

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02191

研究課題名（和文）カリウム修飾積層グラフェンの物性解明と二次元層状物質用ウエハへの応用

研究課題名（英文）Characterization of potassium-modified layered graphene and its application to wafers for two-dimensional materials

研究代表者

山田 貴壽 (Yamada, Takatoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究チーム長

研究者番号：30306500

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：高移動度グラフェン用基板開発のため、K修飾積層二層グラフェン及びK修飾多層グラフェンを評価し、伝導機構を調べた。放射光XPSでは、グラフェン中にKが1mol%程度含まれていること、K修飾によるフェルミ準位の上方シフトが確認された。TOF-SIMSによる多層グラフェン中のKが面内及び膜厚方向に存在していることがわかった。ラマン分光法ではKは一樣に分布していないことが示され、EBACによりKが存在する領域の抵抗が低いことが示唆された。部分的にK修飾グラフェンを中間層に挿入することで、移動度の増加が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、K修飾グラフェンの構造やグラフェン中のKの機能が確認され、K修飾グラフェンを中間層とすることで、電荷輸送層の移動度が増加することが確認されたことから、二次元材料の機能を引き出す下地材料として有用であることが示唆され、社会的意義が大きい。さらに、本研究で用いた放射光XPSやラマン分光法の結果から、素子作製工程を必要としない電気物性予測に発展する学術的意義がある成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：In order to develop substrates for high mobility graphene, K-modified stacked bilayer graphene and K-modified multilayer graphene were evaluated and the conduction mechanism was investigated. Synchrotron XPS showed that graphene contains about 1 mol% K in stacked two layers graphene and that the up-ward Fermi level shift was confirmed by K modification. TOF-SIMS showed that K in multilayer graphene exists both in-plane and in the thickness direction, however K is not uniformly distributed from the results of Raman spectroscopy. From EBAC characterization, we found that the in-plane resistance of K-modified graphene is not uniform. It was confirmed that the carrier mobility of graphene is increased by partially inserting K-modified graphene between graphene and SiO₂.

研究分野：表面・界面物性

キーワード：グラフェン 電気特性 ドーピング 化学修飾

1. 研究開始当初の背景

グラフェンの優れた特性を引き出した電子・光デバイスの実現には、高品質なウエハ開発が重要となる。しかし、グラフェンの優れた特性は二次元材料である六方晶窒化ホウ素(*h*-BN)上に形成された際にのみ観測されているが、この基材の *h*-BN が高温高压合成法で合成された数 mm サイズであることが、グラフェンデバイス実現の最大の課題である。そのため、気相成長法(CVD)による高品質・平坦・大面積 *h*-BN 合成が世界中で取り組まれているが、全てを実現する *h*-BN の合成には至っていない。*h*-BN に代わる基材及びグラフェンウエハ開発が課題であった。

申請者らが取り組んできたグラフェンの高移動度化の開発過程にて、単層 CVD グラフェンを SiO₂ 上に 2 回積層することで、単層グラフェンの場合と比較して移動度が増加する現象を見出した。さらに、カリウム(K)修飾による移動度増加も確認された。これらは、“電荷輸送層としてのグラフェン”と“基材 SiO₂”の間に、K 修飾単層 CVD グラフェンを一層挿入した新規積層グラフェンを用いたことで、真性特性に近いグラフェンの特性を引き出すことに成功したと考えられる。*h*-BN を要さずにグラフェンの機能を引き出すことができ、なおかつ Si 半導体デバイスで十分な実績を有する SiO₂/Si 基板を用いてのウエハスケールへの適用が可能であるため、グラフェンデバイス応用の加速化が大いに期待される。

2. 研究の目的

“電荷輸送層としてのグラフェン”と“基材 SiO₂”の間に、K 修飾単層 CVD グラフェンを一層挿入した新規グラフェン積層による高移動度化機構が明らかではない。本研究では、ウエハ応用に向けて、K 修飾グラフェン自身の構造、結合状態及びバンド構造の把握と、“電荷輸送層としてのグラフェン”の電流経路の同定を通して、移動度増加の機構を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)試料作製

試料には積層二層グラフェン及び多層グラフェンを用いた。試料作製工程は以下の通りである。

K 修飾積層二層グラフェンの作製には、CVD 法で Cu 箔上に合成された単層グラフェンを用いた。単層 CVD グラフェン表面に PMMA を保持材として塗布し、塩化第二鉄水溶液で銅箔をエッチングした。その後、別の単層 CVD グラフェン表面に PMMA/単層 CVD グラフェンを転写し、積層構造を形成した。塩化第二鉄水溶液による銅箔エッチング後に、PMMA/積層二層グラフェンを水酸化カリウム水溶液中に浸し、リンス後に SiO₂/Si 基板または石英基板上に転写した。最後に PMMA をアセトンで除去することで、K 修飾積層二層グラフェンを作製した。

K 修飾多層グラフェンの作製には、Ni 箔上に成膜された多層グラフェン(約 40nm 厚)を用いた。保持材として PMMA を多層グラフェン表面に塗布し、塩化第二鉄水溶液による Ni 箔エッチング後に、水酸化カリウム水溶液に浸し、リンス後に SiO₂/Si 基板または石英基板上に転写した。アセトンで PMMA を除去し、K 修飾多層グラフェンを得た。

比較として、ノンドープ積層二層グラフェン及びノンドープ多層グラフェンを SiO₂/Si 基板または石英基板上に作製した。

(2)放射光光電子分光(SR-XPS)法によるカリウム濃度算出とフェルミ準位の評価

K 修飾積層二層グラフェン/石英を用いて、Spring-8 の BL23SU にて評価した。放射光エネルギーは 700 eV とした。

(3)カリウム原子の面内及び膜厚方向の分布評価

飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)により、K 修飾多層グラフェンの面内及び深さ方向のカリウムの分布を評価した。エッチング及び分析には、それぞれ Cs⁺イオンビーム及び Bi⁺イオンビームを用い、⁴¹K⁺イオンを計測した。

(4)ラマン分光法によるキャリアドーピング効果の評価

レーザー波長及びレーザー径は、532 nm 及び約 0.7 μm である。大気中、室温で測定した。G バンドピーク位置のシフトを評価した。

(5)電子線吸収電流(EBAC)法による電気伝導特性評価

石英上に作製した K 修飾多層グラフェンを機械剥離法により厚み 4 nm 程度に薄片化し、その薄片化したグラフェンを SiO₂/Si に転写し、バックゲート型電界効果トランジスタ(FET)を作製した。EBAC 評価は、走査型電子顕微鏡内で電子線加速電圧を 3.0 keV の条件で観察した。

4. 研究成果

(1) K 修飾積層二層グラフェンの評価結果

図 1 に、SR-XPS により測定した C1s スペクトルを、図 2 に K2p スペクトルを示す。カリウム修飾により C1s スペクトルの高エネルギー側へのシフトが観測された。これは、カリウム修飾によりフェルミレベルの上方シフトを示唆している (図 3)。また、K 修飾積層二層グラフェン

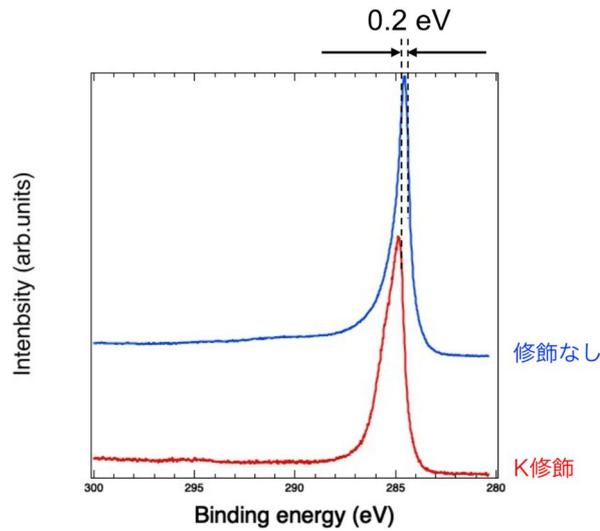


図 1 積層二層グラフェンの SR-XPS による C1s スペクトル

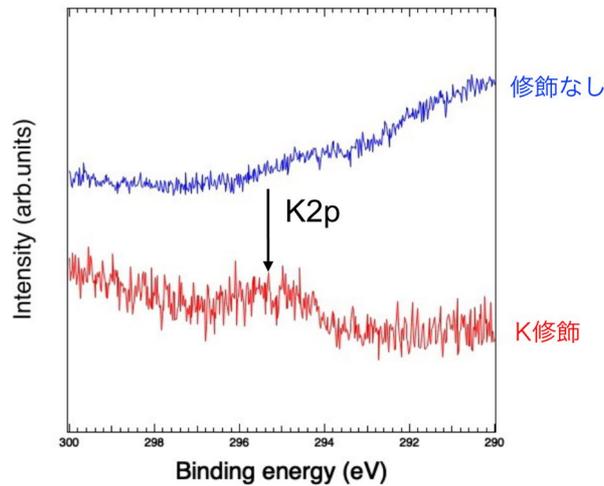


図 2 積層二層グラフェンの SR-XPS による K2p スペクトル

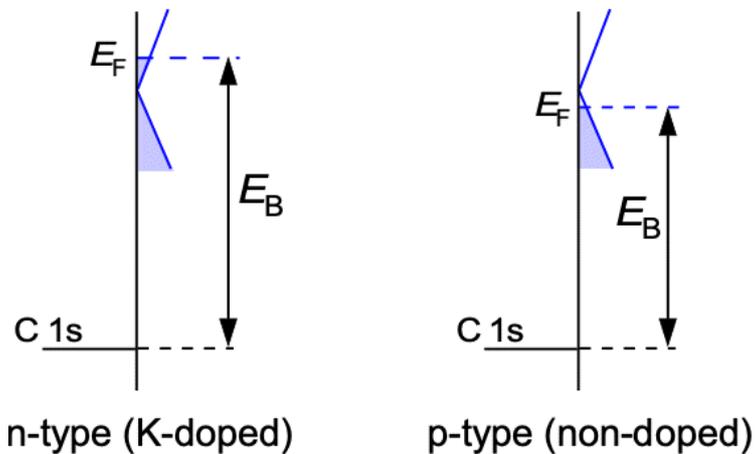


図 3 C1s スペクトルから推察される積層グラフェンのバンド図

のみに **K2p** ピークが観測され、カリウムが含まれていることが確認できた。本研究で開発したアクティブシャーリー法による解析により、カリウムが **1mol%**含まれていることを明らかとした。

(2) **K** 修飾多層グラフェンの評価結果

TOF-SIMS による $^{41}\text{K}^+$ イオンの面内分布を評価した結果(図 4)、**K** は全面から検出され、局在していないが一様でないことがわかった。深さ方向分析(図 5)からは、膜厚方向にも **K** が添加されていることがわかった。**TOF-SIMS** が多層グラフェンの不純物評価に適していることが明らかとなったが、定量化には標準サンプルの作製が必要である。

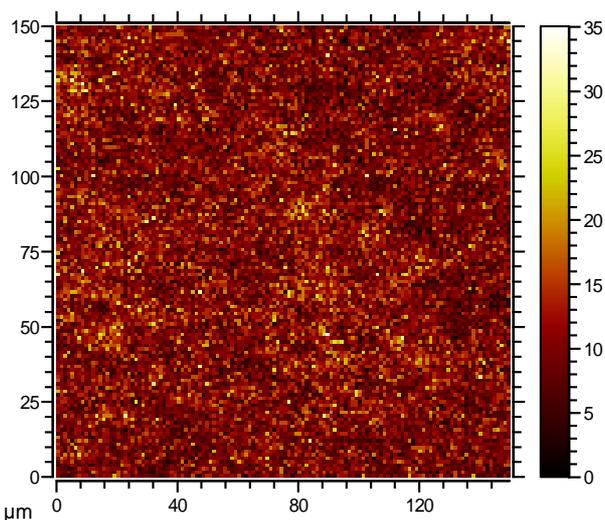


図 4 **K** 修飾多層グラフェンの $^{41}\text{K}^+$ イオンの面内分布

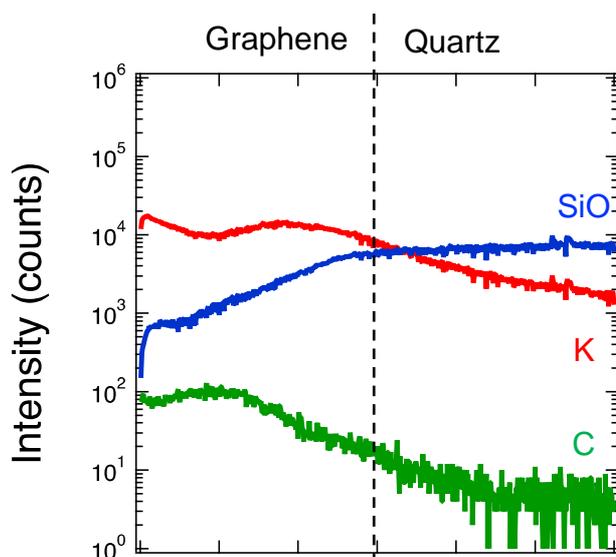


図 5 **K** 修飾多層グラフェンの $^{41}\text{K}^+$ イオンの深さ分布

K 修飾多層グラフェンを **EBAC** で評価した結果、チャンネル内でコントラストが異なる領域が観察された(図 6)。コントラストの明暗それぞれの領域をラマン分光法で測定した結果(図 7)、コントラストが明るい領域では、**G** バンドピークの高波数側へのシフトが確認された。得られた結果は、**K** が面内に一様に分布しておらず、**K** が存在する領域で電子密度が高く、導電性が高い領域が形成されたと考えられる。

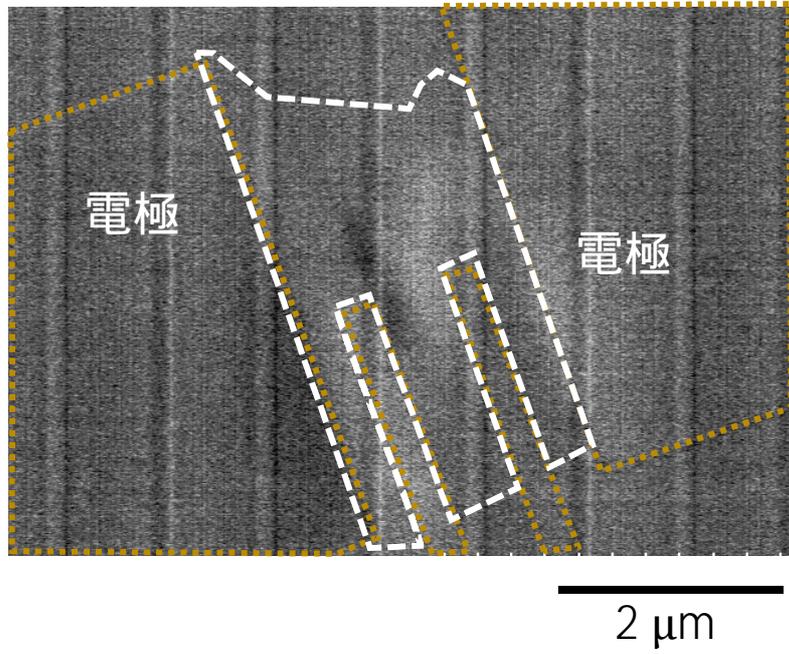


図 6 K 修飾多層グラフェンの EBAC 像

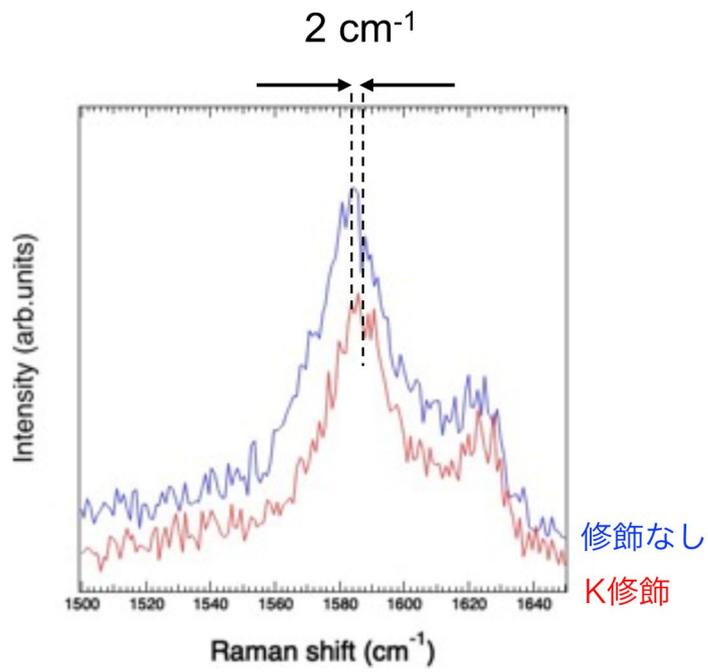


図 7 K 修飾多層グラフェンのコントラストの明暗領域のラマンスペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamada Takatoshi, Okigawa Yuki, Hasegawa Masataka, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi	4. 巻 10
2. 論文標題 Relationship between mobility and strain in CVD graphene on h-BN	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 085309 ~ 085309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0019621	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 -
1. 著者名 Ogawa Shuichi, Tsuda Yasutaka, Sakamoto Tetsuya, Okigawa Yuki, Masuzawa Tomoaki, Yoshigoe Akitaka, Abukawa Tadashi, Yamada Takatoshi	4. 巻 605
2. 論文標題 Evaluation of doped potassium concentrations in stacked Two-Layer graphene using Real-time XPS	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 154748 ~ 154748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2022.154748	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 -
1. 著者名 John J. D., Nishimoto S., Kadowaki N., Saito I., Okano K., Okano S., Zahn D. R. T., Masuzawa T., Yamada T., Chua D. H. C., Ito T.	4. 巻 93
2. 論文標題 Quantum device designing (QDD) for future semiconductor engineering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 034703 ~ 034703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0081544	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 該当する
1. 著者名 Okigawa Yuki, Masuzawa Tomoaki, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Yamada Takatoshi	4. 巻 562
2. 論文標題 Temperature dependence of carrier mobility in chemical vapor deposited graphene on high-pressure, high-temperature hexagonal boron nitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 150146 ~ 150146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2021.150146	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 -

1. 著者名 Masuzawa Tomoaki, Okigawa Yuki, Ogawa Shuichi, Takakuwa Yuji, Hatakeyama Kazuto, Yamada Takatoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis and characterization of potassium-doped multilayer graphene prepared by wet process using potassium hydroxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Express	6. 最初と最後の頁 030004 ~ 030004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2632-959x/ac1454	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 Choi Jongbeom, Okimura Nana, Yamada Takatoshi, Hirata Yuki, Ohtake Naoto, Akasaka Hiroki	4. 巻 116
2. 論文標題 Deposition of graphene-copper composite film by cold spray from particles with graphene grown on copper particles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108384 ~ 108384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2021.108384	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 -

1. 著者名 小川 修一, 山田 貴壽	4. 巻 37(2)
2. 論文標題 並進運動エネルギーで誘起されるO2分子のグラフェン透過現象	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 NEW DIAMOND	6. 最初と最後の頁 30-31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 小川修一, Hisato Yamaguchi, Edward F. Holby, 山田貴壽, 吉越章隆, 高桑雄二	4. 巻 26(3)
2. 論文標題 高運動エネルギーO2分子に対するグラフェンのガスバリア性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA利用者情報	6. 最初と最後の頁 251-255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 該当する

1. 著者名 山田 貴壽、小川 修一	4. 巻 47
2. 論文標題 単層CVDグラフェンの酸素ガスバリア特性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 92-97
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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26件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Shuichi Ogawa, Yasutaka Tsuda, Yuki Okigawa, Tomoaki Masuzawa, Akitaka Yoshigoe, Tadashi Abukawa, Takatoshi Yamada
2. 発表標題 Potassium desorption from K-doped stacked graphene
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田貴壽
2. 発表標題 グラフェン系材料のバリア膜・保護膜特性と応用
3. 学会等名 第44回Clayteamセミナー/EBISワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田貴壽
2. 発表標題 グラフェン合成と高機能化技術開発
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会 材料技術・環境調和型実装技術委員会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田貴壽
2. 発表標題 2次元材料の導電性制御とデバイス応用
3. 学会等名 次世代真空エレクトロニクス研究会 第8回研究会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takatoshi Yamada, Yuki Okigawa, Takashi Taniguchi
2. 発表標題 Thickness dependence of h-BN on electrical properties of CVD graphene
3. 学会等名 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2022 (NDNC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増澤智昭、沖川侑揮、三宅拓、青木徹、三村秀典、山田貴壽
2. 発表標題 Doping Bromine to Graphene by a Wet Process
3. 学会等名 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2022 (NDNC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖川侑揮、増澤智昭、中島秀朗、岡崎俊也、山田貴壽
2. 発表標題 EBAC characterization for potassium-doped CVD multilayer graphene
3. 学会等名 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2022 (NDNC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川修一、津田泰孝、坂本徹哉、沖川侑揮、増澤智昭、吉越章隆、虻川匡司、山田貴壽
2. 発表標題 Potassium desorption from K-doped stacked graphene
3. 学会等名 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2022 (NDNC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 貴壽、沖川 侑揮、増澤 智昭、小川 修一、谷口 尚
2. 発表標題 CVDグラフェンの電気特性のh-BN膜厚依存性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原一真、山田貴壽、葛巻徹
2. 発表標題 グラフェン形成に及ぼす固体炭素源C60薄膜とNi触媒の膜厚及び熱処理条件の影響
3. 学会等名 第36回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖川侑揮、山田貴壽
2. 発表標題 パーシステントホモロジーを利用したCVDグラフェンの移動度と表面ラフネスの相関関係の解析
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田貴壽
2. 発表標題 グラフェン系材料の合成と高機能化技術開発
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会 サステナブル高機能材料研究会 第2回公開研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田貴壽
2. 発表標題 グラフェン合成・材料特性と応用探索
3. 学会等名 第 34 回 光ものづくりセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Okigawa, Toamoaki Masuzawa, Kenni Watanabe, Takashi Taniguchi, Takatoshi Yamada
2. 発表標題 Carrier scattering mechanism of CVD graphene
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増澤智昭, 沖川侑揮, 三宅拓, 中川央也, 青木徹, 三村秀典, 山田貴壽
2. 発表標題 臭素添加によるグラフェン導電性制御
3. 学会等名 第35回ダイヤモンドシンポジウムプログラム 2021年11月17日
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖川侑揮, 中島秀朗, 岡崎俊也, 山田貴壽
2. 発表標題 カリウム添加多層グラフェンにおけるEBAC評価
3. 学会等名 第35回ダイヤモンドシンポジウムプログラム 2021年11月17日
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Kulicek, T. Yamada, B. Rezek
2. 発表標題 Microscopic thickness-dependent opto-electronic characterization of CVD Graphene/h-BN heterostructures
3. 学会等名 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Yamada, Y. Okigawa, M. Hasegawa, K. Watanabe, T. Taniguchi
2. 発表標題 Effects of Strain in CVD Graphene on Mobility
3. 学会等名 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Yamada, K. Hatakeyama, Y. Okigawa, S. Ogawa, Y. Takakuwa, T. Masuzawa
2. 発表標題 Characterization of K-doped multilayer graphene by wet process
3. 学会等名 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田貴壽、増澤智昭、小川修一、高桑雄二、沖川侑揮
2. 発表標題 カリウム添加多層グラフェンの電気特性評価
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 小川修一、山田貴壽、沖川侑揮、増澤智昭、津田泰孝、吉越章隆、虻川匡司
2. 発表標題 動的 Shirley 法を用いた二層グラフェン中微量ドーパントのXPS測定
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 小川修一
2. 発表標題 リアルタイム光電子分光法による表面反応キネティクスの複合解析
3. 学会等名 令和 3 年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖川侑揮、山田貴壽、渡邊賢司、谷口尚
2. 発表標題 CVDグラフェン/HPHT h-BN構造の電気伝導特性の温度依存性
3. 学会等名 第34回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田貴壽、畠山一翔、沖川侑揮、増澤智昭、小川修一、高桑雄二
2. 発表標題 水酸化カリウム水溶液を用いて作製したカリウム添加多層グラフェンの評価
3. 学会等名 第34回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖川侑揮、渡邊賢司、谷口尚、山田貴壽
2. 発表標題 CVDグラフェン/HPHT h-BN積層構造におけるシート抵抗の温度依存性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川修一、山田貴壽、津田泰孝、吉越章隆、虻川匡司
2. 発表標題 ガスバリア特性評価のためのグラフェン用触媒金属膜の検討
3. 学会等名 日本表面科学会東北北海道支部 2020年度講演会
4. 発表年 2021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	小川 修一 (Shuichi Ogawa) (00579203)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	

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	岡崎 俊也 (Toshiya Okazaki) (90314054)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・副 研究センター長 (82626)	

	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
研究協力者	沖川 侑揮 (Yuki Okigawa)		

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