

PRESS RELEASE (2024/02/09)

世界初、グラフェンなどの二次元材料テープを開発 二次元材料を高効率、簡単に転写可能な技術で次世代半導体の開発に貢献

ポイント

- ① グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドなどの原子厚みの二次元材料が大きな期待を集めているが、成長基板からシリコンやフレキシブル基板などへの「転写」が難しかった。
- ② 二次元材料を転写できる、UV光によって粘着力が大きく変化するテープの開発に成功。これにより、誰でも二次元材料を容易に転写できるようになる。
- ③ 本UVテープによる転写は、さまざまな二次元材料に適用可能で、大面積転写もできることから、二次元材料の研究や生産プロセスを加速し、新産業創出に大きく貢献できる。

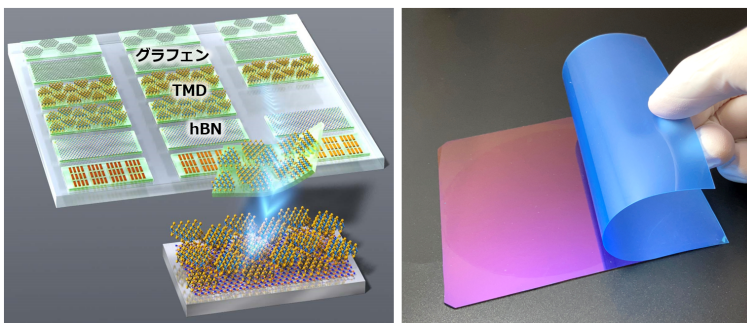
概要

近年の情報化社会の進展に伴い、半導体デバイスには高速化や省電力化が求められていますが、次世代のデバイス材料として期待されているのがグラフェンをはじめとする原子の厚みしかない究極に薄い二次元の原子シート（二次元材料）です。しかし、二次元材料の多くは成長基板からシリコンやフレキシブル基板に移す「転写」というプロセスが使われますが、この転写の際に二次元材料が破れたり、保護膜の高分子が残って特性低下につながったりすることなどが知られています。また、保護膜の除去には有機溶媒が必要なためフレキシブル基板には使えない、転写に長時間かかる、高度な転写技術が必要といった課題が多くありました。

九州大学グローバルイノベーションセンターの吾郷浩樹主幹教授、日東電工株式会社、合同会社二次元材料研究所、中央大学の李恒助教・河野行雄教授、九州大学先端物質研究所の吉澤一成教授、九州大学大学院総合理工学研究院の辻雄太准教授、大阪大学産業科学研究所の末永和知教授、産業技術総合研究所の林永昌主任研究員らの研究グループは、NEDOの支援を受けて、二次元材料に特化した紫外線で粘着力が低下する機能性テープを開発することに成功しました。この方法では、保護膜や有機溶媒を使う必要がなく、エンドユーザーでも簡単に転写できる手軽さもあります。また、このテープ転写はグラフェンに限らず、半導体や絶縁体の二次元材料にも使えます。さらに、テープ転写したグラフェンを使って、フレキシブルなテラヘルツのセンサーも実現しました。

本研究は、これまで難しかった二次元材料の大面積での転写・製造プロセスに大きな進歩をもたらすものであり、半導体を含む次世代産業の創出に大きく貢献すると期待されます。

本研究の成果は2024年2月9日(金)午後7時(日本時間)発行の英国科学誌「Nature Electronics」オンライン版で公開されました。



(左) さまざまな二次元材料のテープ転写のイメージ、(右) 単層グラフェンのテープ転写のイメージ写真

研究者からひとこと：

グラフェンをはじめとする二次元材料は、とても大きな可能性を有していますが、合成後に他の基板に移す「転写」が大きな課題でした。今回の転写テープの実現は、二次元材料の研究開発のスタイルを大きく変え、エレクトロニクスなど新産業の創出を大きく後押しする成果です。

【研究の背景と経緯】

グラフェンに代表される、原子厚みの究極的に薄い二次元の原子シート（「二次元材料」と呼びます）が、ポストシリコン半導体、6Gなどの次世代通信、フレキシブルデバイス、光・磁気・バイオセンサーなど将来のエレクトロニクス産業で重要な役割を果たすと期待されています。例えば、炭素からなるグラフェンは物質中で最高のキャリア移動度（※1）を示すことから、集積回路や各種センサーへの応用が進められています。また、遷移金属ダイカルコゲナイド（transition metal dichalcogenide (TMD)）（※2）と呼ばれる半導体の二次元材料は、極薄のチャンネル材料として優れた動作を示します（シリコン半導体は極薄になると酸化膜が生じて大幅に特性が低下するため使えなくなります）。その他にも、六方晶窒化ホウ素（hexagonal boron nitride (hBN)）は絶縁性の二次元材料で、グラフェンやTMDなどの特性向上に役立つとともに、ガスバリア性にも優れています。さらに、これらの二次元材料を積層することで、より多様な物性が得られ、デバイスの特性もより一段と向上することが分かっています。

しかしながら、二次元材料のデバイス作製には、金属などの成長基板からシリコン基板やフレキシブルなプラスチック基板などに移す「転写」というプロセスを行う必要がありますが、これが多くの問題を引き起こします。なぜなら、グラフェンは銅触媒の上に化学蒸着法（CVD法）（※3）と呼ばれる方法で大面積に合成することができますが、銅の上でデバイスを作ってしまうと銅に電気が流れてしまい、グラフェンの優れた特性が発揮できないからです。図1に単層グラフェンの一般的な転写プロセスを示します。グラフェンは極めて薄いので簡単に破れてしまいますので、CVD合成後に高分子でグラフェンを保護しながら扱います（図1(a,b)）。その後、基板を酸溶液などに浸すことで銅を溶解させて、高分子保護膜/グラフェンだけにして溶液から取り出します（図1(c,d)）。洗浄した後にシリコン基板などに移し（図1(e)）、最後に高分子をアセトンなどの有機溶媒に浸して除去します（図1(f)）。この方法では、(1) 転写時に高分子と一緒にグラフェンが破れやすい、(2) 高分子を除去するのに有機溶媒が必要で、プラスチック基板には使えない、(3) 完全に高分子を除去できずグラフェンの表面に残ってしまう、(4) エッチングに時間がかかる上、銅を溶かすために銅の再利用ができず、環境負荷が大きい、(5) 大きな面積になるほど破れやすい、(6) 転写の経験のある研究者が行う必要がある、といった多くの課題がありました。こういった破れや汚染は、二次元材料の本来の特性を著しく低下させてしまうことから、簡便で作業員を選ばず、大面積の基板に使える転写法が求められていました。

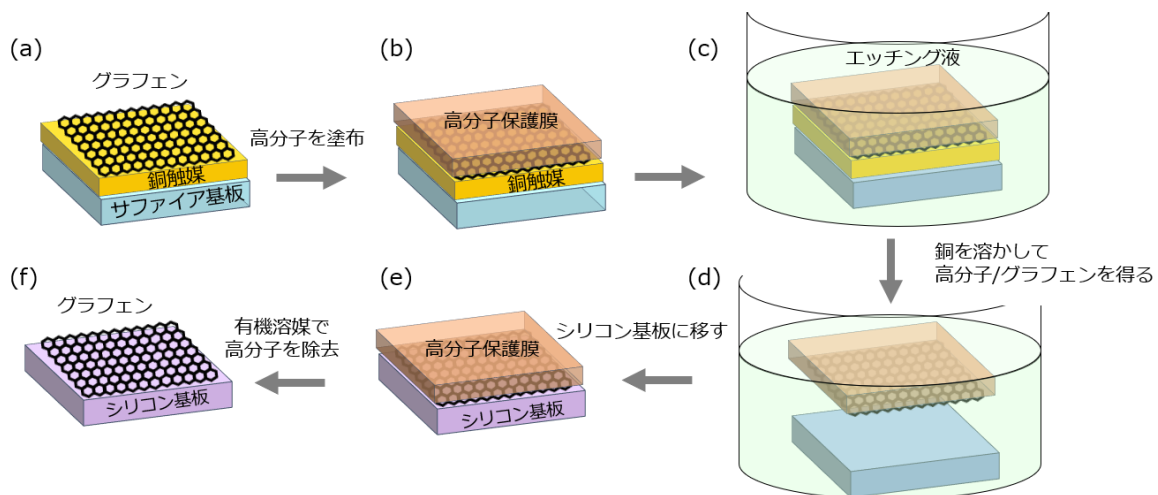


図1 一般的なグラフェンの転写法。多くの課題があり、新たな転写法が求められていた。

【研究の内容と成果】

二次元材料の合成において多くの知見と優れた技術を持つ九州大学の研究チームと、幅広い業界に向けて高性能材料を開発・販売してきた日東電工の両者が共同研究を行うことで、上記の転写の問題を解決する新たなテープの開発に成功しました。さまざまな機能性テープを検討した結果、紫外光 (UV 光) を照射すると粘着力が 1/10 程度に小さくなるテープ (ここでは UV テープと呼びます) を用いることで、高効率なグラフェンの転写を実現しました。この研究のポイントは、粘着力が強い状態で UV テープをグラフェンに密着させることでしっかりテープ側に「キャッチ」して、UV 光で粘着力が弱まった状態で「リリース」して基板に移す、という「キャッチ・アンド・リリース」のアイデアです。科学的には、UV 光でグラフェンと粘着剤のファンデルワールス力を制御して転写につなげたことを意味します。本研究では、効率的にグラフェンに適したテープを開発するため、人工知能 (AI) を駆使して研究開発を行い、最高で 99% の転写率を達成しました。さらに、従来の高分子転写よりも欠陥や残渣が少なく、かつ転写を短時間で行うこともできるようになりました。

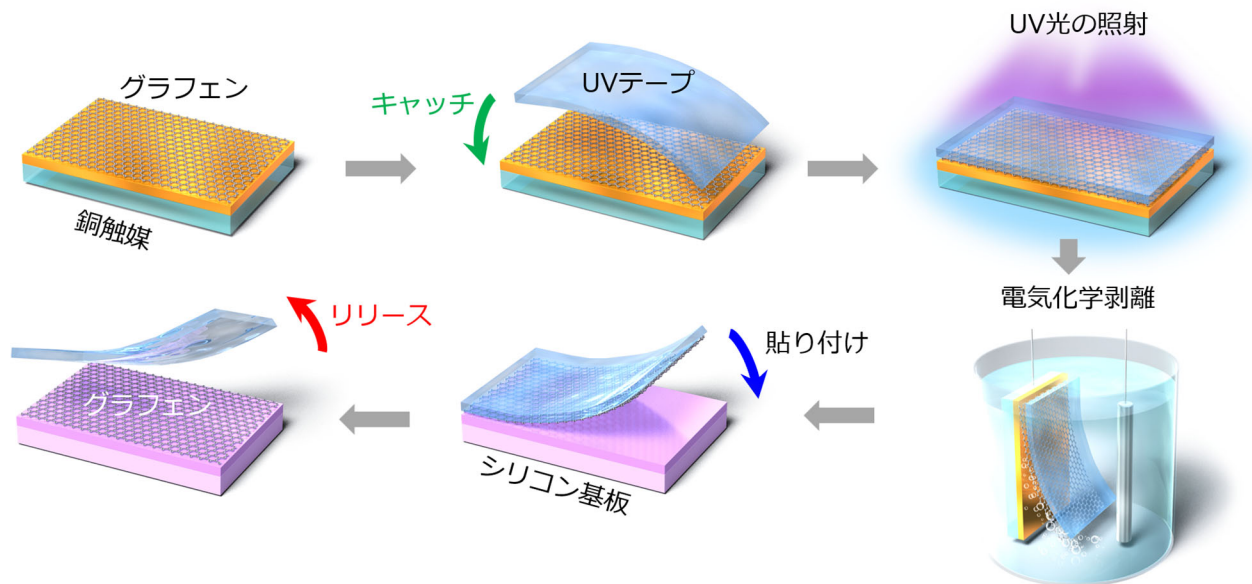


図2 今回開発した UV テープによるグラフェンの革新的転写法

図1に示した通常の方法と図2のUVテープ転写法を比較したのが図3です。図3(a)がUVテープによって転写されたグラフェン、図3(b)がPMMAと呼ばれる高分子保護膜を用いて転写したグラフェンの顕微鏡像です。UVテープによるグラフェン(図3(a))は従来法に比べると破れや残渣が大幅に少なく、かつ表面が平滑であることが確認できました。さらに、グラフェンのトランジスタを作って、グラフェンの中を流れるキャリア移動度を測定したところ、UVテープの転写膜でより高い移動度分布を得ることができました(図3(c))。また、図2に示した方法を使うと、銅触媒を何度も再利用することができます。

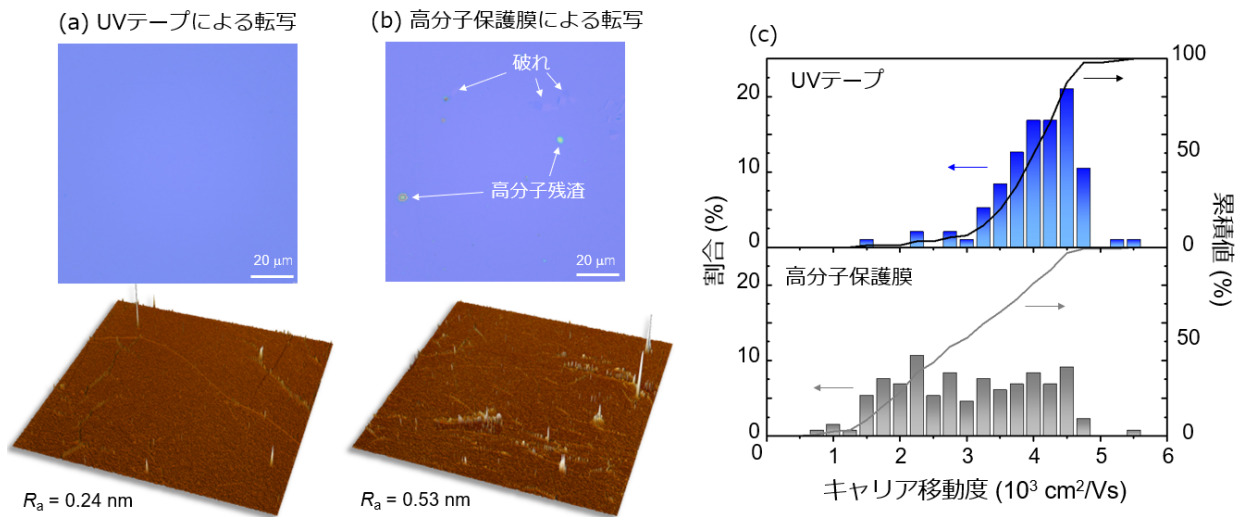


図 3 本転写法と従来法の比較。(a,b) UV テープと高分子を用いてシリコン基板に転写した単層グラフェンの光学顕微鏡像 (上) と原子間力顕微鏡像 (下)。 R_a の値は表面粗さを示す。(c) それぞれのグラフェンを用いて作製したトランジスタのキャリア移動度の比較。

このテープ転写法はグラフェンだけでなく、他の二次元材料にも適用することができます。私たちはテープの粘着剤などを最適化して、半導体の二次元材料である TMD や絶縁性の hBN も転写できるようにしました。図 4(a)は代表的な TMD である二硫化モリブデン (MoS_2) を転写した結果で、三角形のグレインと全面膜が、ともにきれいに転写できているのが分かります。また、図 4(b)に示すように、この MoS_2 で良好なトランジスタ動作が確認できており、テープ転写でも十分な特性が得られることを確認できました。この結果は 2030 年代に期待されている TMD による次世代半導体応用につながるものといえます。

図 4(c,d)は hBN を転写した結果です。ここでは hBN→グラフェン→hBN と 3 回転写を行っています。このように、本研究で開発した UV テープを使うことで、複数の二次元材料を重ねた積層構造まで作製することができます。

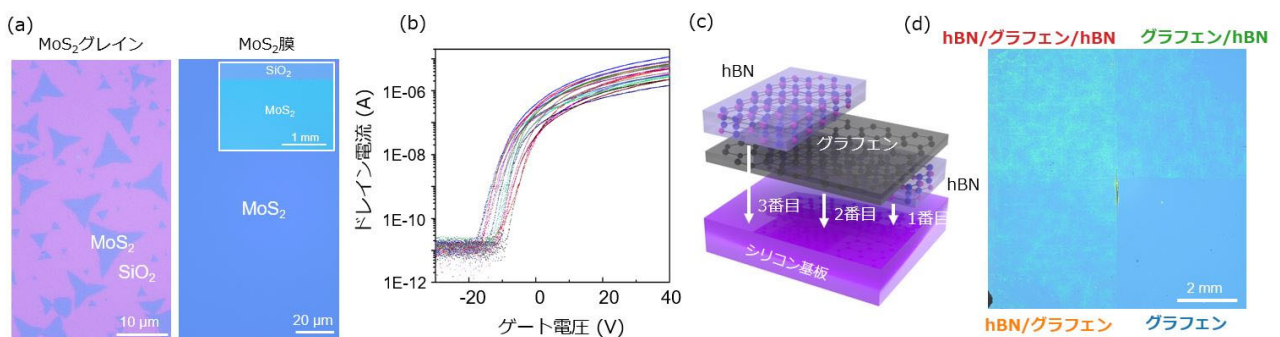


図 4 二次元半導体 (MoS_2) と絶縁体 (hBN) の UV テープ転写。(a) MoS_2 の三角形グレインと全面膜の転写後の顕微鏡写真。(b) 転写した半導体 MoS_2 のトランジスタ特性。(c) テープを 3 枚用いて行ったグラフェンと hBN の多重積層の模式図。(d) 実際の転写膜の写真。

UV テープは、高分子膜とは違い、ある程度の硬さがあるので、はさみなどでカットして取り扱うことができます。図 5 に示すように、MoS₂ をキャッチしたテープをはさみでカットして、得られた小さなテープを所望の位置に貼り付けて転写し、最後に電極を取り付ければ、簡単に多数の MoS₂ デバイスを得ることができます。この方法の利点は、必要なところだけに二次元材料を貼り付ければ良いので、大幅に二次元材料を節約できる、つまり省エネルギー、低コスト、低環境負荷につながるということです。その他にも、方向の揃った二次元材料を使って、角度を変えながら積層することもできるという利点があります。

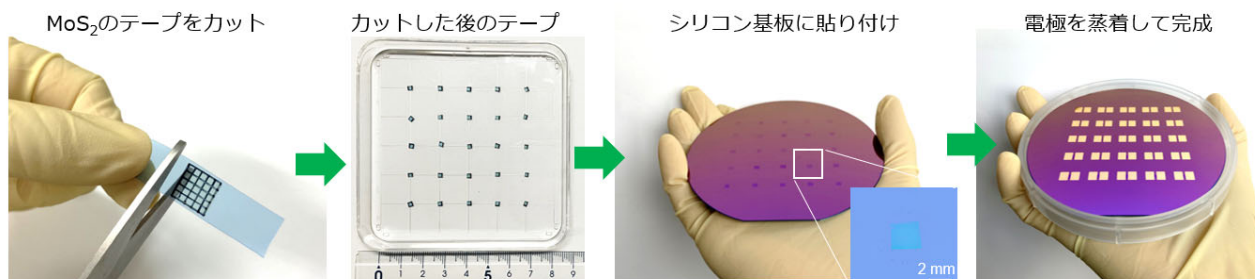


図 5 MoS₂ をキャッチした UV テープをカットすることによるパターン転写。必要なところに MoS₂ を転写するだけなので、MoS₂ の使用量を大幅に減らすことができ、コストダウンやプロセスの簡便化につながる。

UV テープによる転写は他にも利点があります。高分子保護膜と違って「リリース」時に有機溶媒を使う必要がなく、かつ柔軟性もあるため、図 6 のように、さまざまな素材や形状のものに転写することができます。特に、プラスチック製の眼鏡やフレキシブルなポリマー基板に転写できることは大きな利点と言えます。また、半導体の MoS₂ を導電性のあるグラフェン電極ではさんだ構造もテープ転写では可能です (図 6(d))。

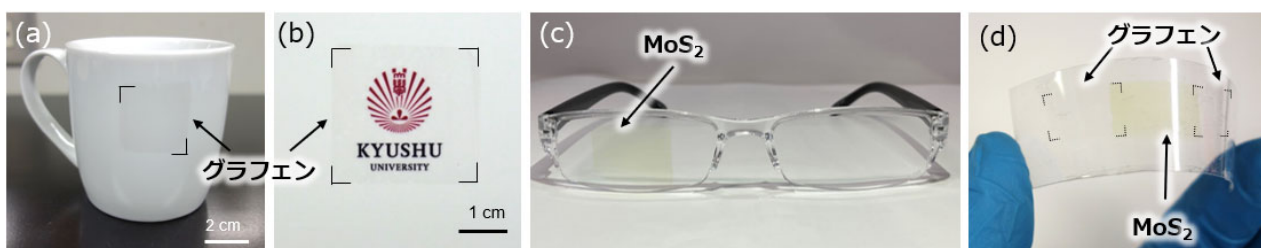


図 6 UV テープを使うことでさまざまな材料や形状への転写が可能になる。(a) マグカップに転写した単層グラフェン。(b) 紙に転写したグラフェン。(c) プラスチック製の眼鏡に転写した MoS₂。(d) フレキシブルなプラスチック基板 (PEN 基板) に転写したグラフェンと MoS₂ の積層膜。

プラスチックに転写したグラフェンの応用として、テラヘルツ波 (THz 波) (※4) を使ったセンサーを作製しました。図 7(a) はプラスチック基板上に、UV テープで転写したグラフェンに電極を取り付けたものです。この上に、ナイフと紙を中に入れた封筒を置きます (図 7(b))。そしてその上から THz 波を照射してグラフェンに生じる電圧を測定しました。そうすると図 7(c) のように、ナイフがはっきりと識別できるようになりました。さらに、よく見ると紙片も封筒の中に入っていることが確認できます。こ

の測定は、空港などでのセキュリティー等に利用でき、グラフェンが THz センサーとして有効であることを示しています。その他にも、私たちはグラフェンデバイスが熱センサーとして利用できることを見出しています。



図 7 UV テープ転写したグラフェンのテラヘルツのセンサー応用。(a) プラスチック上の単層グラフェンのセンサー。(b) 封筒に入れる前のナイフと紙片。(c) グラフェンを用いて検出した、封筒の中のナイフと紙片。

最後に、図 8 に UV テープのライブラリーを示します。グラフェン、hBN、 MoS_2 、そして WS_2 がテープに貼り付けてあり、ユーザーはこれを手にとって、ユーザー自身の基板に貼り付けて剥がすだけで二次元材料を転写することができるようになります。極めて簡便な手法をエンドユーザーに提供することにより、本転写法が二次元材料の産業化に大きな役割を果たすと期待できます。

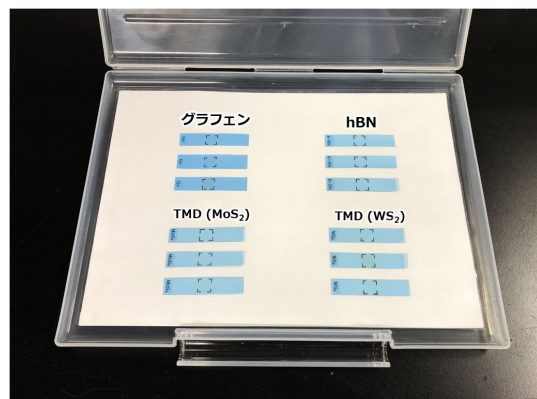


図 8 二次元材料テープのライブラリー。子ども用のシールのように、テープを貼って剥がすことで二次元材料を転写できます。写真の中の二次元材料の大きさは 10 mm 角。

【今後の展開】

今回開発したのは、極めてユニークで、革新的な転写法ですので、多くの研究者に使えるようにして、二次元材料研究の活性化や、二次元材料の新たな応用分野の開拓、そして新産業創出につなげていきたいと考えています。また、現在は最大で 4 インチ ($\phi 100$ mm) のグラフェンが転写できていますが、ポストシリコンデバイスやセンサーなどの産業応用を見据えて、より大きなウエハーレベルでの転写を各種二次元材料で目指していきます。さらに、多くの大学や企業との積極的な産学連携活動を通じて二次元材料の実用化も推進していきます。

【用語解説】

(※1) キャリア移動度

物質に電場をかけたときの、キャリア（電子、正孔）の移動する速さに相当する。移動度が高いほど、デバイス動作が速くなることから、デバイス材料の重要な指標の一つである。単位は cm^2/Vs で表される。

(※2) 遷移金属ダイカルコゲナイド（TMD）

モリブデンやタングステンなどの遷移金属と、硫黄やセレンなどのカルコゲン（第 16 族元素）から構成される、厚さが約 1 nm の二次元材料。1~2 eV のバンドギャップをもつ半導体で、 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるキャリア移動度を示すことから、ポストシリコン材料として期待を集めている。

(※3) 化学蒸着法（CVD 法）

600~1200 °C に加熱しながら、高温の原料と基板を反応させて二次元材料を合成する手法で、大面積にも合成できる方法として世界的に広く使われている。本研究では、グラフェンの場合は銅基板とメタン、hBN の場合は鉄ニッケル合金とボラジン ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)、 MoS_2 の場合はサファイア基板と MoO_3 と硫黄を用いている。全ての基板において「転写」が必要である。なお、二次元材料の研究開発においてシリコン基板を用いることが一般的で、多くの報告があるため、本研究でもシリコン基板を標準的な転写先として用いた。

(※4) テラヘルツ波（THz 波）

30 μm から 3 mm 程度の波長をもつ光。低エネルギーで高い物質透過性をもつことから、非破壊検査や物質の同定などに用いられる。また高い周波数をもつ電磁波であることから情報通信への応用研究も活発に行われている。本研究では、THz 発生装置から発生させた THz 波を用い、障害物を透過した後の THz 波の検出をグラフェンデバイスで行った。

【謝辞】

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構先導研究プログラム「高機能テープを用いた二次元材料の革新的転写法の開発」(JPNP14004)、文部科学省科学研究費補助金学術変革領域研究(A)「2.5次元物質科学：社会変革に向けた物質科学のパラダイムシフト」(21H05232、21H05233、21H05235、22H05470、22H05478)（領域代表者：吾郷浩樹）、日本学術振興会（JSPS）科学研究費補助金（23K18878、19K22113、18H03864）（研究代表者：吾郷浩樹）（21K04996、22H05146）（研究代表者（分担者）：辻雄太）、（22F22358）（研究代表者：末永和知）、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業チーム型研究（CREST）「原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能」（研究統括：君塚信夫）における研究課題「ナノ空隙を利用した原子・分子の配列制御と物性測定法開発」（JPMJCR20B1）（研究代表者：末永和知）、「ナノスケール・サーマルマネージメント基盤技術の創出」（研究統括：丸山茂夫）における研究課題「二次元材料とナノ計測の融合による相変化伝熱の革新」（JPMJCR18I1）（研究代表者：高橋厚史）、未来社会創造事業・本格研究「共通基盤」領域（運営統括：長我部信行）における研究課題「カスタマイズ可能な光学センシングの確立と社会・生活に新たな価値をもたらす光情報の高度利用創出」（JPMJMI23G1）（研究代表者：河野行雄）、神奈川県立産業技術総合研究所（KISTEC）戦略的研究シーズ育成事業における研究課題「非破壊画像検査用スマートシートの創出」（研究代表者：河野行雄）の助成を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：Nature Electronics

タイトル：Ready to transfer two-dimensional materials using tunable adhesive force tapes

著者名：Maki Nakatani, Satoru Fukamachi, Pablo Solís-Fernández, Satoshi Honda, Kenji Kawahara, Yuta Tsuji, Yosuke Sumiya, Mai Kuroki, Kou Li, Qiunan Liu, Yung-Chang Lin, Aika Uchida, Shun Oyama, Hyun Goo Ji, Kenichi Okada, Kazu Suenaga, Yukio Kawano, Kazunari Yoshizawa, Atsushi Yasui, Hiroki Ago

D O I : 10.1038/s41928-024-01121-3

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 グローバルイノベーションセンター 主幹教授 吾郷 浩樹（アゴウ ヒロキ）

TEL：092-583-8852 FAX：092-583-8852

Mail：ago.hiroki.974@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

日東電工株式会社 ブランドコミュニケーション部

TEL：06-7632-2101 FAX：06-7632-2568

Mail：communication_group@nitto.co.jp

中央大学 研究支援室

TEL：03-3817-7423、1675 FAX：03-3817-1677

Mail：kkouhou-grp@g.chuo-u.ac.jp

大阪大学 産業科学研究所 広報室

TEL：06-6879-8524 FAX：06-6879-8524

Mail：kouhou-staff@sanken.osaka-u.ac.jp

産業技術総合研究所 ブランディング・広報部 報道室

Mail：hodo-ml@aist.go.jp