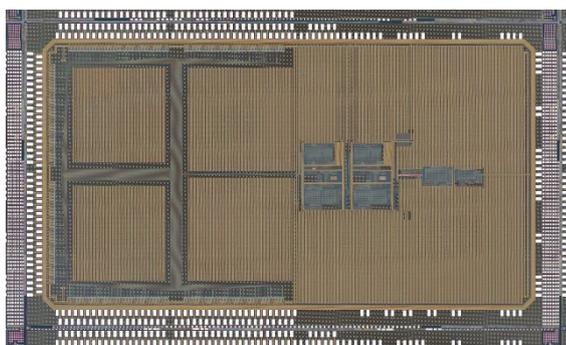
グラフェンセンサ素子を光起電力型として駆動することとなるため、3. 9. 4の画素部基本回路の検討結果で最も S/N の良かったオートゼロ回路を画素部基本回路に採用した。アレイ化されたセンサ出力の選択には3. 9. 5の多画素入力切替回路の検討結果を採用した。最小入力感度は $2 \mu\text{V}_{\text{pp}}$ が見込まれる。高電圧対応した多画素入力回路を組み込んでも、画素部基本回路単独の最小入力感度 $1.6 \mu\text{V}_{\text{pp}}$ から大きく劣化しておらず、グラフェンセンサの制御に高電圧を用いることが画像センサの限界を大きく制限するわけではないことが分かった。

3. 9. 7. 2 アレイセンサ用駆動回路の試作

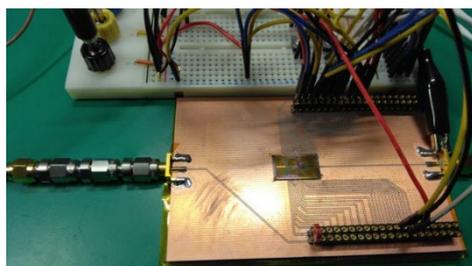
3. 9. 7. 1の設計にも基づいて試作したウエハの外觀を図⑨-3に、チップ外



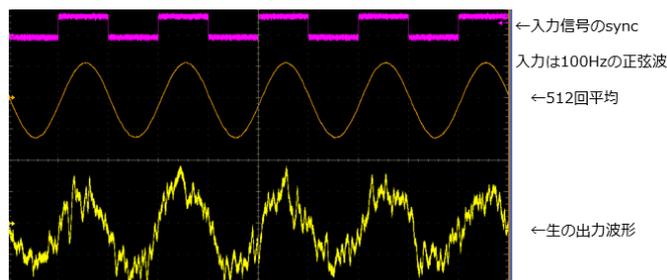
図⑨-3 試作したウエハの外觀



図⑨-4 試作したチップの外觀



図⑨-5 動作試験時の様子

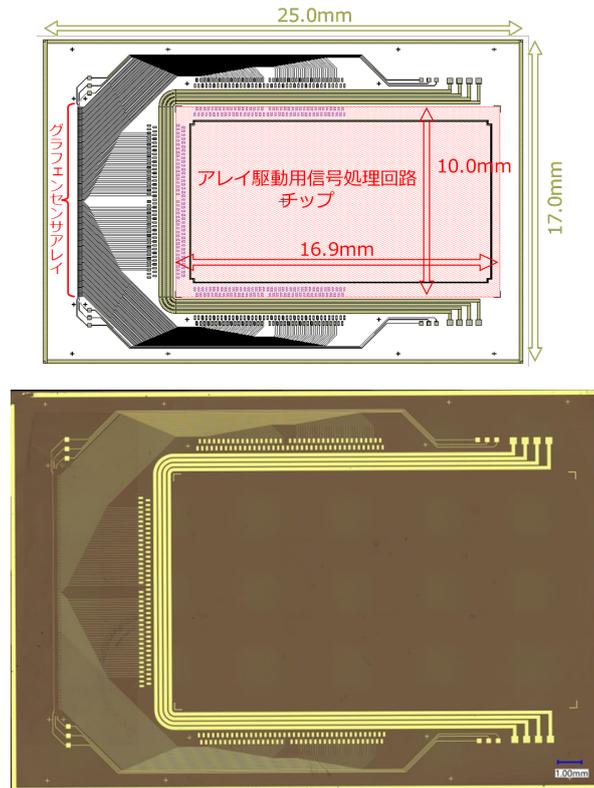


図⑨-6 動作試験時の波形例

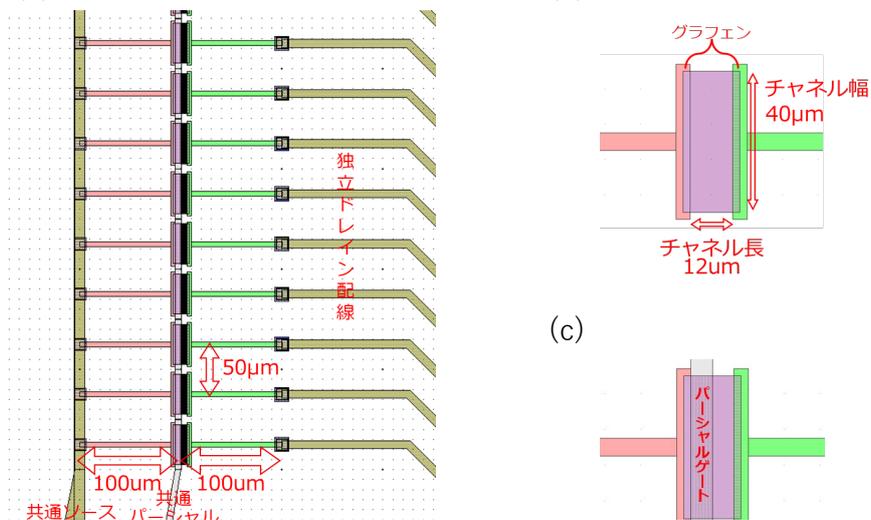
観を図⑨-4に示す。ウエハをチップごとにダイシング後、試験用に基板上に実装し、所定の電源電圧やバイアス電流などを与えて駆動し、入力チャンネルの切り替えとシグナルゼネレータからの信号が設計通りの増幅率で出力されることを確認した。試験時の様子を図⑨-5に、その際の波形の一例を図⑨-6に示す。

3. 9. 7. 3 センサアレイの設計

図⑨-7 にグラフェンセンサアレイの外観図を示す。基板中央部にアレイ駆動用信号処理回路チップを搭載できる設計になっている。信号処理回路チップを取り囲むように



図⑨-7 センサアレイのデザイン（上）と実際に作製した実物の外観写真（下）
 (a) (b)

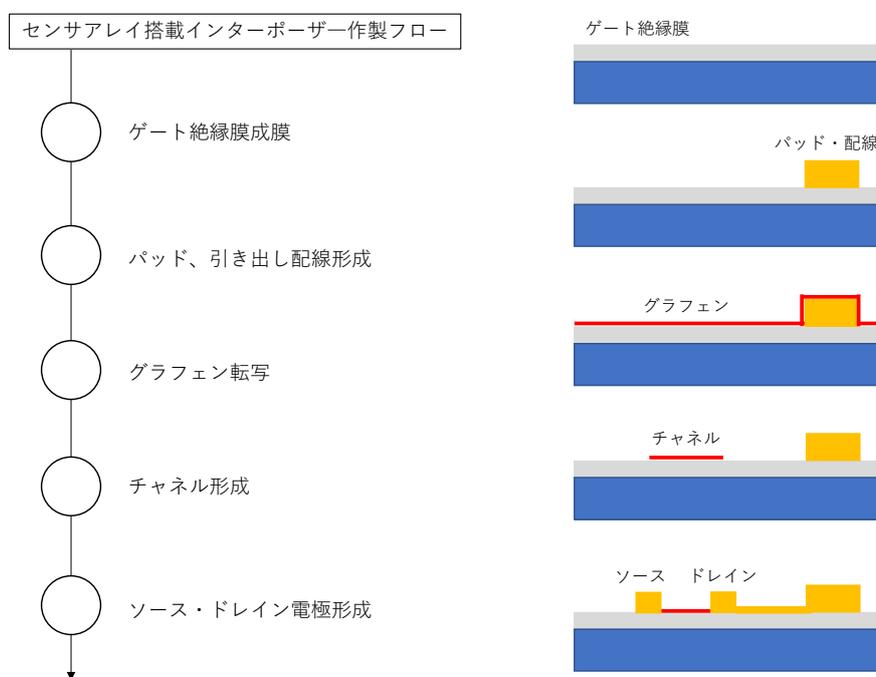


図⑨-8 (a)センサアレイ部、(b)センサ部、および、(c)パーシャルゲートのデザイン

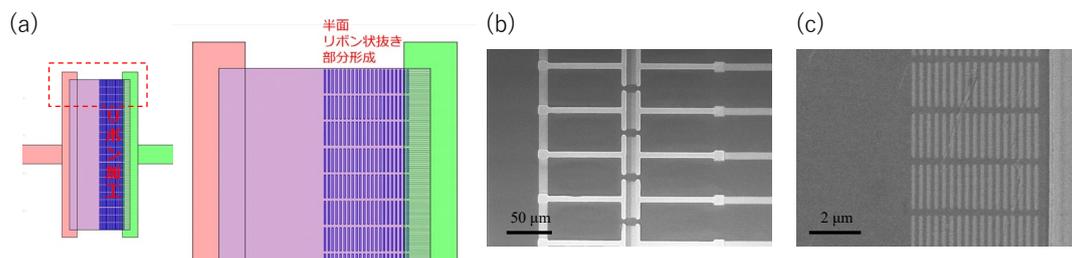
配置されている配線（線幅 150 μm ）は電源供給に用いる。グラフェンセンサアレイは左端に縦一列に 50 μm 間隔で配置しており、素子数は 200 個である。図⑨-8 に示すように、ソース電極は全て共通配線で繋がっており、それぞれの素子のドレイン電極から独立に引き出し配線が個々のパッドへと伸びており、アレイ駆動用信号処理回路チップに個別に接続する。センサ素子のサイズは全て共通であり、グラフェンのチャンネル幅は 40 μm 、チャンネル長は 12 μm である（図⑨-8(b)）。また、本素子はグラフェンチャンネルの片側半分の領域のみにゲート電界を印加できるようにパーシャルゲートを作製できる仕様になっている（図⑨-8(c)）。

3. 9. 7. 4 センサアレイ作製プロセス

図⑨-9 にセンサアレイの作製プロセスフローの模式図を示す。Si 基板上に ALD によりアルミナ薄膜（20 nm）を堆積し、これをゲート絶縁膜とした。パッドと引き出し配線はフォトリソグラフィによりパターンニングを行い、蒸着・リフトオフにより作製した。この上に PMMA 法によりグラフェンを転写した。グラフェンには銅箔上に CVD で合成した単層膜を用いた。グラフェンを転写後、リソグラフィによりチャンネル形状にパターンニングし、酸素プラズマ処理により加工した。最後にグラフェンチャンネルの両端に Ti/Au の蒸着・リフトオフプロセスによりソース・ドレイン電極を形成して、センサア



図⑨-9 センサアレイの作製プロセスフロー

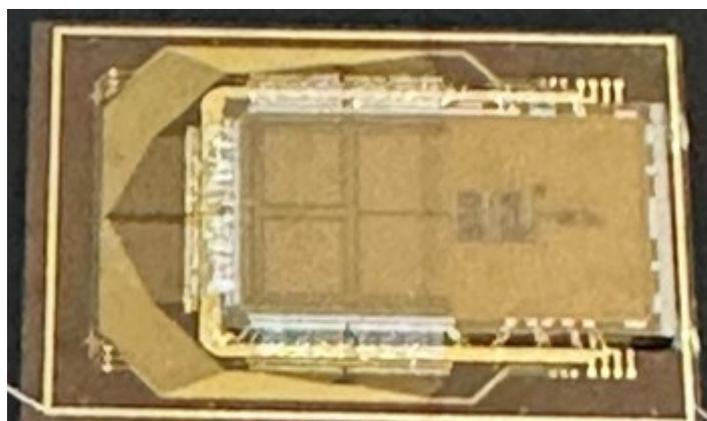


図⑨-10 (a)リボンパターンのデザイン、(b)センサアレイ、および、(c) リボンパターン加工後のチャンネルの SEM 像。

レイ搭載インターポーザを完成させた。今回、グラフェンセンサの赤外線吸収率を改善する手段として、グラフェンチャンネル部でプラズモン共鳴を起こすためリボンパターン加工を行った。事前のプラズモン共鳴条件の解析結果を基に、リボンの幅は 150 nm とし、リボン間スペース幅はリボン幅と同じとした。電子線リソグラフィーによりレジストのパターニングを行い、酸素プラズマアッシングによりリボン形状に加工した。図⑨-10 にリボンパターンのデザインと実際に加工した後の素子の SEM 像をそれぞれ示す。チャンネルの片側だけにリボンパターンを形成した。これは、光の吸収率に差を設けることで SD 電極間に電位差を形成させるためである。SEM 観察により設計値に応じた幅のリボン構造が形成できていることを確認した。

3. 9. 7. 5 アレイセンサの実装

3. 9. 7. 2 で試作したアレイセンサ用駆動回路と 3. 9. 7. 3 で製作したセンサアレイをワイヤボンディングにてハイブリッド化した。その外観を図⑨-11 示す。ワイヤボンディングを用いても 50 μm ピッチの 200 画素の 1 次元センサのアレイを駆動回路と問題なくハイブリッド化できることが確認できた。



図⑨-11 ハイブリッド化したセンサアレイ外観

3. 9. 7. 6 アレイセンサの評価

3. 9. 7. 5 で実装したアレイセンサの評価を実施中である。アレイセンサ駆動回路の設計上の最小入力感度は $2 \mu\text{Vpp}$ であるが、アレイ化したグラフェン赤外線センサの構造から推定される出力電圧は感度評価に利用している赤外線レーザー光源の光量を考慮してもこの電圧には達しておらず、残念ながらいまのところ優位な画像データは取得できていない。

グラフェン赤外線センサの出力は電圧信号として出力される。このため一般的な可視や赤外線の画像センサで用いられるような電荷を蓄積する形の S/N の良い画素部駆動回路が利用できず、比較的雑音に弱い電圧増幅回路を使わざるをえなかった。今回試作したアレイセンサ用駆動回路はこのような電圧増幅回路の中では比較的 S/N の良いオートゼロ回路を用いたが、それでも不十分である様子である。室温で放射される赤外線に応答する画像センサを構築するにはセンサの出力電圧をより向上する必要があることが分かった。

3. 9. 8 まとめ

2021 年度において各要素後術の検討開発を行い、2022 年度に 1 次元アレイ方式を用いた小規模アレイの試作を通じた基礎検証を実施した。

グラフェンセンサ素子からの出力を読み取る信号処理技術に関しては、冷却型赤外線イメージセンサの信号読出し技術の知見を適用し、グラフェンセンサ素子用に複数種類の画素部基本回路の設計と試作を実施し、最も感度の高いオートゼロ回路を採用した。

グラフェンを用いた赤外線センサ特有の問題として、グラフェンのフェルミレベル制御のための高電圧のバイアス電圧がセンサの故障に伴って駆動回路に印加された際に、アレイの他の故障していないセンサが正常に利用できることを考慮した選択スイッチ回路を設計し採用した。これらを組み合わせたアレイセンサ駆動回路は最小入力感度が設計値で $2 \mu\text{Vpp}$ となっており、高電圧対応した多画素入力回路を組み込んでも、画素部基本回路単独の最小入力感度 $1.6 \mu\text{Vpp}$ から大きく劣化しておらず、グラフェンセンサの制御に高電圧を用いることが画像センサの限界を大きく制限するわけではないことが分かった。

実装方法に関しては、フリップチップ接続方式とワイヤボンディング接続方式の比較検討を行い、今回試作する一次元センサに適したワイヤボンディング接続方式を採用した。

$50 \mu\text{m}$ ピッチで 200 画素が一次元に配列されたグラフェンセンサアレイを作製し、先のアレイセンサ駆動回路とハイブリッド化を行い小規模アレイの動作検証を行っている。センサアレイの試作を通して、一次元センサアレイの製造と駆動回路へのハイブ

リッド化は問題なく実施できることが確認できた。ただし、残念ながらセンサの出力電圧が不足し、今のところ有意な画像情報などは取得できていない。

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

ランダム積層多層グラフェンのグレインサイズ評価という目標に対して、表面のグラフェン層のみを引き剥がして分析するという新たなアプローチを考案し、最上層の単層グラフェンを分離することに成功した[1]。この技術により、多層グラフェン中の各層を個別に分析できるだけでなく、繰り返しグラフェンを剥離することで1枚の多層膜から単層グラフェンデバイスを量産できる可能性があり、新規のデバイス作製プロセスへの展開も期待できる。

グラフェンは原子一個分の厚さであるため転写作業は細心の注意を要し、そのため従来は主に手作業で行われてきた。この手作業による転写工程がグラフェンの工業利用を確立する際の大きなボトルネックの一つとなっているため、本研究では化学気相蒸着法(CVD)で合成した大面積グラフェンを、熱剥離シートを利用して自動で転写する手法を開発し、工業化への道を開拓した。本研究ではPETなどの柔らかい基材だけでなくシリコンやガラスなどの硬いターゲット基材へも自動でグラフェンを転写することに成功した[2]。またこの技術を発展し、自動積層による100層の多層グラフェンの形成に成功した[3]。本研究ではプロジェクト期間中に本技術をさらに発展させ、酸化シリコン/シリコン基板に自動転写したグラフェンをチャンネル材料として用いた電界効果トランジスタ(FET)の作製技術開発を行い、動作させることに成功した。グラフェンFETはその高い移動度のため各種センサなどへの応用が期待されているが、大量生産のためには自動転写したグラフェンでFET動作させることが求められる。グラフェンFETはこれまで手作業で転写したグラフェンを用いて作製されてきたが、確実に動作させるには高品質な転写が不可欠で、自動転写グラフェンFETを動作させることは最も困難な技術の一つと考えられてきた。本研究では直径100 mmの酸化シリコン/シリコン基板に自動転写して積層したグラフェンをフォトリソグラフィーで加工し、金で電極を形成してFETを作製した。作製したデバイス(Van der Pauw形状)の特性評価(シート抵抗[R_s])のゲート電圧[V_g]依存性)を行い、グラフェンFETの特徴であるディラック点(電荷中性に伴うシート抵抗の最大点)を確認し、自動転写グラフェンでFET動作させることに成功した。移動度はホールが $162\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、電子が $299\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、世界初の成果である[4]。

また本研究では繰り返し転写による多層グラフェン作製技術の開発を行った。酸化ケイ素基板へ繰り返し転写によって多層グラフェンを形成し、そのドーピング特性の変化を観察したところ、第1層のグラフェンは酸化ケイ素基板の表面電荷を遮蔽し、第2層以降のグラフェンはほとんど影響を受けず、ドーピングが著しく減少することが明らかとなった。さらに転写と積層を繰り返すことにより、多層グラフェンは理想的な乱層積層構造グラファイトに近づくことを見出した。この成果はこれまで問題となってきたグラフェンFETを作製する際の基板表面電荷の影響を抑制し、高性能なグラフェンデバイスを作製するための重要な要素技術となる[5]。

TMDC合成の研究を進める中で、当初想定していなかったOSS (Oxide-Scale Sublimation) 法の着想に至り、その原理実証に成功した[6, 7]。また、アルカリ・アルミノ・シリケートガラスを用いる触媒成膜法を開発したほか、雰囲気中への微量 O_2 の添加が触媒を活性化し、TMDCの単結晶ドメインを増大化させる新たな現象を見出し、リモート触媒法の開発にも繋げた。

関連論文

- [1] Graphene delamination from chemical vapor deposited turbostratic multilayer graphene for TEM analysis, K. Hayashi, N. Fushimi, M. Kataoka, D. Kondo and S. Sato, *Nanotechnology* **34** (2023) 055701
- [2] 「グラフェンの電子デバイス利用に向け転写の自動化に大きく前進」、プレス発表および(株)エアメンブレンのホームページ掲載、2021年3月22日
- [3] 「二次元から三次元へ、原子膜の自動積層への挑戦」、プレス発表および(株)エアメンブレンのホームページ掲載、2022年7月28日
- [4] 「自動転写グラフェンでFETを実現」、プレス発表および(株)エアメンブレンのホームページ掲載、2023年5月26日
- [5] Fabrication of multi-layer graphene by repeated transfer, K. Kawata, S. Kawaki, T. Nakamura, Y. Koga, M. Hasegawa, *AIP Advances* **12** (2022) 095110-1-6.
- [6] Oxide Scale Sublimation Chemical Vapor Deposition for Controllable Growth of Monolayer MoS_2 Crystals, X. Yang, S. Li, N. Ikeda, and Y. Sakuma, *Small Methods*. **6**, 2101107 (2022).
- [7] Highly Efficient Deposition of Centimeter - Scale MoS_2 Monolayer Film on Dragontrail Glass with Large Single - Crystalline Domains, X. Yang, S. Li, and Y. Sakuma, *Small Methods*. **6**, 2201079 (2022).

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究では高品質な多層グラフェンの大面積(A4サイズ)かつ短時間(数分)合成技術を開発した。この多層グラフェンは高出力の赤外センサー材料としての利用の他、各種デバイスの放熱・排熱を担う熱マネジメント材料としての利用が期待されており、プロジェクト終了に合わせ営業活動を開始している。特に従来のTIM材料の耐熱温度の関係で適用できなかった高温動作のパワーデバイスや、自動車用バッテリーの冷却、など様々な用途への適用を目指している。

さらに本研究で開発した自動転写技術は、上記のグラフェンデバイス作製の自動化に貢献するだけでなく、人工的なグラファイト(黒鉛)の新たな製造方法として注目されている。これを利用することにより、従来では不可能であった低抵抗グラフェンや、インターカレーションではできなかった層間化合物を積層法で作製することができ、工業的な利用は多岐にわたり、また

学術的にも新たな興味深い手法となる。

本研究で開発した大面積のグラフェンFETの作製技術を用いて、株式会社エアメンブレンでは各種センサー用途のグラフェンFET発売を6月上旬に行う予定である。現在グラフェンFETを市販する企業はヨーロッパの1社のみ(エアメンブレン調査による)であり、世界的にも価値のある製品販売となり、すでに問い合わせを受けている。

TMDC薄膜は、エレクトロニクスやフォトニクス、スピントロクス等の分野での応用が期待されているが、大面積かつ高品質の成膜技術がボトルネックとなっている。本研究で開発したTMDCの成膜技術は、将来の工業展開への基本要件を備えているため、本研究テーマを担当した国立研究開発法人 物質・材料研究機構ではトランジスタ応用を見据えた産業界との共同開発の検討が始まりつつある。

グラフェンの光熱電効果に基づく赤外線センサの高感度化において、重要な課題は大きく3つある。1つは低い光吸収効率である。グラフェンは単原子層材料であり、その光吸収効率は数%のオーダーである。本研究でも取り組んだように、適切な構造を採用することにより光吸収効率を向上させることができる。2つめの課題は熱電変換効率である。グラフェンのゼーベック係数は数十 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度であり、これは熱電変換素子の材料としては大きくない値である。センサ素子内で十分に大きな温度差を形成できなければ、大きなセンサ出力を得ることはできない。3つめの課題はグラフェンの電子系と格子系との断熱である。光吸収によりグラフェンの電子系の温度が上昇した後、そのエネルギーは格子系に散逸していく。格子系へのエネルギーの散逸が、光吸収時のグラフェン電子系の温度上昇を制限するため、センサ感度を低下させる。電子系から格子系へのエネルギーの流れはグラフェンの欠陥状態を介して急速に生じると考えられ、このことがグラフェンの光熱電効果による赤外線センサが低感度に留まる主因であると考えられる。このため、グラフェンを高感度化するためには、上記のような課題を1つ1つ解決する必要があり、本研究では1つ目の点において一定の成果を得た。2つめ、3つめの課題を何らかの方法で克服することが、グラフェン赤外線センサ高感度化を実現することにつながると考えられる。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

プロジェクト全期間を通じて、41件の国際会議を含む学会発表と13件の著名な論文誌への発表を行い、得られた研究成果を積極的に発表することで、プロジェクト成果の学術的なアピールを継続的に実施した。今後も、プロジェクト成果として学会および論文誌の発表を継続する予定である。また、3件のプレスリリースを行うことで、産業界に向けても幅広く成果の発信を行ってきた。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

コロナ禍の影響はやはり大きく、当初行っていた対面の打ち合わせができない時期が続いた。しかし、オンライン打ち合わせを積極活用することで、毎月の打ち合わせを休むことなく続けることができた。また、出勤者数に制限がある中、メンバーごとに出社しての実験と自宅でのデータまとめなどを適切に組み合わせ、制約の中で研究の遅延を最小限にするように努めた。

5. 2 経費の効率的執行

該当無し。

6. まとめ、今後の予定

本プロジェクトでは、グラフェンを赤外線センサの検出部として採用し、室温で高感度なセンサ実現を目指した研究を行ってきた。

研究期間を通して、要素技術としてのグラフェン合成技術、グラフェン評価技術、デバイス作製技術、積層転写技術、素子評価技術の開発を着実に進めた。その結果、標準的なバックゲート構造を基本とした異種電極金属構造や部分ゲート構造のセンサ素子の試作・評価を行い、先行報告の赤外領域の感度 ($D^* = 10^3 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$) に比較し、2桁程度の高感度化を達成することができた。

その一方で、当初の計画にはなかった新たな方法による高感度化の検討、要素技術開発を進めた。これは、本プロジェクトにおいて実施した詳細な理論検討により、吸収率向上のため多層グラフェンを検出部に採用したとしても、標準的な素子構造の光熱電効果によるセンサでは目標感度 ($D^* > 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$) には及ばないことが明らかとなったからである。新たな施策としては、プラズモン共鳴を利用した光吸収や、キャビティ構造による光吸収増強などについて、理論、実験の両面から研究開発を進めた。リボンやアンチドットなどのグラフェンナノ構造において中赤外線のプラズモン共鳴光吸収を確認したほか、グラフェンナノ構造とキャビティを組み合わせることで入射光の大部分を吸収可能であることを示した。また、このような吸収が実現できれば、 $10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ を超えるような感度が実現可能であることを明らかにした。さらに、 $10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 以上の感度を達成するためには、グラフェンの電子-フォノン間相互作用を抑制する特別な工夫が必要であることを理論的に明らかにした。

TMDC の合成技術についても、ファンデルワールスエピタキシによるヘテロ積層に関する基礎検討を進め、MBE 法による MoSe_2 と WSe_2 の単層膜ヘテロ構造の作製技術の開発から、世界で初めて6層のヘテロ積層構造の形成に成功した。また、オキシクロライド

CVD法では、Type-II型の単一ヘテロ接合部に形成される層間励起子を使った中赤外域の室温高感度光検出器の開発を目的にWS₂/SnS₂系に着目し、WS₂のドメインサイズ増大の手法とSnS₂成膜技術を新たに開発してWS₂/SnS₂ヘテロ構造を実現した。WS₂の単結晶ドメインサイズとしては150 μmを達成し、これは世界最高レベルである。CVD合成したWS₂と結晶剥離により得られたSnS₂を組み合わせた同ヘテロ構造をチャンネルとしたトランジスタを試作し、良好な電気特性が得られたほか、最終目標である赤外線センサ（光学フィルタ）としての評価も進めている。シミュレーションでは、TMDCの吸収端を赤外線領域にシフトさせる構造を探索し、原子欠陥、ドーピングによって可能であることを電子状態、光吸収スペクトルの計算により見出した。特にドーピングについては密度に大きく依存し、MoS₂では吸収端が1.6eVから0.1eVにまで長波長化することが分かった。

さらに、2021年度からグラフェンを利用したイメージング・アレイ（一次元アレイ方式）の開発を目指し各種の要素技術の開発を進め、実際に小規模アレイの試作を行った。

本プロジェクトにおいて設定した①～⑩の実施項目のうち、本年度は①～⑩について推進し、全項目において着実な進捗があった。以下に項目別の内容を簡単にまとめる。

① ランダム積層グラフェン合成技術の開発

本実施項目では、大面積のグラフェンが得られる熱CVD法を用いることで、高品質、かつ、ランダム積層した多層グラフェン合成のための条件探索に当たった。最終的に高品質性（G/D比で50以上）と素子サイズを超えるグレインサイズを有するグラフェンの合成に成功し、当初の開発目標を達成した。また、グレインサイズの評価方法が確立していないランダム積層多層グラフェンに対して、最表面のグラフェン層を引き剥がして分離するという新たなアプローチに基づいた透過電子顕微鏡観察による評価手法の開発を行い、グレインサイズの解析に成功した。

② ランダム積層グラフェン大面積合成技術の開発（再委託先：株式会社エアメンブレ）

本実施項目では、2018年度に大面積多層グラフェンのプラズマCVD合成に適した触媒金属を選定し、2019年度には実際に100層以上の多層グラフェンの合成をデモンストレーションした。2020年度はこれら実績に基づいて、より結晶品質が高く電気特性の良好な多層グラフェンのCVD合成技術を開発した。さらに富士通と協力して光学応答の要となるランダム性や吸収率評価を中心に開発を実施し、多層グラフェン膜の品質向上を試みた。2021年度は積層構造の詳細を検討し、並行して多層グラフェン膜合成技術の大面積化に着手、2022年度は大面積かつ高スループットな合成法を確立し、A4サイズ（297mm×210mm）を1時間以内で合成する手法を開発した。

③ 転写による多層化技術の開発（再委託先：株式会社エアメンブレン）

本実施項目では2018年度はCVDによるhBN合成法を開発し、高結晶性(ラマン分光測定でピーク半値幅 20cm^{-1} 以下)であることを確認した。2019年度はhBN合成の面積化に取り組み、1センチ角以上の合成を実現した。2020年度は、hBNとグラフェンの多層積層技術の開発に取り組み、hBN/グラフェンの5回繰り返し積層構造を実現した。2021年度は、hBN/グラフェンの繰り返し積層構造における光学特性の評価を実施し、赤外センサ材料としてのポテンシャルを検証した。

並行して本実施項目では2018年度にグラフェンの繰り返し転写のための基本技術を開発し、これをもとに2019年度はグラフェンを自動で転写する装置を開発した。2020年度は自動転写装置を用いた繰り返し転写による多層グラフェン積層技術を開発し、10層の積層を実現した。2021年度は、さらに積層数を増加する手法を開発し、100層を実現した。また、転写で作製した多層グラフェンの光学特性(赤外吸収特性)の評価を行った。2022年度は、転写により作製した多層グラフェンを赤外センサ材料として確立するため面積化を行い、最終目標であるA5サイズ(210mm×148mm)をデモンストレーションした。さらに富士通と協力して転写積層グラフェンの基礎的な電気特性の評価を行った。これにより特性の改善策を見出し、2倍程度の移動度向上を達成した。

④ グラフェンへの低抵抗コンタクト形成技術の開発

本実施項目では、2019年までは単層グラフェンを用いた低抵抗コンタクト形成プロセスの最適化を行い、2020年以降にその要素技術を元に多層グラフェンの低抵抗コンタクト形成開発に注力した。

単層グラフェンでは、最適な加工プロセスと電極金属の組合せにより $500\ \Omega\ \mu\text{m}$ 以下のコンタクト抵抗を実現し、さらに株式会社エアメンブレンより提供を受けた4層を積層した多層グラフェンに単層で開発した手法を適用することにより、 $100\ \Omega\ \mu\text{m}$ 以下のコンタクト抵抗を達成した。一方、より厚さがある多層グラフェンにおいては、単層グラフェンと同様の単純な加工プロセスを適用することができないため、多層グラフェンの各層に直接コンタクトが可能なエッジコンタクト実現を目標にテーパー構造形成プロセスの開発を行った。その結果、最終目標($50\ \Omega\ \mu\text{m}$ 以下)を大きく超える $5\ \Omega\ \mu\text{m}$ という低いコンタクト抵抗を実現し、シンプルな端面構造導入により低抵抗コンタクトが実現できることを明らかにした。

加えて、2022年には富士通と物質・材料研究機構の共同で新たに WS_2/HfS_2 の単一ヘテロ接合を用いた赤外線センサの可能性検証を行い、電気特性の結果(キャリア移動度は最大で $\sim 5\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、on/off比は 10^6 以上)から良好なヘテロ接合を形成していることを明らかにした。

⑤ グラフェンの光熱電効果シミュレーション（再委託先：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

本実施項目では、2018年度と2019年度で多層グラフェンの電子構造と赤外吸収特性を解析し、積層構造や電場印可により低エネルギー領域の光応答を変調できることを示した。こうしたグラフェンの光熱電特性をデバイス機能として発現するためには、左右電極金属の相違によるグラフェン内の電子状態の非対称性が重要である。そこで2020年度と2021年度には電極まで含めたデバイス構造を想定して電極/グラフェン接合系の原子構造や電子状態を解析し、グラフェン内に誘起されるポテンシャル変調の金属種、接合方向による相違を見出した。この解析結果を用いて異種電極の組合せによるグラフェン・デバイスの光熱電効果を評価した結果、温度変調領域（数100 nm）に比べポテンシャル変調領域（数 nm）が短いことを示し、光起電力は10 nV程度、比検出能は最大 $10^4 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ 程度と見積もった。加えて2022年度には基板材料の表面フォノンを解析し、グラフェン上の励起プラズモン減衰の観点からh-BNが優れSiO₂表面は再構成0終端化が効果的と予測した。

⑥ TMDC積層構造の物性の理論的解析（再委託先：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

TMDCの積層構造、電子状態及び光吸収について第一原理計算手法を用いて解析した。TMDCは層間がvdW力という弱い力で結合しているため、多様なヘテロ積層構造を構成させる自由度があることが知られている。一方で、本研究を通して、層間相互作用が弱いために電子状態の変化が乏しく、少なくとも光吸収端については単層の性質が保持されるという結果が得られた。MoS₂、WS₂などを用いて吸収端を赤外線領域にシフトさせる構造を探索し、原子欠陥、ドーピングによって可能であることを見出した。特にドーピングについては密度に大きく依存し、MoS₂では吸収端が1.6 eVから0.1 eVにまで長波長化することが分かった。さらに、ツイスト構造ではツイスト角を応じて0.1 eV程度ながらもバンドギャップが変化すること、及びその変化の方向がホモ積層とヘテロ積層では逆になるという結果が得られた。さらに二次元積層膜でよく見られるモアレ模様に関する解析も行った。

⑦ TMDC合成技術、積層合成技術の開発（再委託先：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

MBE法による異種TMDC材料の積層構造に関しては、MBE装置とRHEED、STM、XPS等の分析手法を用いて、ファンデルワールスエピタキシーの技術的・学術的な検討を行った。まず、単結晶基板上でのMoSe₂、MoTe₂等の成長過程を原子レベルで評価し、検討基板面方位や表面構造などの因子がTMDC膜のエピタキシャルの成長過程におよぼす影響を原子レベルで明らかにし、面内配向性に優れたTMDCヘテロ構造の作製に向けた指針を探った。次いで、Type-II型バンド配列を持つMoSe₂とWSe₂のヘテロ積層を対象に、それ

までに得られた成長条件の知見に基づき、多層積層構造を実現した。さらに、格子不整合系 $\text{MoTe}_2/\text{MoSe}_2$ を対象とした積層構造にも取り組み、最大 6 層の積層構造の作製に成功した。一方、CVD 法をベースにした TMDC の成膜技術に関しては、オキシクロライド法による TMDC 材料系の拡張から着手したが、研究を進める中で当初想定していなかった OSS (Oxide-Scale Sublimation) 法のような新技術の着想に至り、原理実証に成功した。また、アルカリ・アルミノ・シリケートガラスを用いる触媒成膜法を開発したほか、雰囲気中への微量 O_2 の添加が触媒を活性化し、TMDC の単結晶ドメインを増大化させる新たな現象を見出し、最終年度のリモート触媒法の開発にも繋げた。リモート触媒法による WS_2 では、 $150\ \mu\text{m}$ にも及ぶ単結晶ドメイン形成に成功した。MOCVD では圧倒的サイズであり、世界最大である。これらの成膜技術を使って高品質な MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 の成膜を実現したほか、 SnS_2 の成膜にも成功し、大きなバンド不連続を持つ Type-II ヘテロ材料系として SnS_2/WS_2 系の成膜を実現した。

⑧ 赤外線センサ素子作製プロセスの開発と特性評価

本実施項目では、単層及び多層グラフェンを利用した赤外線センサの応答特性及び最大感度を理論・実験の両面から明らかにし、高感度センサを実現することを目標とした。そのための赤外線センサの作製プロセス要素技術の開発に取り組み、センサを試作して特性の評価を行った。必要となる主な要素技術は、グラフェン転写技術、コンタクト形成技術（実施項目4）、クリーニング技術やパッシベーション技術等であり、研究期間を通して継続的にプロセス開発を進めた。

赤外線センサの応答評価の際し、標準的なバックゲート構造を基本として、異種電極金属構造や部分ゲート構造のセンサ素子を試作・評価し、先行報告と同等水準の検出感度を確認した。グラフェンに隣接する材料として、hBNを採用したセンサ素子も評価し、その検出感度を確認した。hBN層の採用により、グラフェン中の電子散乱が抑制され、光吸収によるエネルギーが効率的に起電力に変換されると期待されるからである。グラフェン/hBN素子は先行研究の素子よりも検出感度が2桁高く世界最高値が得られたものの、目標水準に及ばないものであった。また、半古典的な理論解析により、標準的構造のグラフェン赤外線センサの検出感度を検討し、現実的な条件では目標水準 ($D^* = 10^{10}\ \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 以上) に到達しないことを確認した。

以上のことから、標準的構造での上限を超えて検出感度を向上させるための施策の検討を行った。新たな施策として、プラズモン共鳴を利用した光吸収や、キャビティ構造による光吸収増強などを検討した。リボンやアンチドットなどのグラフェンナノ構造において中赤外線のプラズモン共鳴光吸収を確認したほか、グラフェンナノ構造とキャビティを組み合わせることで入射光の大部分を吸収可能であることを理論的に示した。また、このような吸収が実現できれば、 $10^7\ \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ を超えるような感度が実現可能であることを明らかにした。この新たな技術を導入したセンサの試作も行っており、報告書執筆時点ではまだ性能評価中であるが、従来例より高い感度を持つ赤外線センサを可能

にする基盤技術の開発ができたと考えている。

また、グラフェンを用いた赤外線センサが高速に応答可能であることを確認するため、試作センサ素子の応答時定数を評価し、最終目標を超える3 ns以下で応答することを確認した。

⑨ イメージング・アレイ化技術の開発

本実施項目では、（実施項目8）で開発を行ったグラフェンセンサ素子作製プロセスによる単体赤外線センサ技術を、富士通が保有する冷却型赤外線イメージセンサ技術と融合することで、アレイ状に配置したイメージング・アレイ化に向けた技術開発を行った。2021年度はアレイ内の配線方法の検討、駆動回路とセンサアレイのハイブリッド化実装方法の検討、グラフェンセンサ素子からの出力を読み取る画素部基本回路の設計・試作などの各要素技術の開発に取り組んだ。2022年度はグラフェンセンサ特有の高電圧に対応した画素入力切替回路と2021年に開発した画素部基本回路を組み込んだアレイセンサ向けの駆動回路の設計・試作を行った。また、（実施項目8）にて開発を行ったグラフェンセンサ素子を50 μ mピッチで200画素配置した一次元センサアレイを試作し、先のアレイセンサ向け駆動回路とハイブリッド化を行い、グラフェンセンサを用いた小規模アレイセンサ試作を実施し、センサアレイの形成とハイブリッド化を問題なく行えることを確認した。

⑩ プロジェクトの総合的推進

全機関合同での進捗報告会を原則毎月開催し、進捗の共有を行うとともに、直面する研究課題に関する議論を定期的に行った。実際、進捗会議は毎月1回実施し、2018年度から2022年度にかけては計52回行った。本プロジェクトは、各機関が個別に実施する内容もあるものの、理論や実験に関係無く共同で進める必要がある課題が多いため、進捗会議以外でもその都度開催する会議やメールでのやり取りを通じて、各機関で協力しながら目標達成に向けて研究を進めた。なお、研究期間の長期に渡ってコロナの影響を受けたものの、その場合でも報告会はオンライン会議により実施することで、全体として進捗が滞ることなくプロジェクトを推進することができた。

プロジェクト終了後においても、各項目ごとに研究開発等を延長して進めることを予定している。グラフェンを用いた赤外線センサに関しては、プロジェクト終了までに理論的に想定できる感度予測を行うことができたので、今後は実験的な実証を行いグラフェンの可能性を追求する。

エアメンブレンにおいては、実施項目②及び③に関する成果である、大面積かつ高速な多層グラフェン合成技術、繰り返し転写による多層グラフェン積層技術、グラフェンFETデバイス作製技術のさらなる向上を図る。また並行してこれら

の技術を利用した製品を開発し販売する（すでに実施中）。グラフェン材料を供給するメーカーとして、ユーザー企業のグラフェンを利用する製品の開発意欲を刺激し、本格的な市場参入を促すべく工業材料としてのグラフェンの魅力を磨いていく。これにより新たな市場の開拓に資する。

本研究のうち実施項目⑤及び⑥で得られた研究成果の論文化を進めるとともに、それらの成果を元に2次元系積層材料に対して電極選択及びその接合構造形成や欠陥導入などによる光応答特性の制御方法の探索を進める。

物質・材料研究機構で開発したTMDCのCVD技術については、成膜技術の実用化を狙って、装置メーカーとの協業を検討する予定である。また、同じくMBEについては、デバイス応用も視野に入れて、他の物質系へと対象を拡大する予定である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	13件
学会発表	41件
展示・講演	1件
雑誌・図書	1件
プレス	3件
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号（出願日）	出願区分	出願国	登録番号（登録日）
半導体集積回路、赤外線センサ、及び赤外線撮像装置	川田論（富士通）	出願・登録	2019-151385(2019.08.21)	国内		7255419(2023.4.3)
光センサ	宮武哲也	出願	2019-239153(2019.12.27)	国内		

	(富士通)					
光センサ装置	松宮康夫 (富士通)	出願	2020-010591 (2020.01.27)	国内		
光センサ、及びこれを用いた撮像装置	山下裕泰 (富士通)	出願	2020-070551 (2020.4.9)	国内		
光センサ	宮武哲也 (富士通)	出願	2020-098695 (2020.6.5)	国内		
光検出装置	山下裕泰 (富士通)	出願	2020-161229 (2020.9.25)	国内		
光センサ及びその製造方法	林賢二郎(富士通)	出願	2020-184853 (2020.11.5)	国内		
		出願・登録	17/365473 (2021.7.1)	国外国別	米国	11581445 (2023.2.14)
光学センサデバイス、及び光学センサデバイスの製造方法	乗松正明 (富士通)	出願	2021-001497 (2021.1.7)	国内		
		出願・登録	17/516744 (2021.11.2)	国外国別	米国	11545592 (2023.1.3)
電子装置、電子装置の製造方法及び電子機器	須田章一 (富士通)	出願	2021-002069 (2021.1.8)	国内		

電子装置、電子装置の製造方法及び電子機器	阿曾広之 (富士通)	出願	2021-011698 (2021. 1. 28)	国内		
グラフェン光センサー	山下裕泰 (富士通)	出願	2021-008086 (2021. 1. 21)	国内		
原子膜の製造方法、及び原子膜	林賢二郎(富士通)	出願	2021-037297 (2021. 3. 9)	国内		
光素子、及び、光素子の製造方法	近藤大雄 (富士通)	出願	2021-049148 (2021. 3. 23)	国内		
遷移金属カルコゲナイド層状膜の形成方法およびそのための装置	佐久間芳樹(物質・材料研究機構)	出願	2020-141680(2020. 08. 25)	国内		
光センサー及びその製造方法	林賢二郎(富士通)	出願	2021-093874(2021. 06. 03)	国内		
多層グラフェンの製造方法	林賢二郎(富士通)	出願	2021-093797(2021. 06. 15)	国内		
遷移金属カルコゲ	佐久間芳	出願	2021-105480 (2021. 06. 25)	国内		

ナイド層 状膜の形 成方法お よびその ための装 置	樹(物 質・材 料 研 究 機 構))			
赤外線セ ンサ	山 下 裕 泰 (富 士通)	出願	2021-108406 (2021. 6. 30)	国内		
アレイセ ンサ保護 回路、及 びアレイ センサ	松 宮 康 夫 (富 士通)	出願	2021- 110152(2021. 7. 1)	国内		
多層グラ フェンの 製造方法	林 賢 二 郎(富 士通)	出願	2021- 118571(2021. 07. 19)	国内		
電子装置 の製造方 法	須 田 章 一 (富 士通)	出願	2021- 148552(2021. 09. 13)	国内		
光センサ デバイス	乗 松 正 明 (富 士通)	出願	2021- 149874(2021. 09. 15)	国内		
六方晶窒 化ホウ素 を含む膜 を備えた デバイスの 製造方法	近 藤 大 雄 (富 士通)	出願	2021- 162933(2021. 10. 01)	国内		
光デバイ スの製造	近 藤 大 雄	出願	2021- 179037(2021.	国内		

方法	(富 士通)		11.01)			
----	------------	--	--------	--	--	--

(3) その他特記事項

該当無し。