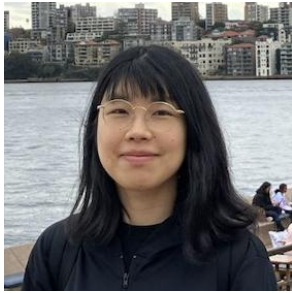


二次元層状材料を用いたテラヘルツデバイス実現に向けた原子層作製・転写技術開発

Advanced fabrication and transfer technologies of 2D materials for terahertz devices



小野寺桃子 (Momoko ONODERA, Ph. D.)

東京大学 生産技術研究所 基礎系部門 特任助教

(Project Research Associate, Institute of Industrial Science, University of Tokyo)

応用物理学会 他

受賞：東京大学総長賞 (2021 年)、工学系研究科長賞・最優秀 (2021 年)、ロレアル・ユネスコ女性科学者 日本奨励賞 (2020 年)、井上研究奨励賞 (2023 年)、応用物理学会 解説論文賞 (2024 年) 他

研究専門分野：二次元材料科学

あらまし

二次元層状材料は、原子数層の厚さをもつ超薄膜材料であり、次世代の電子・光デバイス材料として注目されている。本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) *1 の複数層構造に形成されるサブバンド *2 間遷移を利用したテラヘルツ *3 デバイスの実現を最終目標とし、その基盤となる原子層作製・転写技術の開発を行った。複数層 TMD を用いたテラヘルツ発光素子では、発光層となる TMD や絶縁層となる六方晶窒化ホウ素 (h-BN) *4 を高品質かつ大面積で作製し、低損傷で積層することが不可欠である。しかし、従来のメカニカル劈開法 *5 やポリマー転写法では、得られる原子層の大きさ、再現性、転写時のダメージに課題があった。そこで本研究では、劈開用粘着テープの表面性状、剛性、熱的性質を最適化し、大面積 TMD およびグラフェンを高頻度で得る手法を開発した。さらに、PVC および CPVC を用いたドライリリース転写法 *6 を改良し、凹凸基板への転写や原子層折り畳み操作を可能にした。加えて、転写用ポリマーの吸着力を定量評価する手法を構築し、経験に依存していた原子層転写技術を、物性値に基づいて設計・改良するための基盤を整えた。これらの成果は、TMD テラヘルツデバイスのみならず、二次元材料を用いた多様なデバイス作製に有用な基盤技術である。

1. 研究の目的

テラヘルツ波は、電波と光の中間に位置する周波数帯の電磁波であり、分光分析、非破壊検査、ガス検知、医療・生体計測、次世代無線通信など、幅広い分野への応用が期待されている。一方で、テラヘルツ領域では、小型で高効率に動作する発光素子や光源の選択肢が限られており、基礎研究と応用研究の双方において新しい材料・デバイス原理の開拓が求められている。二次元層状材料は、原子層がファンデルワールス力によって積層した結晶であり、機械的に単層または数層まで薄くすることができる材料群である。その代表例として、グラフェン、h-BN、TMD などが挙げられる。なかでも TMD は、半導体的な性質を示す二次元材料として盛んに研究されている。単層の MoS_2 や WSe_2 などは直接遷移型半導体となるため、可視光領域の発光材料や光検出材料として注目されてきた。

一方、本研究で着目したのは、従来の発光研究で主に扱われてきた単層 TMD ではなく、複数層 TMD である。複数層 TMD は、価電子帯と伝導帯の間の通常の光学遷移という観点では間接遷移型となるため、発光材料としては不利であると考えられてきた。しかし、複数層 TMD では面直方向の量子閉じ込めにより、天然に形成された量子井戸として扱うことができる。複数層 TMD では層数に応じたサブバンドが形成され、これらのサブバンド間のエネルギー差は中赤外からテラヘルツ領域に対応する可能性がある。

このサブバンド間遷移を利用できれば、複数層 TMD は従来とは異なる原理に基づくテラヘルツデバイス材料となり得る。特に、TMD と h-BN などを組み合わせたファンデルワールス積層構造を用いることで、原子レベルで平坦な界面をもつ人工的な量子構造を形成できる。これは、従来の III-V 族半導体を用いた量子カスケードレーザ等とは異なる、二次元材料ならではの自由度をもつデバイス設計につながる。

しかし、このようなデバイスを実現するためには、理想的なバンド構造や発光原理を考えるだけでは不十分である。実際の素子作製においては、発光層となる TMD を十分な面積で得ること、欠陥や汚染を抑えた状態で取り扱うこと、さらに絶縁層、電極、フォトリソグラフィ結晶構造をもつ基板などと高精度に組み合わせる

二次元層状材料を用いたテラヘルツデバイス実現に向けた原子層作製・転写技術開発

Advanced fabrication and transfer technologies of 2D materials for terahertz devices

ことが不可欠である。特に、発光や光応答の信号は原子層の面積や品質に強く依存するため、原子層の大面积積化と低損傷転写は、テラヘルツデバイス実現に向けた重要な基盤技術である。

そこで本研究では、TMD サブバンド間遷移を用いたテラヘルツデバイス実現を最終的な目標としつつ、その前段階として、二次元材料を高品質のまま大面积で作製し、低損傷で転写・積層するための技術開発を行った。具体的には、メカニカル劈開法に用いる粘着テープの構造を見直し、TMD およびグラフェンの大面积劈開を可能にするテープ材料を開発した。また、PVC および CPVC を用いたドライリリース転写法を改良し、凹凸基板上への転写や原子層折り畳み操作を実現した。さらに、転写用ポリマーの吸着力を定量的に評価する手法を構築し、原子層転写技術を経験的な手法から、物性値に基づいて設計・改良できる技術へと発展させることを目指した。

2. 原子層作製における課題

高品質な二次元材料を得る方法として、現在も広く用いられているのがメカニカル劈開法である。この方法では、バルク結晶を粘着テープで繰り返し劈開し、 SiO_2/Si 基板などの上に押し付けることで、単層または数層の原子層を得る。化学合成法と比較して、メカニカル劈開法で得られる原子層は結晶品質が高く、基礎物性研究や高性能デバイス作製に適している。一方で、得られるフレークの大きさや層数、位置は偶然に左右される部分が大きく、特に TMD のように脆い材料では、大面积で均一な原子層を再現よく得ることが難しかった。

TMD サブバンド間遷移を利用した発光素子や光応答素子を作製する場合、この問題はより深刻となる。発光や光応答の信号強度は、原子層の面積や結晶品質に強く依存する。フレークが小さい場合、得られる光信号は微弱となり、極低温下で高感度測定を行っても十分な信号を得ることが難しい。また、TMD を h-BN で挟み込む構造や、多層に積み重ねたファンデルワールス接合を作製するためには、それぞれの原子層を十分な面積で得たうえで、位置を合わせて転写・積層する必要がある。

さらに、発光素子としての機能を高めるためには、平坦な基板だけでなく、周期的な凹凸構造やフォトリソニック結晶構造をもつ基板上に原子層を転写することも重要になる。しかし、従来の転写法は主に平坦基板上への転写を前提としており、凹凸基板上ではポリマーと基板の接触状態が不均一になり、転写確率が低下するという問題があった。また、転写時にポリマーが変形すると、原子層に曲げや引っ張りの応力が加わり、しわ、破れ、汚染、残留ひずみなどが発生する可能性がある。

したがって、TMD を用いたテラヘルツデバイスの実現には、単に TMD の光物性を測定するだけでなく、原子層を大面积で作製する技術、ダメージを抑えて転写する技術、さらに複雑な基板形状にも対応できる操作技術が不可欠である。本研究では、これらをデバイス実現に向けた基盤技術として位置づけ、劈開と転写の両面から研究を進めた。

3. 大面积劈開用テープの開発

メカニカル劈開法は一見単純な手法であるが、その結果は粘着テープの性質に大きく左右される。従来は市販のテープが経験的に用いられてきたが、どのようなテープ構造が原子層劈開に適しているのかは十分に理解されていなかった。特に TMD では、結晶が割れやすく、テープ表面の凹凸や剥離時の不均一な応力によってフレークが細かく分断されやすい。そのため、大面积フレークを高い再現性で得るには、粘着層だけでなく、テープ全体の構造を設計する必要があると考えた。

本研究では、TMD 劈開に適した粘着テープとして、Flat and Hard Backing tape (FHB tape) を開発した[1]。このテープでは、粘着層表面の平坦性、基材の剛性、面内方向の熱膨張特性という三つの要素を同時に最適化した。まず、粘着層表面を平坦にすることで、結晶に局所的な応力が集中することを抑えた。次に、硬い基材を用いることで、剥離時のテープ変形を抑制し、結晶全体に比較的均一な応力を加えられるようにした。さらに、テープの熱的性質を調整することで、押し付けや剥離の過程で生じる熱機械的な効果も制御した。

二次元層状材料を用いたテラヘルツデバイス実現に向けた原子層作製・転写技術開発

Advanced fabrication and transfer technologies of 2D materials for terahertz devices

この FHB テープを用いることで、 WSe_2 の単層および二層フレークを、プラズマ処理などの追加処理を行っていない SiO_2/Si 基板上に、室温・大気中で直接作製することが可能となった。市販テープと比較した評価では、得られるフレーク面積が一桁以上大きくなり、大面積フレークが得られる頻度も大きく向上した。これは、原子層と直接接する粘着層の性質だけでなく、原子層とは直接接触しない基材の剛性や熱的性質が劈開結果を大きく左右することを示している。

本成果の意義は、単に特定の材料で大きなフレークが得られたことだけではない。従来、メカニカル劈開は熟練者の経験や偶然に依存する手法として扱われることが多かった。しかし本研究により、テープの表面、力学特性、熱特性を設計することで、劈開結果を系統的に改善できることが明らかになった。これは、二次元材料の作製技術を経験的な手法から、材料設計に基づく手法へと発展させるものである。

さらに、この設計思想は TMD に限らず、グラフェンの大面積劈開にも応用した。グラフェン用に最適化したテープを用いることで、1 mm 級の大面積グラフェンの劈開に成功した。TMD とグラフェンの双方で大面積化を実現できたことは、テープ構造の設計が二次元材料一般に対して有効な指針となり得ることを示している。

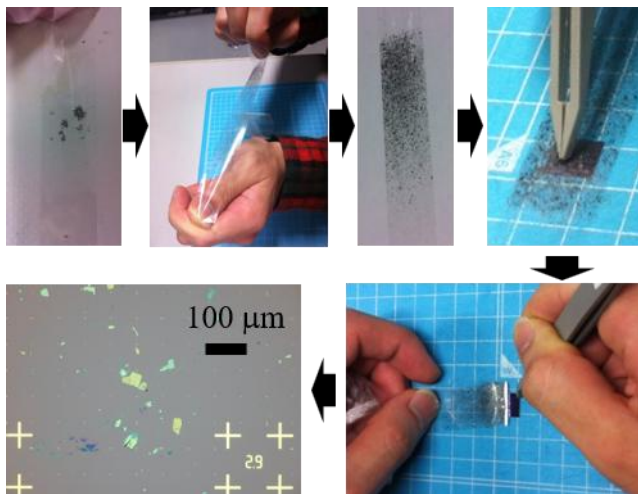


図1 メカニカル劈開法による原子層作製の流れ。バルクの二次元層状結晶を粘着テープで劈開し、 SiO_2/Si 基板上に転写することで、単層または数層の原子層フレークを作製する。

4. 低損傷転写技術と凹凸基板への展開

原子層デバイスの作製では、劈開によって得られた原子層を目的の基板や他の原子層上に転写する必要がある。一般的な転写法では、粘着性をもつポリマー膜を原子層に接触させ、加熱や剥離によって原子層を持ち上げる。その後、別の基板上に原子層を置き、ポリマーを溶剤で除去する。しかし、溶剤処理は原子層表面に汚染を残す可能性があり、またポリマーの変形は原子層に機械的ダメージを与える。特に、光デバイスでは界面の清浄性や原子層のひずみが特性に大きく影響するため、低汚染・低損傷の転写技術が重要である。我々はこれまで、ポリ塩化ビニル (PVC) を用いた原子層転写法を開発してきた。PVC を用いた転写法の特徴は、原子層を基板上に置いた後、ポリマーを溶剤で溶かすことなく、原子層のみを基板上に残すことができる点である。この方法をドライリリース法と呼ぶ。ドライリリース法では、転写後の溶剤浸漬が不要であるため、原子層表面や界面への汚染を抑えることができる。

一方、従来の PVC 転写法は平坦な基板上では高い転写確率を示すものの、凹凸をもつ基板上への転写には課題があった。凹凸基板では、ポリマー膜と基板表面の接触状態が場所によって異なり、原子層が均一に基板へ移らないことがある。そこで本研究では、可塑性 PVC 膜の組成と、その支持体となるポリジメチルシロキサン (PDMS) の形状を最適化した。特に、かまぼこ型の PDMS 支持体を用いることで、基板との接触を制御し、凹凸構造上にも原子層を高確率で転写できるようにした[2]。

この成果により、従来は作製が難しかった凹凸基板上のファンデルワールス接合を実現できるようになった。これは、フォトニック結晶、プラズモニック構造、光共振器構造など、光機能をもつ基板と二次元材料を組み合わせるうえで重要な技術である。TMD テラヘルツデバイスにおいても、発光効率や光取り出し効率を高めるためには、単に平坦な基板上に原子層を置くだけでなく、光を制御する構造と組み合わせる必要がある。その意味で、凹凸基板へのドライリリース転写技術は、将来の光デバイス設計の自由度を大きく広げるものである。

二次元層状材料を用いたテラヘルツデバイス実現に向けた原子層作製・転写技術開発

Advanced fabrication and transfer technologies of 2D materials for terahertz devices

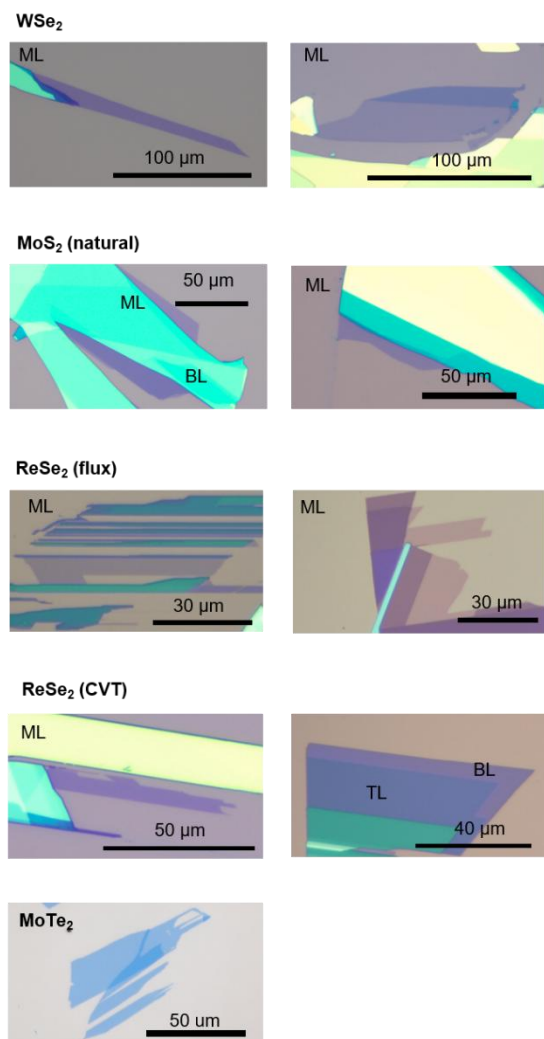


図2 FHBテープを用いて作製したTMD原子層の光学顕微鏡像。 WSe_2 、 MoS_2 、 ReSe_2 の単層および二層フレークを大気中で SiO_2/Si 基板上に直接劈開した例である。いずれの材料においても、大面積で平滑な形状をもつ原子層フレークが得られている。

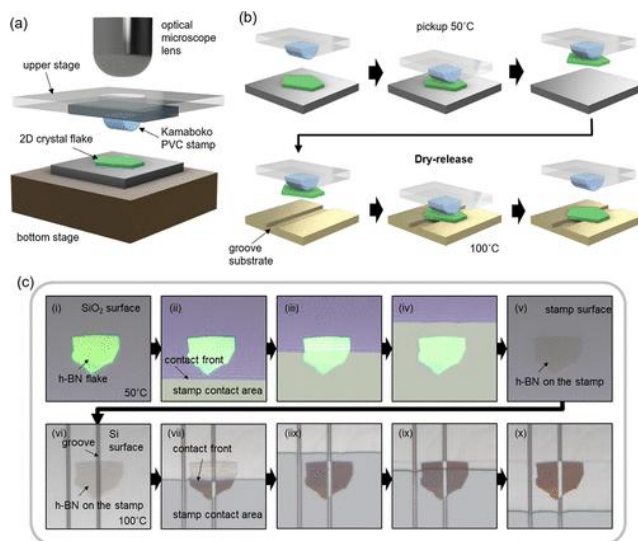


図3 かまぼこ型PDMS支持体を用いた二次元材料のドライ転写法。(a) 二次元結晶フレーク転写装置の模式図、(b) 転写プロセスの模式図、(c) h-BNフレークを SiO_2/Si 基板から溝構造をもつSi基板上へ転写する過程を示した写真である。ポリマー膜と支持体形状を最適化することで、凹凸基板上への原子層転写が可能となる。

5. 原子層折り畳み操作とポリマー吸着力の定量評価

二次元材料の操作技術は、単なる転写や積層にとどまらない。近年では、原子層を折り畳む、曲げる、しわを形成するなど、三次元的に操作することで、新しい構造や物性を実現する試みが進んでいる。例えば、原子層を折り畳むことで、同一結晶内に清浄なファンデルワールス界面を形成したり、ねじれ角をもつ積層構造を作製したりすることが可能になる。このような操作は、原子層の新しいデバイス応用や物性探索において有用である。

本研究では、塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC) を用いた高粘着スタンプを開発し、原子層の安定な折り畳み操作を実現した[3]。従来のPVC膜では、折り畳み操作の途中で原子層がポリマーから剥がれてしまうことがあり、精密な操作が難しかった。これに対し、高粘度可塑剤を含むCPVC膜を用いることで、原子層を保持したまま安定に持ち上げ、折り畳みや複数回の屈曲構造、波状構造などの三次元形状を作製することが

二次元層状材料を用いたテラヘルツデバイス実現に向けた原子層作製・転写技術開発

Advanced fabrication and transfer technologies of 2D materials for terahertz devices

可能となった。

さらに、なぜ CPVC が PVC よりも折り畳み操作に適しているのかを明らかにするため、ポリマー膜の吸着力を定量的に測定した。独自に構築した剥離試験により、ポリマーと対象物の接触後、引き離し時にどの程度の力が働くかを測定した。その結果、CPVC 膜は初期吸着力が大きいだけでなく、剥離が進んだ後も比較的長い距離にわたって吸着力を維持することが分かった。このような性質が、原子層を安定に保持しながら折り畳む操作に重要であると考えられる。

この結果は、原子層転写技術の開発において重要な意味をもつ。従来、転写用ポリマーの選択は、研究者の経験や試行錯誤に大きく依存していた。しかし本研究では、ポリマーの吸着力という測定可能な物性値と、実際の転写・操作性能との対応関係を示した。これにより、今後は目的とする操作に応じて、必要な吸着力、剥離挙動、変形特性をもつポリマーを設計することが可能になると期待される。

特に、TMD テラヘルツデバイスでは、TMD、h-BN、グラフェン電極など複数の原子層を組み合わせる必要がある。その際、各層を壊さず、汚染を抑え、狙った位置に配置する技術が不可欠である。本研究で構築したポリマー吸着力評価と高精度操作技術は、このような複雑なファンデルワールスデバイス作製の基礎となる。

6. 本研究の意義と今後の展望

本研究では、TMD のサブバンド間遷移を利用したテラヘルツデバイス実現を目指し、その基盤となる原子層作製・転写技術を開発した。具体的には、第一に、FHB テープの開発により、TMD の大面積劈開を高い再現性で実現した。第二に、同様の考え方をグラフェンにも適用し、1 mm 級の大面積グラフェン劈開を実現した。第三に、PVC を用いたドライリリース転写法を改良し、凹凸基板上への原子層転写を可能にした。第四に、CPVC を用いた高粘着スタンプにより、原子層の折り畳み操作を安定化した。第五に、ポリマー吸着力を定量的に評価する手法を構築し、転写用ポリマー設計の指針を得た。

これらの成果は、いずれも TMD テラヘルツ発光素

子の実現に向けた直接的な土台となる。複数層 TMD のサブバンド間遷移による光吸収や発光を観測するためには、大面積で高品質な TMD フレークが必要である。また、TMD を h-BN で挟んだ清浄なファンデルワールス接合を作製するには、低損傷かつ低汚染の転写技術が必要である。さらに、光取り出し効率や発光制御を高めるためには、凹凸構造やフォトニック構造をもつ基板と原子層を組み合わせる必要がある。本研究で得られた劈開・転写・操作技術は、これらの課題を解決するための基盤である。

今後は、本研究で確立した大面積劈開技術と低損傷転写技術を用いて、TMD/h-BN/TMD または h-BN/TMD/h-BN 構造の作製を進め、複数層 TMD におけるサブバンド間光応答の測定へと展開する予定である。また、凹凸基板や光共振器構造との組み合わせにより、微弱な発光・吸収信号の増強を図ることも重要である。将来的には、二次元材料の原子レベルで平坦な界面、層数制御性、材料選択の自由度を活かした、新しい中赤外・テラヘルツ光デバイスの実現につながると期待される。

さらに、本研究の成果はテラヘルツデバイスに限らず、二次元材料を用いた電子デバイス、光検出器、センサ、量子デバイスなどにも応用可能である。二次元材料研究では、材料そのものの物性だけでなく、それをどのように大面積で作製し、どのように清浄な界面を保ったまま組み合わせるかが、デバイス性能を大きく左右する。本研究で示した「テープやポリマーを設計することで原子層操作を制御する」という考え方は、二次元材料デバイス作製技術全体に対して有用な指針を与えるものである。

用語解説

- *1 遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) : MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2 などに代表される二次元層状半導体材料である。単層または数層まで薄くすることで、バルク結晶とは異なる電子・光物性を示す。
- *2 サブバンド: 薄膜や量子井戸構造において、電子の運動が一方向に制限されることで形成される離散的なエネルギー準位である。複数層 TMD では、面直方向の閉じ込めによりサブバンドが形成される。

二次元層状材料を用いたテラヘルツデバイス実現に向けた原子層作製・転写技術開発

Advanced fabrication and transfer technologies of 2D materials for terahertz devices

- *3 テラヘルツ波：およそ 0.1～10 THz 程度の周波数をもつ電磁波であり、電波と赤外光の中間に位置する。分光、非破壊検査、通信などへの応用が期待されている。
- *4 六方晶窒化ホウ素 (h-BN)：絶縁性をもつ二次元層状材料であり、原子レベルで平坦かつ化学的に安定な表面をもつ。二次元材料デバイスでは、基板や絶縁層、保護層として広く用いられる。
- *5 メカニカル劈開法：粘着テープなどを用いて層状結晶を薄く剥がし、単層または数層の原子層を得る方法である。高品質な原子層が得られる一方、得られる大きさや位置の制御が難しい。
- *6 ドライリリース転写法：原子層をポリマーで持ち上げた後、ポリマーを溶剤で溶かさずに原子層のみを基板上へ転写する方法である。溶剤由来の汚染を抑えられる利点がある。

この研究は、令和3年度S C A T研究助成の対象として採用され、令和4～6年度に実施されたものです。

参考文献

- [1] Momoko Onodera, Mikinori Ando, Taketo Hashimoto, and Tomoki Machida, "Engineered Adhesive Tape with Optimized Surface, Rigidity, and Thermal Properties for High-Yield Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides", *ACS Applied Engineering Materials* **4**, 836-845 (2026).
- [2] Momoko Onodera, Manabu Ataka, Yijin Zhang, Rai Moriya, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Hiroshi Toshiyoshi, and Tomoki Machida, "Dry Transfer of van der Waals Junctions of Two-Dimensional Materials onto Patterned Substrates Using Plasticized Poly(vinyl chloride)/Kamaboko-Shaped Polydimethylsiloxane", *ACS Applied Materials & Interfaces* **16**, 62481-62488 (2024).
- [3] Momoko Onodera, Rai Moriya, Yuta Seo, Jimpei Kawase, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Tomoki Machida, "Chlorinated Poly(vinyl chloride) Stamps with High Adhesion for Origami Folding of 2D Materials", *ACS Applied Materials & Interfaces* **18**, 4175-4182 (2026).