

安全保障技術研究推進制度 令和4年度終了課題 終了評価結果

1. 評価対象研究課題

- (1) 研究課題名：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
- (2) 研究代表者：富士通株式会社 佐藤 信太郎
- (3) 研究期間：平成30年度～令和4年度

2. 終了評価の実施概要

日時：令和5年10月27日  
場所：TKP東京駅大手町カンファレンスセンター  
評価委員：未来工学研究所 理事長、上席研究員／東京大学 名誉教授  
平澤 洽 (委員長)  
東京工業大学 工学院 電気電子系 教授  
梶川 浩太郎  
東京農工大学 名誉教授  
佐藤 勝昭  
東京工業大学 名誉教授  
谷岡 明彦  
科学技術振興機構 研究開発戦略センター 企画運営室長、  
フェロー  
中山 智弘  
理化学研究所 光量子工学研究センター センター長  
緑川 克美  
量子科学技術研究開発機構 量子技術基盤研究部門  
研究企画部長  
八巻 徹也  
情報通信研究機構 電磁波研究所 リモートセンシング研究室  
主任研究員 (兼務) 経営企画部 プランニングマネージャー  
山本 真之

(委員長以外は五十音順・敬称略)

3. 研究と成果の概要

研究の概要

本研究では、室温動作や広帯域性に利点を有するグラフェンを赤外線吸収材料として採用し、さらに異種の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC, Transition metal dichalcogenide)を積層した超格子をフィルタとして活用することで波長選択性を与え、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、高速か

つ高感度な撮像を室温で実現する、新たな赤外線センサ構造の要素技術の確立を目指した。

### 成果の概要

本研究で得られた主な成果は以下のとおり。(\*) で記した成果は、いずれも世界初となる成果である。

- ・光熱電効果による赤外線センサの理論計算により、グラフェンで得られる最大感度 ( $D^* = 10^6 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ) を明らかにした (\*)。
- ・光熱電効果による赤外領域での感度は、 $D^* \geq 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  という最終目標は達成できなかったものの、既報より二桁高い感度 ( $D^* \geq 10^5 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ) を達成した。
- ・プラズモン活用、独自のキャビティ形成、ヘテロ積層など、2次元材料による高感度センサ実現の指針を明らかにした。
- ・多層グラフェンのグレインサイズ評価法を確立し (\*), ランダム積層による大面積多層グラフェン (成膜面積  $297 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$ ,  $372 \pm 29$  層) の高スループット合成 (1時間以内) を実現した (\*)。
- ・ポリマー支持膜を使用しない新しいグラフェン転写方法の開発 (\*) 等、自動転写による多層化技術を開発し、大面積多層グラフェン (成膜面積  $297 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$ , 9層) の合成を実現した (\*)。
- ・自動積層技術の開発により多層 (100層) のグラフェンの形成と、自動転写したグラフェンをチャンネル材料とした電界効果トランジスタの動作に成功した。
- ・分子線エピタキシー (MBE) 法による異種 TMDC 材料の積層構造に関する分析で得た知見を用いて、 $\text{MoSe}_2/\text{MoTe}_2$ 系による最大6層の多層構造の作成を実現した (\*) 他、Mo 金属の酸化と昇華を使った独自の成膜技術 (OSS-CVD 法) を開発し (\*), 大きなバンド不連続を持つ Type-II ヘテロ材料系として  $\text{WS}_2/\text{SnS}_2$  系の成膜を実現するなど、画期的な TMDC 合成を実現した。

#### 4. 終了評価の評点

A 十分な研究成果をあげた。
----------------

#### 5. 総合コメント

単一素子としての感度は目標に遠く達成しておらず、二次元機能性原子薄膜を用いた革新的赤外線センサという大きな目標実現の見通しも立たなかった。応答速度や波長領域、安価な多層グラフェンの大面積合成技術やグラフェン薄膜の基板への自動転写技術、TMDC 薄膜合成技術等の周辺技術については大きな進展が見られた。先端半導体分野への適用などの多くの副次的な波及効果を得ていることは評価に値する。光熱電効果によるグラフェンセンサの理論的な限界を明確にしたこと、なぜ

そこまで今は至れていないかを物理的に解析したことに、科学的、技術的に価値がある。

他方、当初目標値と達成度に大きな乖離があった点は注意が必要であり、目標設定の妥当性や、派生的研究への方針転換については、丁寧な説明が必要であった。

## 6. 評価の観点ごとの評価結果と個々の委員によるコメント

### 6-1. 研究開始時に設定した研究目標の達成度（主題的成果）

本研究では、高温動作・広帯域・高感度な革新的赤外線センサを実現するための研究を実施した。この高い目標を実現するため、従来の赤外線センサでは使われていない、グラフェンの光熱電効果の利用を考え、以下に示す実施項目に取り組んだ。

- (1) ランダム積層グラフェン合成技術の開発（富士通株式会社）
- (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（富士通株式会社）
- (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（富士通株式会社）
- (9) イメージング・アレイ化技術の開発（富士通株式会社）

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。さらに、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、既報よりも2桁程度の高感度化 ( $D^* \geq 10^5 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ) を達成したが、 $D^* \geq 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  という最終目標感度は達成できなかった（実施項目（8））。

また、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 ( $D^* > 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ) には及ばないことが明らかとなったことから、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。

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について、理論、実験の両面から研究開発を進めた結果、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、 $10^7 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  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  $10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  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、 $\text{MoS}_2$  では吸収端が  $1.6\text{eV}$  から  $0.1\text{eV}$  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  $\text{MoSe}_2$  と  $\text{WSe}_2$  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  $\text{WS}_2/\text{SnS}_2$  系に着目し、 $\text{WS}_2$  のドメインサイズ増大化の手法と  $\text{SnS}_2$  成膜技術を新たに開発して  $\text{WS}_2/\text{SnS}_2$  ヘテロ構造を実現した。 $\text{WS}_2$  の単結晶ドメインサイズとしては世界最高レベルとなる  $150 \mu\text{m}$  を達成した。加えて、CVD 合成した  $\text{WS}_2$  と結晶剥離により得られた  $\text{SnS}_2$  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。

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  $50 \mu\text{m}$  ピッチで 200 画素配置した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、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を確認した。

#### 【個々の委員によるコメント】 (主題的成果)

- ・理論計算を駆使して吸収率向上に取り組んだことによる成果は、科学的に非常に価値が高く評価できる。
- ・単一素子としての感度は目標を達成していないが、多層グラフェンの合成や積層転送技術等その他の課題については概ね達成している。
- ・応答速度や波長領域、さらに安価なグラフェン作成法の見通しは達成されている。
- ・理論的・実験的な検討結果が多く得られており、研究実施の意義があったと考える。
- ・目標感度は未達であり非常に残念である。チャレンジングな目標であったとして

も、見通しが甘かったと言わざるを得ないのではないか。

- ・目標の未達をどのようにとらえるかだが、達成できていない事実は重い。

## 6-2. 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）

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。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高品質にグラフェンを転写することに成功した。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。

さらに直径 100mm 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て、これをチャンネル材料とし、電界効果トランジスタ(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[Rs]のゲート電圧[Vg]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。

また、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。

加えて、TMDC 合成の研究を進める中で、当初想定していなかった OSS-CVD 法（Oxide-Scale Sublimation CVD）の着想に至り、その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  $\text{O}_2$  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。

#### 【個々の委員によるコメント】（副次的成果）

- ・十分な副次的成果が認められ高く評価したい。特に、自動転写多層グラフェンによる FET 作製の成果については、大きなインパクトが期待される。
- ・共同研究者が実施していた革新的半導体微細加工技術の向上には役立った。
- ・トランジスタの商品化、大面積グラフェンシートの作成など、間接的な成果が得られている。
- ・むしろ副次的な成果のほうが多い。
- ・MoS<sub>2</sub>成膜の成果については、NIMS からの成果としてどう副次的なのか、十分な説明がなかった。

#### 6-3. 他の者により派生した成果（間接的成果）

特に無し。

#### 6-4. 成果全体として特筆すべき成果

本研究では、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。また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、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、 $10^7 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  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、 $10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  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。

グラフェン合成においては、大面積かつ高スループットな合成法を確立し、世界で初めて、A4 サイズ(297mm×210mm)を 1 時間以内で合成する手法を開発した。また、グラフェンを自動で転写する装置を開発し、繰り返し転写による多層グラフェン積層技術を開発し、世界で初めて自動転写による 100 層積層を実現した。

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<sub>2</sub> と WSe<sub>2</sub> 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、TMDC 合成の研究を進める中で、当初想定していなかった OSS 法の着想に至り、その原理実証に成功した。

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、 $\text{MoS}_2$ 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。

【個々の委員によるコメント】（成果全体として特筆すべき成果）

- ・TMDC 関係のほかに、グラフェン薄膜の物理学に関しては多くの知見を得ている。
- ・いくつかの基礎的な知見が得られており、論文としてもまとめられている。
- ・理論的にグラフェン赤外線センサーの限界を示したことに意義がある。
- ・理論計算により 4 桁程度の感度増感を予測するなど新たな方策を提案している。

#### 6-5. 論文（投稿中のものも含む），学会発表等

論文	17 件（投稿中 3 件含む）
学会発表	41 件
展示・講演	1 件
雑誌・図書	1 件
プレス	3 件

なお、最終報告書提出後にも、さらに多くの学術論文を投稿予定である。

#### 6-6. 特許（出願中のものも含む）

出願済み：国内 24 件、出願中：国内 17 件

【個々の委員によるコメント】（論文、特許、学会発表等の研究成果）

- ・積極的になされ、論文および特許など十分な成果が得られている。
- ・特許出願が多く、高いレベルで技術開発がすすめられたと評価される。

#### 6-7. 発展性と波及効果

本研究では高品質な多層グラフェンの大面積合成技術が開発された。この多層グラフェンは高出力の赤外センサ材料としての利用の他、各種デバイスの放熱・排熱を担う熱マネージメント材料、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が期待される。

さらに本研究で開発した自動転写技術は、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、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、工業的に多岐にわたって活用可能である。

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)エアメンブレンでは各種センサ用途のグラフェン FET の発売を開始している。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)であり、世界的

にも価値のある製品販売となり、すでに多くの問い合わせがなされている。

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る。半導体の 1 nm 未満のテクノロジーノードにおけるチャンネル材料の有力候補であり、本研究で開発した TMDC の成膜技術は、実用化への基本要件を備えているため、本研究を担当した物質・材料研究機構には、既に半導体装置メーカーからアプローチがなされている。今後、本技術が半導体業界の将来を支えていく可能性がある。

さらに今回、TMDC 積層膜においてドーピングをすることにより、吸収端が長波長化し、熱赤外領域の光が吸収可能となることを理論的に明らかにした。これは新規赤外材料創出の可能性を示すものであり、今後新たな赤外線センサの開発につながることを期待される。

#### 6-8. 効率的な研究実施体制とマネジメント

本研究では、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かったため、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が進められた。

また、コロナ禍の影響下でも、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スケジュールで組み合わせ、厳しい制約の中で研究の遅延を最小限にするように努められた。

##### 【個々の委員によるコメント】(効率的な研究実施体制とマネジメント)

- ・ 3 機関それぞれの取り組みについては十分と認められるが、最大課題の高感度化について、密接な協力の下で取り組んだようには見えなかった。
- ・ 研究分担者との密な研究連携が見られない。

#### 6-9. 研究推進時に生じた問題への対応

研究推進時に問題が生じた場合でも、迅速に各機関で情報を共有し、オンライン会議等により対策を早急に検討することで、全体として進捗が滞ることなくプロジェクトを推進した。

##### 【個々の委員によるコメント】(研究推進時に生じた問題への対応)

- ・ センサーに対して特筆すべき成果が見られなかったが、半導体開発に転換している点は評価したい。

#### 6-10. 経費の効率的な執行

効率的に執行できた。