

令和 7 年 6 月 19 日現在

機関番号：82636
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2024
課題番号：21K04844
研究課題名（和文）絶縁基板上グラフェンの転写レス微細パターン形成および電極接続の手法開拓とナノ評価

研究課題名（英文）Development of transfer-less fine pattern formation and electrode connection method for graphene on an insulating substrate and evaluation in nano-meter scale

研究代表者
田中 秀吉（SHUKICHI, TANAKA）
国立研究開発法人情報通信研究機構・未来ICT研究所神戸フロンティア研究センター・研究センター長

研究者番号：40284608
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：グラフェンデバイスの作製プロセス改善に向け申請者がこれまでに開発してきたテンプレティングCVD法を足がかりとし、複数種の金属触媒からなるより高度な複合テンプレート構造を新たに構築することによって、デバイス構造作製に際してグラフェンの物性を損なう要因となる転写や微細加工プロセスを用いることなく絶縁基板上にグラフェン回路を直接かつ精密に作り込んだうえで電極に接続する「転写レス微細グラフェン回路作製法」を開拓するとともに、その有用性を確認、原理実証することで、グラフェンの本質的な特性を活用した高性能デバイス実現に向けての有用な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義
電子デバイスに適した多くの有用な物性を有するグラフェンの成膜プロセスとしてCVDは極めて有効な手法であるものの、成膜後の必須プロセスである転写や微細加工により本来の性能を発揮出来ない状況が続いている。本研究にて提案する「複合テンプレティングCVD法」によれば、これらグラフェンの特性に悪影響を与えるプロセスを行うことなく回路パターンを形成可能となるだけでなく、テンプレートの一部を電極として活用することで、他の電子回路との接続も容易になる。これらはグラフェンをデバイス化する際に生じる多くの問題を克服する道標となるものである。

研究成果の概要（英文）：To improve the fabrication process of graphene devices, we have explored a new method of fabricating graphene circuit pattern directly on insulating substrates and connecting the graphene to electrodes without transfer of graphene from a catalyst surface to insulating substrates nor lithography processes on it. The method can reduce damages on the physical properties of the graphene, which are brought during the transfer and lithography processes. In this method, patterned graphene can be synthesized on complex templates that consisted of multiple metal catalysts patterns. In this study, we have proved the concepts of “transfer-less micro graphene circuit fabrication method” and have shown their usefulness for device fabrication. The results of this study have provided valuable knowledge for the realization of high-performance devices that take advantage of the intrinsic properties of graphene.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：グラフェン CVD 基板上反応 SPM

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは多彩な量子力学的現象やキャリア移動度の高さなど、豊かな物理現象を示す魅力的な物質系であり、その特性を活用することで、超高周波トランジスタや広帯域かつ高速な光検出器、ゆらぎノイズや量子効果の少ない理想的なナノ配線材の実現など、基礎、応用の両面において大きな可能性と新規性を有する。グラフェンの成膜手法として触媒金属を用いた CVD プロセスの開発が進められているが、この場合グラフェンは触媒金属上に密着形成されるため、デバイス作製に際してはこの金属上のグラフェンを絶縁基板上に転写し、さらにリソグラフィックプロセスによって微細加工する必要がある。この一連の転写、加工プロセスがグラフェンの優れた特性を破壊する。更なる問題として、グラフェンと金属電極との間で良好な電気接合を作ることが極めて困難であることもグラフェンデバイスの開発を阻んでいる。これはグラフェンの 2 次元性や電極形成に際しての汚染など様々な要因によるものであるが未だ抜本的な解決には至っておらず、デバイス応用に向けての壁となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、申請者がこれまでに開発してきた「テンプレティング CVD 法」を足がかりとし、複数種の金属触媒からなるより高度な複合テンプレート構造を新たに構築することによって、デバイス構造作製に際してグラフェンの物性を損なう要因となる転写や微細加工プロセスを用いることなく絶縁基板上にグラフェン回路を直接かつ精密に作り込んだうえで電極に接続する「転写レス微細グラフェン回路作製法」を開拓し、その有用性を確認、原理実証することで、グラフェンの本質的な特性を活用した高性能デバイス実現に向けての一助とすることを目的とする。

3. 研究の方法

従来のテンプレティング CVD 法では、まず形成しようとする回路の雛形となるパターンを絶縁性基板上に CVD テンプレートとして作製する。このテンプレートは CVD プロセスに際しての触媒となる Cu で作られており、特定の条件下で CVD プロセスを行う事により、良質なグラフェンシートをこのテンプレート上に選択的に形成可能であることが申請者のグループによるこれまでの研究で確認されている。この原理を使えば、構造制御された高品質なグラフェン構造を基板上の特定位置に任意の形状にて精密に作製可能だが、この手法ではグラフェンパターンは触媒金属上に形成されるため、いずれかの段階で他の基板上に転写する必要があった。本研究にて原理実証を目指す手法では、この CVD プロセス後の基板を超高真空下にて 1000 ~1200 に加熱することで、転写プロセスを経ることなく、形成されたグラフェンはそのままに、下地テンプレートの Cu 薄膜を選択的に除去する。このプロセスに基づけば、グラフェンの物性を損なう原因である転写プロセスやリソグラフィック加工を行うことなく任意の微細グラフェンパターンが基板上に作製可能となる。また、この一連の作業はすべて「クリーンな超高真空環境下」にてグラフェンやその下地基板を大気や薬剤に晒すことなく実施可能であることから、CVD プロセスだけでなく、超高真空化における有機分子の基板上自己組織化や隣接分子との重合反応によって作られた分子ナノ構造とのハイブリッド化も期待される。本研究の主目標として、まずはこのプロセスの確立を目指し、形成されるグラフェンパターンのミクロスコピックな構造や特性をプローブ顕微鏡や顕微ラマン分光、SEM 等によって詳細に調べながらプロセス条件の最適化を行う。さらに本研究の発展目標として、形成されたグラフェン回路を金属電極に接続するための技術開拓に取り組む。

CVD 法ではグラフェンの原料となる炭素原子と触媒となる金属原子は反応に際して密接に接合した中間体を形成するが、この接合はグラフェンシートが形成された後も物理的な密着接合としてある程度維持されると考えられ、CVD プロセス後の下地テンプレート金属をそのまま信号取り出し電極として活用することで、グラフェン部材を他の電子回路に良好に接続することが可能となる。具体的には、Cu テンプレート上の一部に Ni パターンをリフトオフプロセスで積層したうえでポストアニールを施し局所的に CuNi 合金化し、この上にグラフェンを CVD 成膜する。この場合、CuNi 合金化されているテンプレートはその Ni 含有率に応じ真空下での蒸発温度が Cu に比して 200~300 程度高くなることから、CVD プロセス後に複合型テンプレートの真空加熱条件を適切に設定すれば、形成されたグラフェン回路とこれに密着接合した CuNi 部分を基板上に残したまま、それ以外の Cu 部分のみが除去されることになる。ただし、CuNi からなる複合型テンプレートが CVD プロセスにおいてどのように機能するのか、その表面でグラフェンがどのように成長するのかについては未知の部分が多いため、各種顕微鏡やラマン分光装置、物性測定装置等を駆使してその詳細を調べ、

CVDによるグラフェン形成プロセスの本質的な理解につなげていく。

4. 研究成果

テンプレートの質の向上を目指し、基板材料の再評価およびプロセスの最適化について検討したところ、これまでの実験経験として一般に使用されている石英基板よりもサファイア基板の方がより高品質なグラフェンシートが形成されることが判明した。その効果を定量的に評価する目的にて SEM (Scanning Electron Microscopy) 観察に EBSD (Electron Backscatter Diffraction Pattern) 観察を組み合わせることで、種々の基板上に作製した Cu テンプレートの結晶配列構造が CVD プロセス前後でどの様に変化するか詳細に観察した。その結果、プロセスに伴ってテンプレート表面に形成されるドメインの結晶方位性について基板種に対する大きな依存性があり、石英基板よりもサファイア基板の方がより方位の揃ったドメイン群が形成されることが判明した。

また、CVD プロセス後にテンプレートの Cu 部分を効率的に取り除くための最適条件を絞り込む目的で、既設の真空下 CVD 成膜装置に新たに大型ターボ分子ポンプを付加して真空作製維持能力を強化するとともに外部加熱ランプの出力強化および、発熱量の増加に対応するため冷却機構の強化を行った。この作業と併せて、プロセス条件の最適化に用いるテストパターンの検討に着手するとともに、テンプレート上での CVD 成膜条件の最適化にも取り組んだ。あわせて、CVD プロセス後のポストトリートメントにて取り除く部分 (Cu) とグラフェンシートとの電極接続部材として機能させる部分 (CuNi) を同一基板上に作り込むための実験にも取り組んだ。取り掛かりとして、Cu パターンと Ni パターンの組み合わせによって形成されるテンプレートを部分的に合金化する際の最適条件を抽出する目的にて、特定のラインパターンからなるフォトリソマスクを新規作製した。これらのマスクを使用したリフトオフプロセスを駆使することにより Cu および Ni のテストパターンを 1 mm から 0.01 mm までの線幅において再現性良く石英基板上およびサファイア基板上に作製することに成功した。さらに、これらの技術をもとに Cu、Ni からなるラインパターンを同一基板上に交差させるように積層形成するプロセスを確立し、本研究課題の達成目標のひとつである「複合型 CVD テンプレート」の作製技術構築に一定の目処がたった。続いて、この複合型 CVD テンプレートを後熱処理することで、テンプレートパターンの重ね合わせ部分を局所的に合金化するための条件探索を行った。その結果、サファイア基板上で Cu と Ni を合金化する際の様態は重ね合わせの順番やそれぞれの膜厚によって大きく異なり、安定した複合型テンプレートの作製にはまず Ni パターンをサファイア基板上に形成し、その後十分な厚みを持った Cu パターンを形成することが重要であるという結論に至った。得られた知見をもとに作製された Cu、Ni からなるパターンがひとつの基板に集積された複合型テンプレートを使って CVD プロセスを行い、グラフェン回路の成膜を試みたが、すべてのテンプレート上で同一クオリティのグラフェンを一様に形成させるまでには至らなかった。これは、テンプレートとする金属種によってグラフェンが形成される条件が大きく異なることが原因と考えられ、それぞれの部材に最適化された CVD プロセスを同一基板に対して逐次的に実施するなどの対応が必要であることを示唆している。さらに、CVD プロセス後にグラフェン下の Cu 部材を取り除くための試行実験として、Cu のみで形成されたテンプレートを超高真空下で加熱する実験を行い、 10^{-6} Pa 以下の圧力下にて 1000 程度の加熱を行うことで容易に基板上のパターンを除去できることを確認した。

これらの実験と並行して、テンプレート上におけるグラフェンシート基本物性のボトムアップ的な制御技術に繋がる手法として、有機分子ユニットの基板上重合反応によってボトムアップ的にグラフェンメッシュを作製する手法の開拓に着手した。目的とする構造を作る際の前駆体分子として、窒素を含むトリアジン誘導体を用い、金基板上にてボトムアップ的に重合させることでグラフェンメッシュ状の構造が作製可能であることを STM 観察により確認した。この結果は、窒素を含む前駆体分子を通常窒素を含まない前駆体分子と適宜混合して基板上重合させることでナノカーボンシートへの窒素ドーピングを制御できる可能性を示している。あわせて、Cu(111)、Au(111)それぞれの表面上にて進行するテトラプロモビフェニル分子によるグラフェンメッシュ構造のボトムアップ形成プロセスを SPM によって詳細に観察、比較した結果、重合反応の進み方や最終的に形成される構造が下地基板種の違いによって大きく異なることが判明した。この成果はテンプレティング上 CVD プロセスの最適化には触媒基板として使用する部材の選択が重要であることを示唆しており重要と考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tanaka Shukichi、Tominari Yukihiro、Suzuki Hitoshi	4. 巻 21
2. 論文標題 Work Function of Layered Graphene Prepared by Chemical Vapor Deposition in High Vacuum	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 72 ~ 77
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2023-011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tominari Yukihiro、Suzuki Hitoshi、Tanaka Shukichi	4. 巻 20
2. 論文標題 Morphological Changes in Cu Film Patterns Used in the Catalytic Chemical Vapor Deposition of Graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 207 ~ 213
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2022-035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Shuto Shingae, Hiroyuki Sakaue, Yukihiro Tominari, Toshiki Yamada, Shukichi Tanaka, Hitoshi Suzuki	4. 巻 849
2. 論文標題 Structures formed by tetrabromobiphenyl molecules with adapted orientations on the Au(111) surface	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 141417
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2024.141417	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Y. Nagatomo, T. Kataoka, H. Sakaue, Y. Tominari, S. Tanaka, H. Suzuki
2. 発表標題 Mesh structures formed by hexabromo-triphenylene on Cu(111) and Au(111)
3. 学会等名 36th European Conference on Surface Science（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Tominari, S. Tanaka, H. Suzuki
2. 発表標題 Graphene growth on patterned metal thin films
3. 学会等名 Graphene Week 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松口 海人, 新ヶ 江周人, 坂上 弘之, 富成 征弘, 田中 秀吉, 鈴木 仁
2. 発表標題 Cu(111), Ag(111)基板上におけるテトラブロモビフェニル分子の形成する構造の違い
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木仁
2. 発表標題 グラフェンナノ構造作製のためのボトムアップ技術
3. 学会等名 電子情報通信学会総合大会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kaito Matsuguchi, Shuto Shingae, Hiroyuki Sakaue, Hitoshi Suzuki, Yukihiro Tominari, Shukichi Tanaka
2. 発表標題 Mesh structures formed by tetrabromobiphenyl molecules on Au(111) and Cu(111) surfaces
3. 学会等名 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長友 裕太, 片岡 俊樹, 吉長 旭, 坂上 弘之, 佐藤 仁, 富成 征弘, 田中 秀吉, 鈴木 仁
2. 発表標題 ヘキサプロモトリフェニレンによるナノメッシュ構造の形成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新ヶ江 周人, 坂上 弘之, 富成 征弘, 田中 秀吉, 鈴木 仁
2. 発表標題 テトラプロモビフェニル分子の表面重合反応におけるアニール温度の影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 富成 征弘, 田中 秀吉, 鈴木 仁
2. 発表標題 パターン加工された金属薄膜を用いたグラフェン作製 (III)
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Tanaka, Y. Tominari, H. Suzuki
2. 発表標題 Work Function of Graphene Sheets Fabricated by Chemical Vapor Deposition in Ultra High Vacuum
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Tominari, S. Tanaka, H. Suzuki
2. 発表標題 Graphene growth using patterned copper thin films on quartz substrates
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Matsuguchi, S. Shingae, H. Sakaue, Y. Tominari, S. Tanaka, H. Suzuki
2. 発表標題 Structures formed by tetrabromobiphenyl on Cu(111) and Ag(111)
3. 学会等名 The 10th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 S. Tanaka, Y. Tominari, H. Suzuki, E. Kobayashi
2. 発表標題 Two-dimensional nano-carbon structures derived from self-assembled hydrocarbon molecules via annealing on Cu surface
3. 学会等名 The 10th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 S. Tanaka, Y. Tominari, H. Suzuki, E. Kobayashi
2. 発表標題 Formation of two-dimensional nano-carbon structures derived from self-assembled hydrocarbon molecules via heat treatment on the metal surface
3. 学会等名 Graphene week 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山口 真広, 坂上 弘之, 富成 征弘, 田中 秀吉, 鈴木 仁
2. 発表標題 加熱銅製ノズルを通して蒸着したAu(111)基板上のヘキサプロモトリフェニレン分子のSTM観察
3. 学会等名 第85回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 村中 佑輔, 坂上 弘之, 富成 征弘, 田中 秀吉, 鈴木 仁
2. 発表標題 窒素有無の異なる前駆体分子が形成するメッシュ構造
3. 学会等名 第72回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 富成 征弘, 鈴木 仁, 田中 秀吉
2. 発表標題 パターン加工されたCu-Ni 合金薄膜上におけるグラフェン成膜・評価
3. 学会等名 第72回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	鈴木 仁 (Suzuki Hitoshi) (60359099)	広島大学・先進理工系科学研究科(先)・准教授 (15401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	富成 征弘 (Tominari Yukihiro) (90560003)	国立研究開発法人情報通信研究機構・未来ICT研究所神戸フロンティア研究センター・研究員 (82636)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関