

超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト(超超PJ)
最終成果報告会

大面積グラフェン高速合成および
積層技術の基盤開発

2022年1月19日(水)

産総研

長谷川雅考

テーマの背景(市場面)

| 特性 | グラフェン | 比較 | 市場からのニーズ |
|------|--|---|---|
| 薄さ | 0.3nm/層 | ITOの 1/1000 低抵抗ITOフィルム～ 300nm | フレキシブル透明電極 〇〇支持膜 (のせる、包む) |
| 高強度 | 1500GPa | ダイヤモンドに 匹敵 1500GPa | トランジスタ 高感度センサー |
| 高移動度 | $10^6 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ | Siの 1000倍 $1.5 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ | 熱マネージメント材料 ヒーター |
| 高熱伝導 | 5000W/m·K | ダイヤモンドの 2.5倍 2000 W/m·K | |

- ・グラフェンなどの二次元材料は原子層の薄さ、高キャリア移動度、フレキシビリティ、など従来のバルク材料にない特徴を有している
- ・グラフェンに対する市場からのニーズは変化している(上記参照)
- ・特に注目されるニーズは**高感度センサー**、**極薄支持膜**、**熱マネージメント材料**

テーマの背景(技術面)

技術面での要求

◇高品質グラフェンの高スループット合成技術

◇高品質転写技術

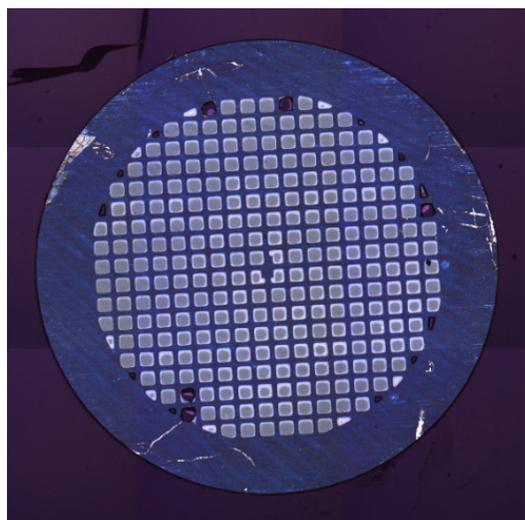
◇高移動度発現技術

上記に加え、最近では下記の要求

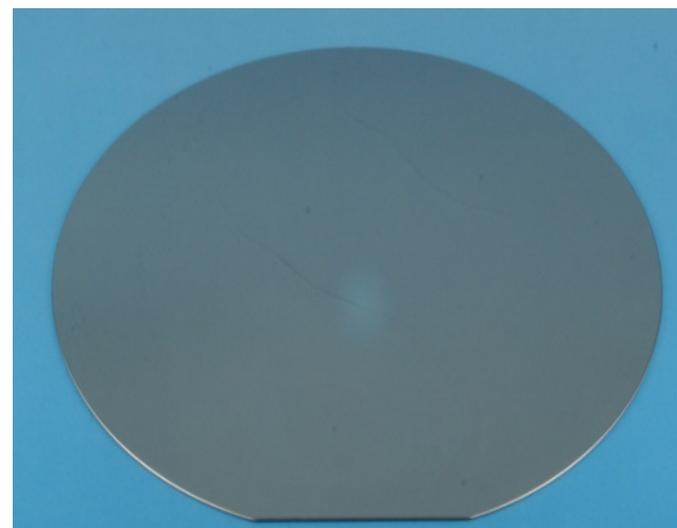
◇移動度の均一性(高感度センサー実現)

◇原子層での高熱伝導性確立

◇原子レベルの加工技術(穴をあける、修飾する、など)



透過電子顕微鏡用試料支持膜
(グラフェンTEMグリッド)



高感度センサー用単層グラフェン基板
(Φ150mm)

テーマの目標

◇グラフェンのハイスループットR2R合成技術

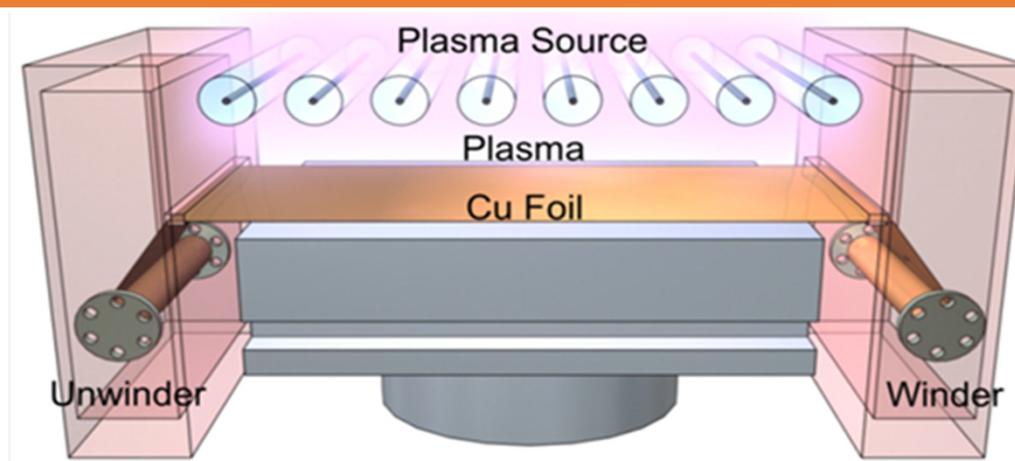
プラズマCVDによる原子層グラフェンの高スループット合成技術開発: 合成の高速化と転写技術の高度化

◇プラズマCVDグラフェン/h-BNの大面積積層技術

六方晶窒化ホウ素(h-BN)とグラフェンのヘテロ積層形成において、高品質な転写法開発によるさらなる高移動度の実現

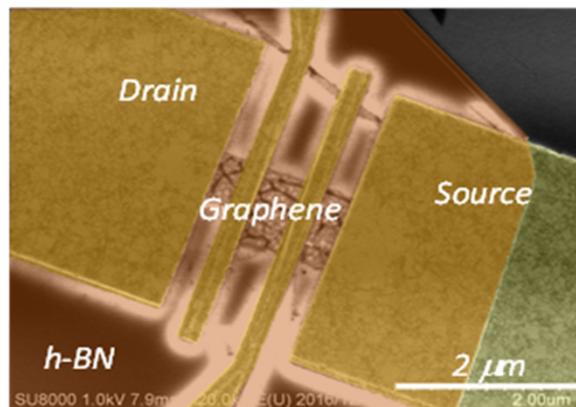
◇上記により工業材料としてのグラフェンの大面積合成技術とヘテロ原子層接合積層に関する基盤技術を開発し、計算科学、革新プロセス技術、先端ナノ計測評価技術を駆使して、試作回数・開発期間を1/20に短縮する

グラフェンのハイスループットR2R合成技術



- ・合成パラメータの最適化等による高速化
- ・より高品質な転写法

プラズマCVDグラフェン/h-BNの大面積積層技術



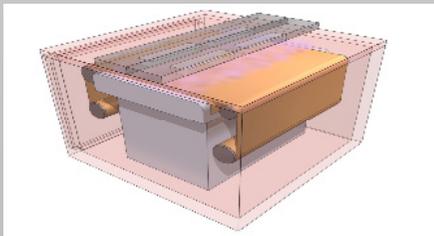
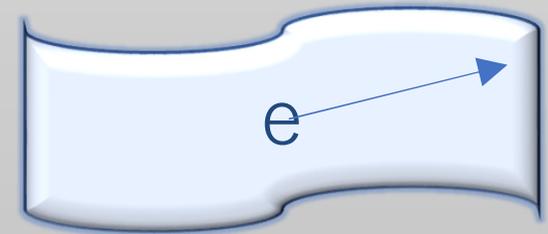
左: グラフェン/h-BN積層デバイス

- ・グラフェンとh-BNのより密着強度の高い転写法
- ・さらなる高移動度の実現

目標達成に向けた開発要素技術

プロセス

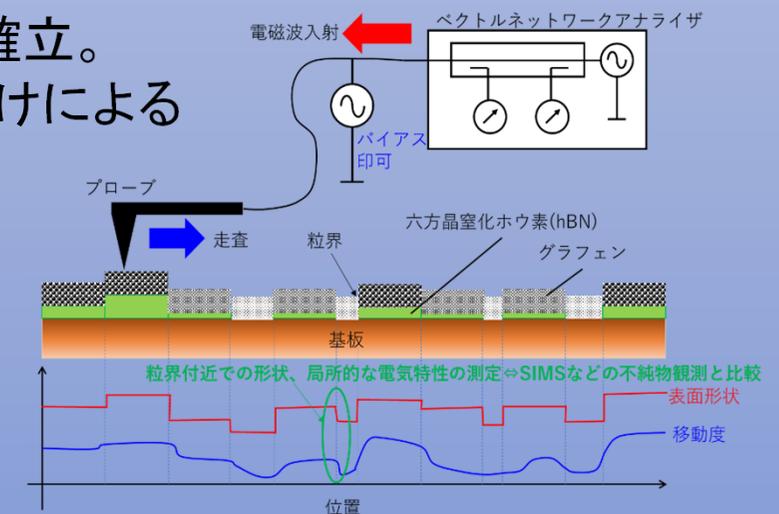
- 大面積hBN合成技術開発
- グラフェン/hBN積層技術開発(1cm角)
- 高移動度の発現(20,000cm²/Vs)
- 超高スループットグラフェン合成(巻取速度100mm/秒)
(ロール・ツー・ロール合成技術のスピードアップとグラフェンの高品質化の両立)



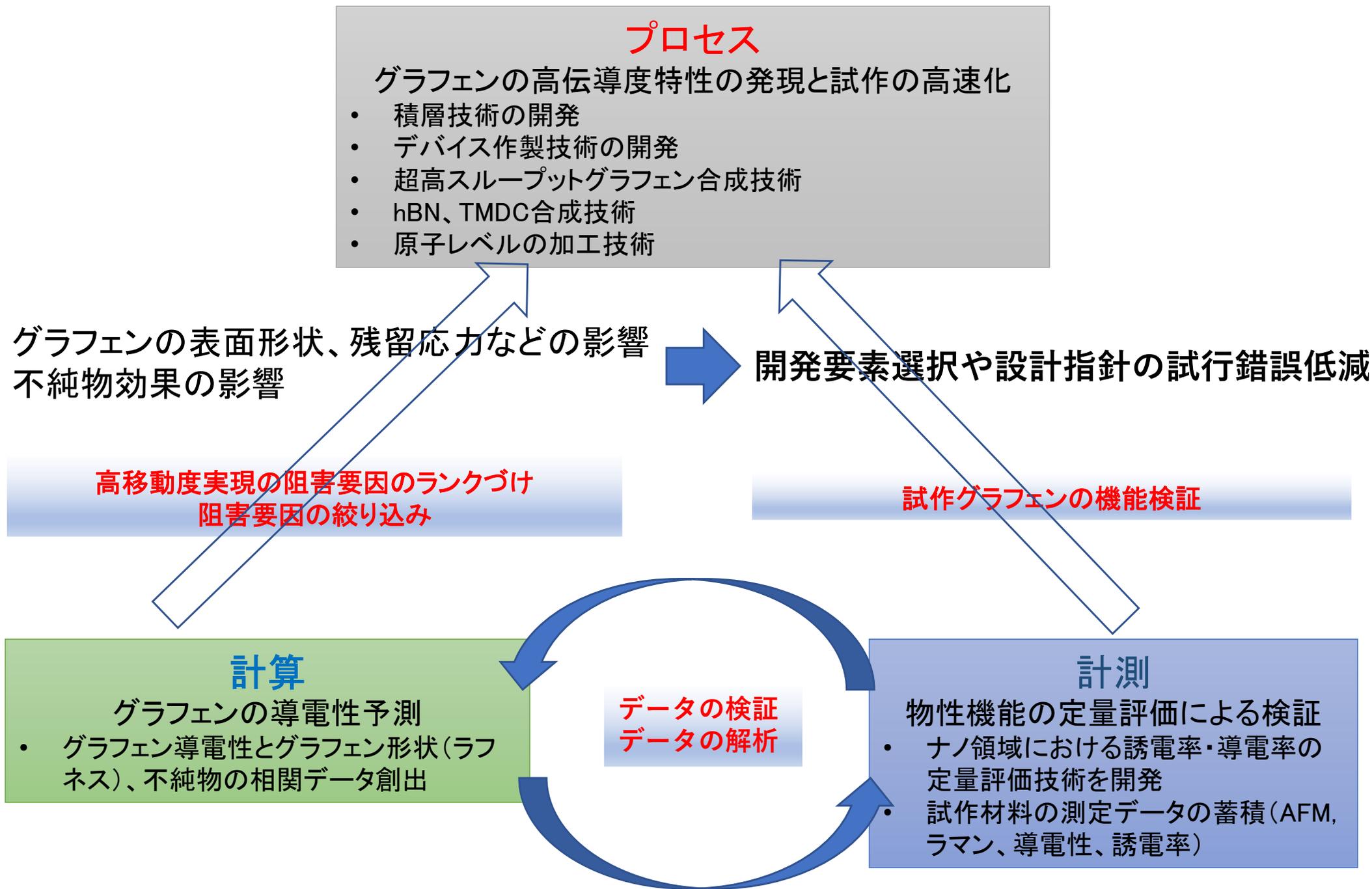
グラフェン高スループット連続合成装置

計測

- ナノ領域における誘電率・導電率の定量評価技術の確立。
結晶粒径、平坦度、不純物とグラフェンの電特の関連付けによる
合成グラフェンの機能の検証



三位一体連携のスキーム



モデル素材の目標、物性値

- グラフェンのロールツーロール高速合成：巻き取り速度100mm/秒を達成
- 大面積(5cm角)hBN合成技術とグラフェン/hBN積層技術(1cm角)
- CVDグラフェン/hBN積層で高移動度達成(>20,000cm²/Vs)

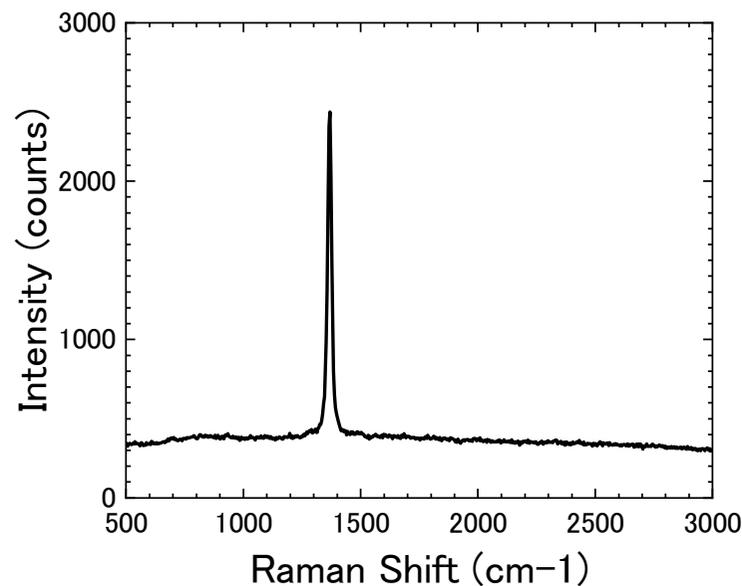
特許：3件

論文：7報

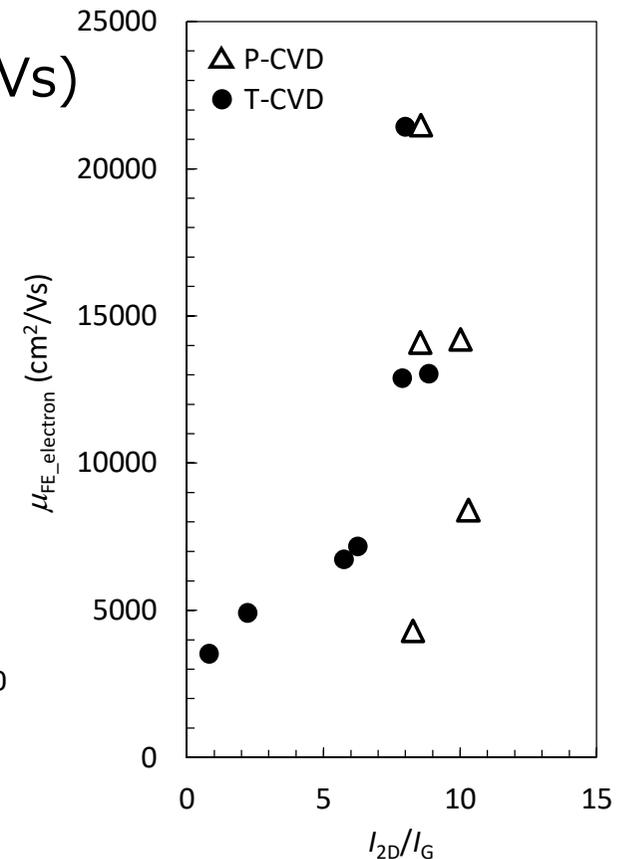
プレスリリース：1件

学会発表：19件

開発期間短縮：1/20



大面積hBN(5cm角)の成膜手法
を開発(ラマンスペクトル)



電子の電界効果移動度とI_{2D}/I_G
(沖川、他、応物2019年春)

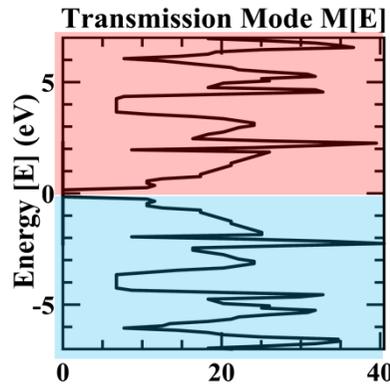
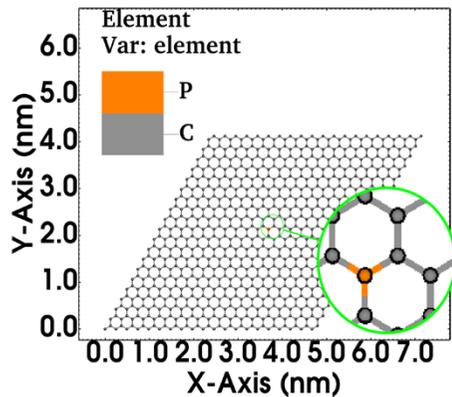
開発期間短縮に関して

| 工程 | | 従来型開発 | | プロジェクト型開発 | |
|-----------|--------------------|--|-----|---|-------|
| 文献調査・初期実験 | 文献調査 特許調査 | | 1年 | | 1年 |
| | 初期実験 | 電気特性評価と解析(導電性阻害要因のランク付け) 工程 1 : 表面形状(2年) 工程 2 : 不純物(2年) | 4年 | 理論計算によるランク付けによる短縮 工程 1、2 : 表面形状と不純物(0.25年) | 0.25年 |
| サンプル試作 | 成膜スピード向上 転写技術向上 | 工程 3 : 成膜パラメータ探索(8年) 工程 4 : シワ(3年) 工程 5 : 清浄度 (4年) 工程 6 : 装置の改良 (4年) | 19年 | 工程 3 : 成膜パラメータ決定(0年) 工程 4 : シワ(0年) 工程 5 : 清浄度 (0.25年) 工程 6 : 装置の改良 (0年) | 0.25年 |
| | サンプル改良 | 工程 7 : 表面形状試料(3年) 工程 8 : 不純物TEM等(4年) 工程 9 : 導電性試料(5年) 工程 10 : AI利用によるデバイス改良手法開発(4年) | 16年 | 工程 7 : 表面形状試料(0.25年) 工程 8 : 不純物TEM等(0年) 工程 9 : 導電性試料(0.25年) 工程 10 : AI利用によるデバイス改良(0.25年) | 0.75年 |
| 計測評価 | 内部応力、ドーピング量 | 工程 11 : 電特FET(4年) 工程 12 : ラマン分光測定(4年) | 8年 | ラマン分光による内部応力とドーピング量の同時評価 工程 11 : 電特FET(0年) 工程 12 : ラマン分光測定(0.25年) | 0.25年 |
| | 誘電率・導電率の定量評価 | 工程 13 : 装置開発 (5年) 工程 14 : 測定手法開発 (2年) | 7年 | 工程 13, 14 : ナノ領域における誘電率・導電率の定量評価(0.25年) | 0.25年 |

55年 → 2.75年

計算による想定阻害要因のランクづけと絞り込み

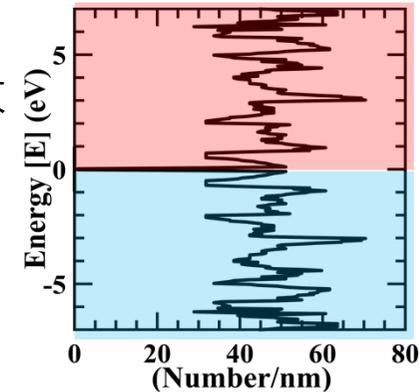
グラフェン中の不純物種と導電性変化



不純物量増大

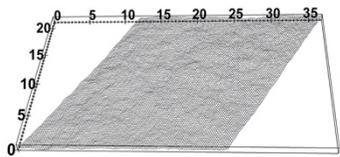


導電性は大きく低下



高移動度化を大きく阻害する不純物種を特定 ($N \ll P$)

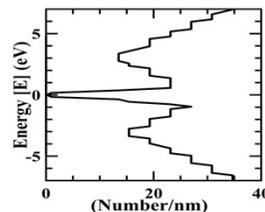
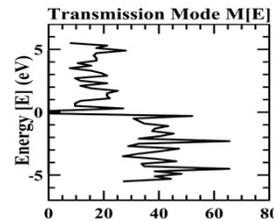
グラフェン表面のしわと導電性



Decreasing surface roughness

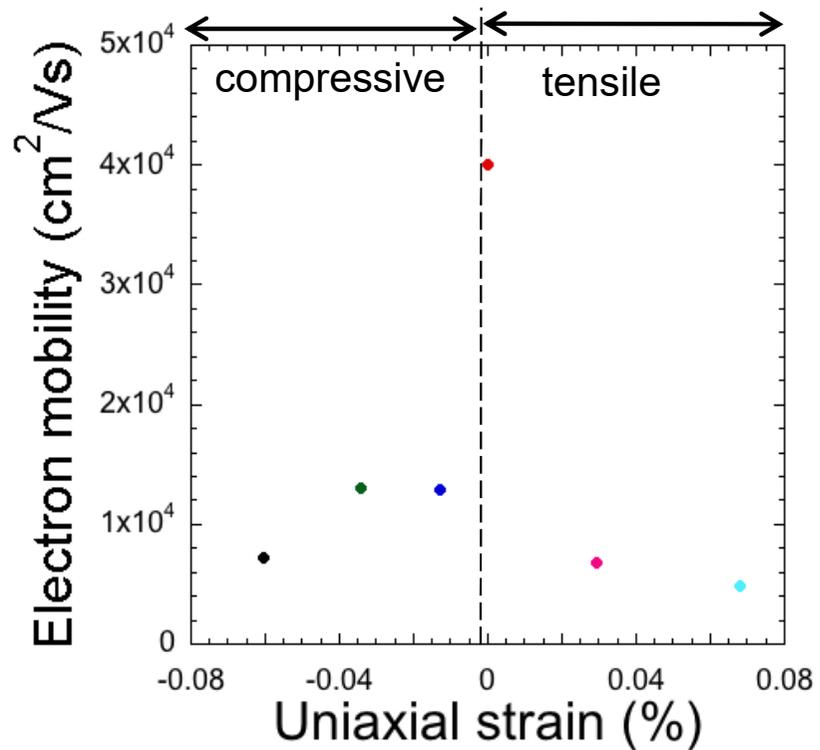
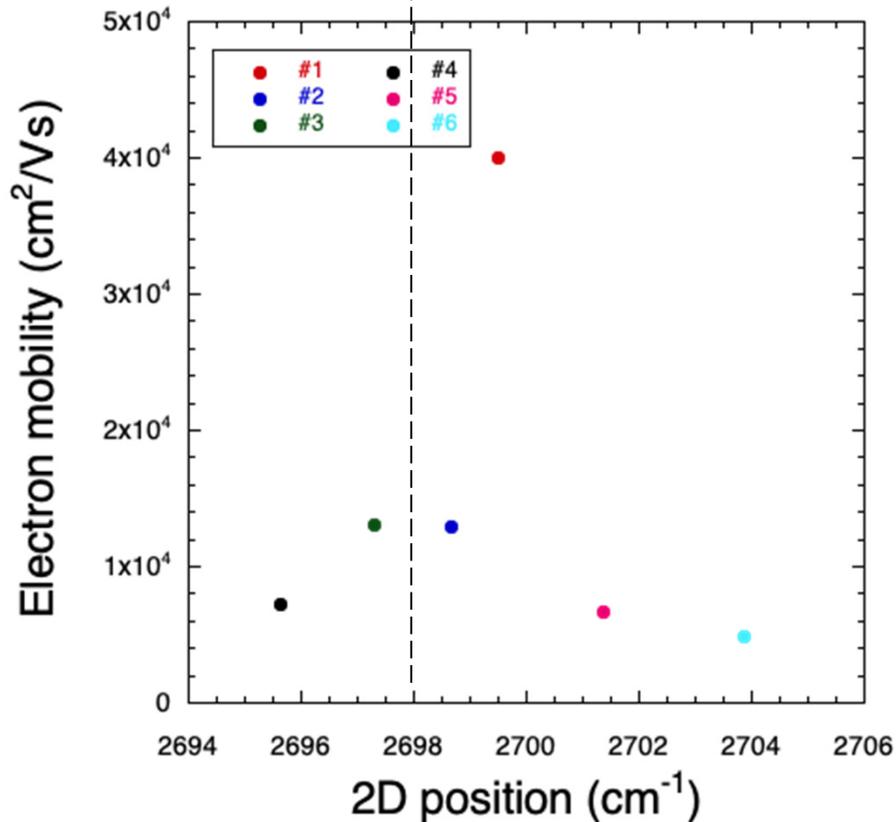


Increasing conductivity



ロールToロールによるグラフェンのしわ（形状）と導電性の相関
目標とすべき「しわ低減」の程度を数値化

グラフェンの残留応力と移動度の関係を解明 ラマン分光による実用的な評価法を開発



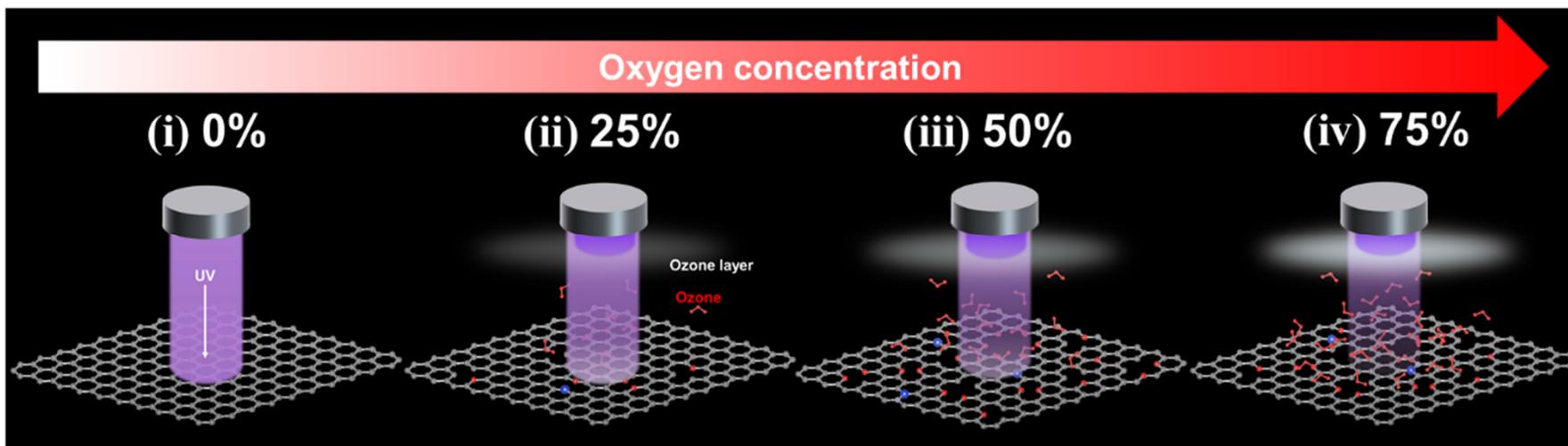
- ✓ The highest μ at 2699.5 cm^{-1} .
- ✓ 2D peak shift by uniaxial strain.
- ✓ Strain from 2D peak position:

$$\frac{\Delta\omega_{22}}{\Delta\epsilon} = -64(\text{cm}^{-1}/\%)$$

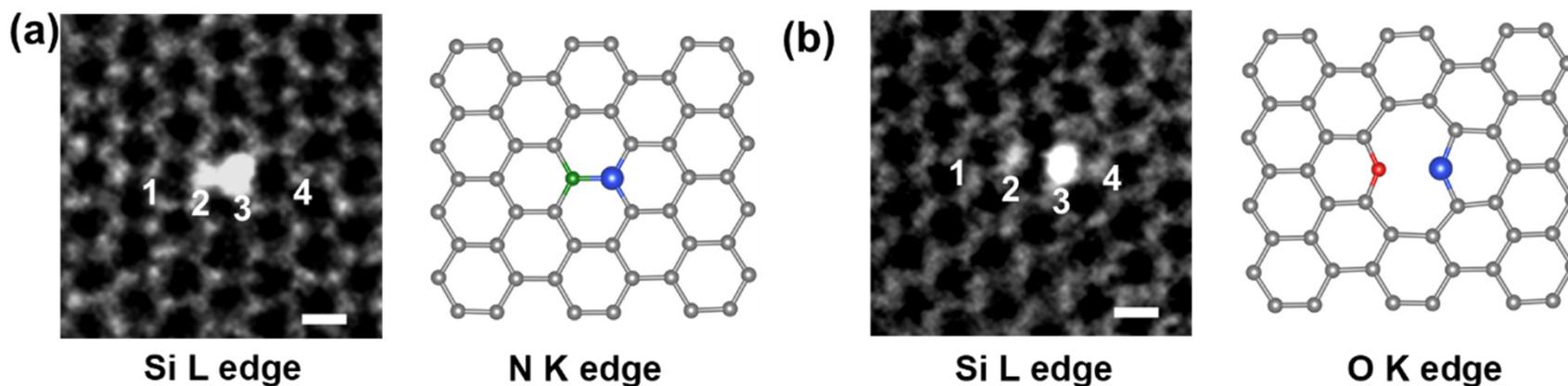
$\Delta\omega_{22}$: peak shift
 $\Delta\epsilon$: change in strain

T. Yamada et al., API Adv. **10**, 085309 (2020).

◇酸素濃度を制御したUV照射によるグラフェンへの精密欠陥形成法を開発



酸素濃度を制御したUV照射による単層グラフェンへの精密欠陥形成法



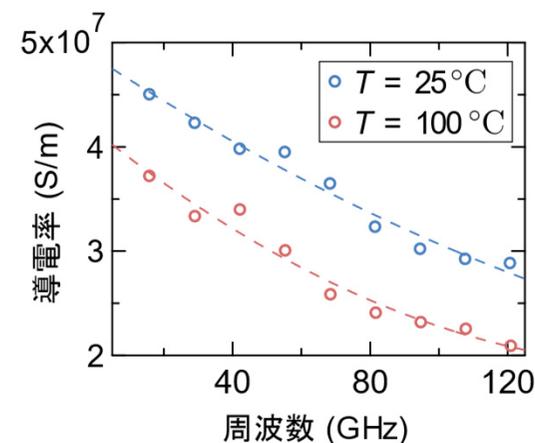
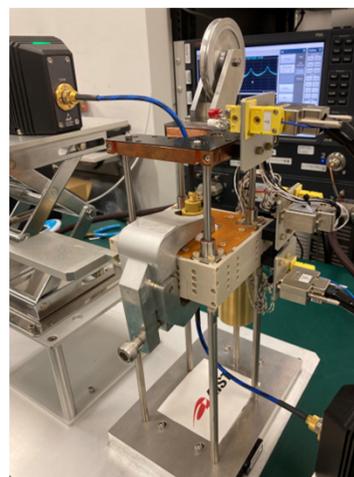
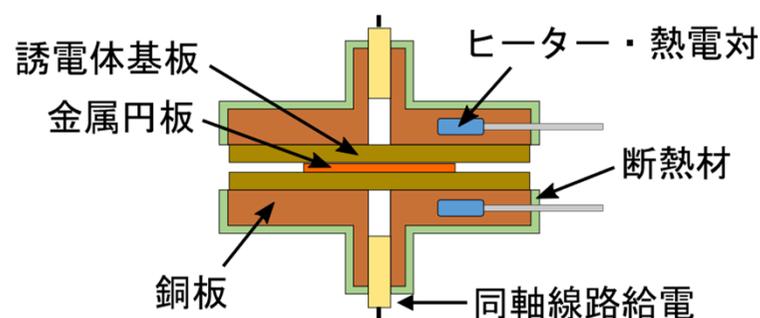
上記手法で形成した単層グラフェンのN-Si欠陥(a)とO-Si欠陥(b)のSTEM像

酸素濃度を制御したUV照射によるグラフェンへの精密欠陥形成法を開発。(高感度センサー等へ利用)

R. Kato, M. Hasegawa, Carbon 171 (2021) 55-61.

誘電体基板の温度特性を計測する技術を確立

- ・ 回路基板の誘電率と導電率の温度特性を10 GHz～100 GHz超の超広帯域で計測する技術を開発
- ・ 共振器を局所加熱する簡便な測定系により室温～100 °Cの範囲での温度特性評価が可能
- ・ 幅広い温度域での低損失化が要求されるミリ波対応先端材料開発への貢献に期待

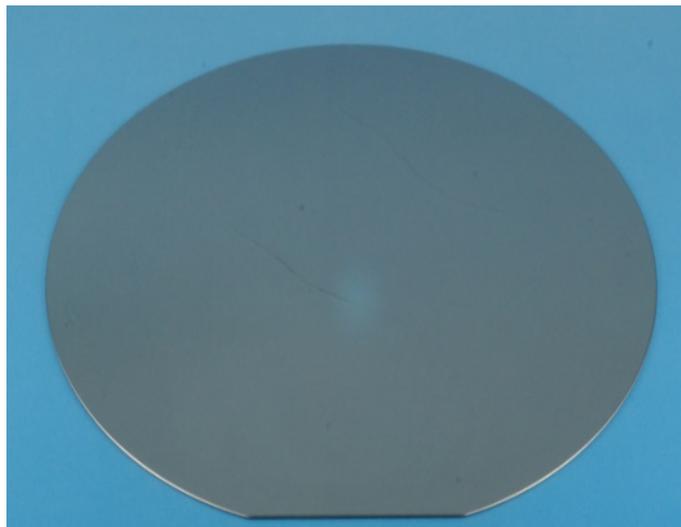


今回開発した材料の温度特性評価に用いる共振器(左及び中央)と導電率の温度特性の測定結果例(右)

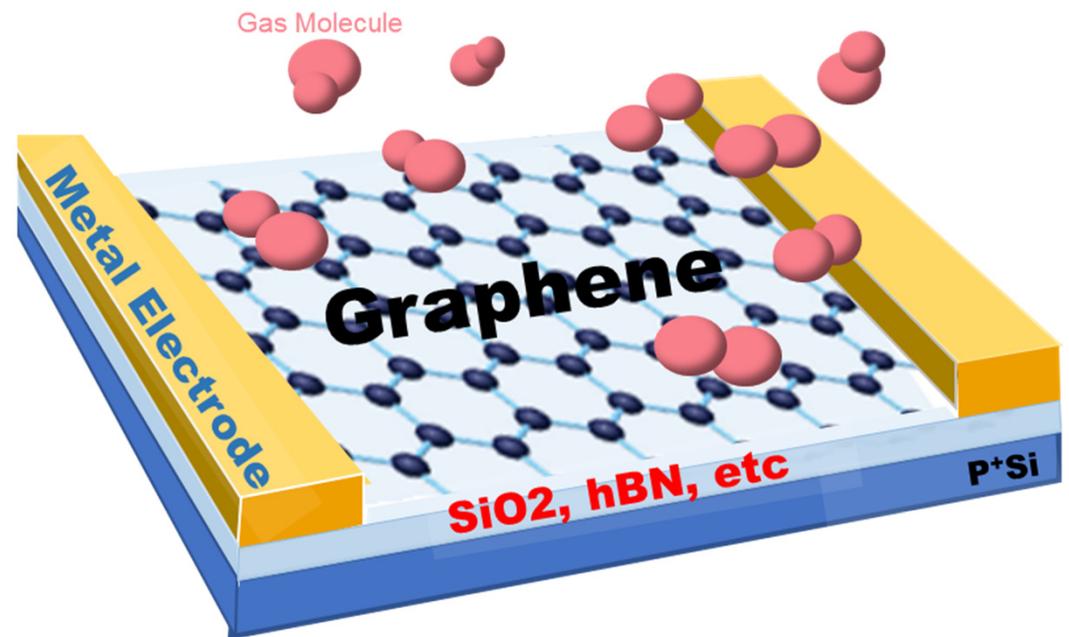
- ・ プレスリリース (2021年8月30日) https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210831/pr20210831.html
- ・ 論文: Y.Kato, M.Horibe” Broadband complex permittivity and conductivity measurements in the millimeter-wave bands over variable temperatures using a balanced-type circular disk resonator”, Appl. Phys. Lett. **119**, 092902 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0055471>

◇本PJ成果の展開・活用

1. グラフェンを利用した高感度センサー等デバイス用材料への展開
ウェハースケールで高移動度と均一性の確立へ
ウェハー作製の自動化(転写の自動化)
特殊機能の付与(ガス選択制など)
2. 高清浄な極薄支持膜としての利用
創薬医療研究開発への展開



デバイス用グラフェン基板



高感度グラフェンセンサー

プロセス

| | |
|--------------|---------------------|
| 長谷川雅考 | 2017年4月～ |
| 石原正統 | 2017年4月～ |
| 山田貴壽 | 2017年4月～ |
| 沖川侑揮 | 2017年4月～ |
| 水谷亘 | 2017年4月～ |
| 久保利隆 | 2021年4月～ |
| 岡田 光博 | 2021年4月～ |
| 加藤隆一 | 2019年4月～ 2021年9月 |
| 松本聡 (九工大) | 2017年4月～ |

計測担当

| | |
|------|---------------------|
| 堀部雅弘 | 2017年4月～ 2021年6月 |
| 昆盛太郎 | 2021年7月～ |
| 加藤悠人 | 2017年4月～ |
| 荒川智紀 | 2021年7月～ |
| 平野育 | 2021年4月～ |

計算

| | |
|-----------------|----------|
| BISHNOI Bhupesh | 2017年4月～ |
| BUERKLE Marius | 2017年4月～ |
| 中村恒夫 | 2017年4月～ |

以上