

1. 氏名	小野寺 桃子
2. 所属機関	東京大学生産技術研究所
3. 研究題目	原子層とMEMSの組み合わせによる動的複合原子層の実現
<p>4. 研究の目的:</p> <p>申請者はこれまで、グラフェンをはじめとする二次元層状物質をファンデルワールス力によって接合したファンデルワールスヘテロ接合素子を作製しグラフェン等の量子輸送特性評価実験を行ってきた。ファンデルワールスヘテロ接合においては界面での格子整合が不要であり、積層する層同士の積層角度 θ という新たな自由度が生まれる。近年、この積層角度 θ によって積層構造全体の物性が大きく変化することが明らかになってきた。しかしながら、現状では一旦積層した構造を回転させることは不可能である。物性の θ 依存性を明らかにするためには、数多くのデバイスを作製しなければならず、また狙った角度に必ず積層できるとは限らない。この問題を解決するには積層構造内部の角度を可変にできる仕組みの構築が必要である。このような動的な素子を実現するために、二次元層状物質と Micro Electro Mechanical Systems (微小電気機械システム、MEMS) を組み合わせることを考えた。</p> <p>この二次元材料と MEMS を組み合わせた素子の実現のためには、MEMS 素子への原子層の転写技術が重要となる。そこで塩化ビニールを用いた原子層転写法の開発に取り組んだ。</p>	

<p>5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):</p> <p>最近我々は塩化ビニール (PVC) を用いた原子層転写法に着目している。過去に PVC を主成分とする食品用ラップを用いて原子層の持ち上げ及びリリースが高確率で実現できることを見出している。しかしながらラップは可塑剤のほか防曇剤やその他の添加物を含んでおり、原子層表層への付着物が不明である。また、表面は原子層レベルでフラットであるとはいえない。</p> <p>そこで自分で PVC 粉末と可塑剤を混ぜ合わせ PVC 膜を作製する実験を行った。PVC レジンに可塑剤としてジオクチルフタレート (DOP) を加え、そこに溶媒としてシクロヘキサノンを加えて溶解した。この PVC 液をガラスライド上に滴下し、別のガラスライドで撫でて平坦な膜にし、ホットプレート上で 80 度で 10 分程度加熱し固化した。さらに溶媒を完全にとばすため、1 晩真空オーブンで 60 度で加熱した。</p> <p>PVC 膜の可塑剤量及び膜厚を変化させて原子層の持ち上げ及びリリースを行ったところ、可塑剤量の増加及び膜厚の増加に伴って持ち上げ・リリース温度が低下する傾向が見られた。可塑剤の変化よりも膜厚の変化のほうが持ち上げ温度に与える影響は大きかった。この結果は非常に予想外のものである。可塑剤添加によって PVC のガラス転移温度 T_g が低下することは既知の事実であるが、膜厚が増加した場合の T_g の低下は自明ではない。なぜ膜厚が増えると持ち上げ温度が低下するのかのメカニズムは不明である。</p>	
---	--

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

膜厚の変化による持ち上げ温度の差を利用すると、原子層を厚い PVC 膜から薄い PVC 膜へと移動させることができる。薄い PVC 膜の持ち上げ温度において厚い PVC 膜はリリース温度となる温度条件にすると、原子層が高確率で薄い膜→厚い膜に移動することが確認された。この現象を用いると原子層積層構造を上下ひっくり返すことができる(図1)。従来のスタンプ法では最上層はある程度厚みをもつ層となるため薄い層を露出させることができなかつたが、このひっくり返しを用いれば単層グラフェンなどの薄膜を上部に露出させることができ、作製できるデバイスの幅を広げることができる。この一連の結果について筆頭著者論文を発表した(M. Onodera et al., Sci. Repo. 2022)。

現在、上記の PVC 転写技術をさらに発展させた手法を開発中である。具体的には、凹凸基板上にも原子層を転写できるようPVC膜の条件の最適化に取り組んでいる。原子層を MEMS 素子上に転写するのは難易度が高い。MEMS 素子は通常の基板よりも凹凸が激しく、MEMS 基板と原子層との接着面積が小さくなるからである。これまで我々が用いてきたPVC配合食品ラップでは、凹凸基板上への原子層転写の成功確率が低い。そこで、PVC膜の厚みや組成を工夫し、原子層を凹凸基板上に転写できる確率を高める実験に取り組んでいる。これまで凹凸基板上に原子層転写をする方法はいくつか報告されているが、それらの転写法と比較して PVC 転写はポリマーを溶かさずに原子層だけを落とせるという大きなメリットがある。ポリマーごと溶かして基板上に落とす方法では、落とした後にポリマー除去のため溶媒に浸す必要がある。溶媒に入れてしまうと、基板の凹凸の隙間に溶媒が侵入することで原子層の破壊が起こる確率が非常に高い。その点で溶媒への浸漬を避けられる PVC 膜転写は非常に有効であると考えている。今後、どの程度の凹凸まで原子層を転写できるかの確認や、可塑剤割合及び膜厚の最適化をさらに進める予定である。

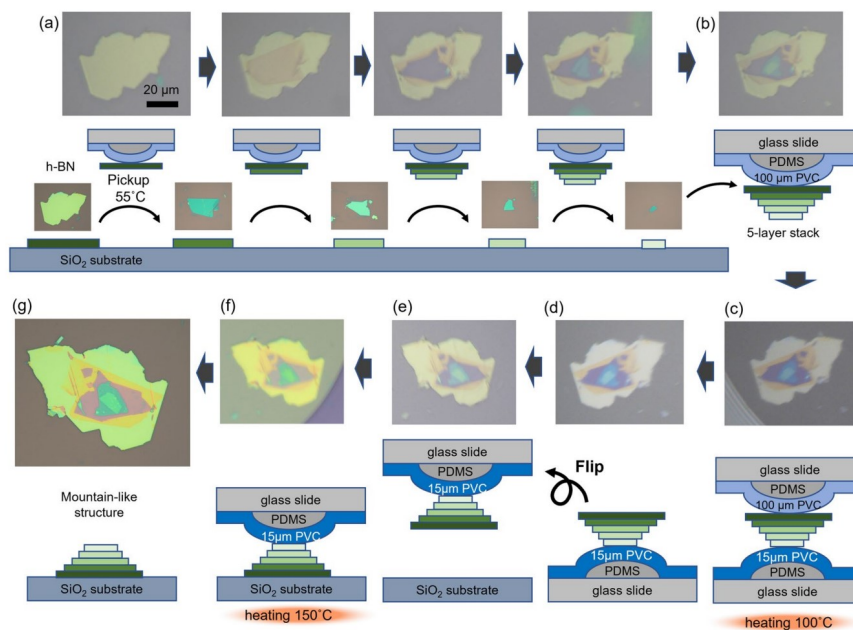


図1: PVC を用いた原子層のひっくり返し技術。二次元材料である六方晶窒化ホウ素を SiO₂/Si 基板に劈開し、PVC によって持ち上げて積層した。その後別の PVC 膜へと原子層を移すことで積層構造の上下を反転し、基板に落とした。発表論文より引用(M. Onodera et al., Sci. Repo. 2022)。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

複合原子層の基礎物性を探求するためにはデバイス作製技術の向上が欠かせない。理論的には原子層は無限に積層することができるはずであるが、現状では積層可能な総数はせいぜい5層程度にとどまっており、さらなる物性探求のためには転写技術の向上が欠かせない。この点において今回開発したPVCによる原子層転写は高い再現性と操作性によって複合原子層科学の可能性を大きく広げるものである。

7.2_社会的価値:

PVCを用いた原子層の転写法は、工業的な応用可能性が高い。従来原子層転写に用いられてきたポリマーは原子層をリリースする際にポリマーごと溶解して基板に落とし、有機溶媒への浸漬によってポリマーを除去する必要があった。しかしPVC法ではPVCを溶かすことなく原子層のみを基板にリリースすることができ、PVCは繰り返し用いることが可能である。従ってPVCを用いればポリマーや有機溶媒を消費せずに原子層の持ち上げと移動を連続的に行うことが可能であり、低コストかつ低環境負荷のプロセス実現が期待できる。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

Yusai Wakafuji, Momoko Onodera, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, "Evaluation of polyvinyl chloride adhesion to 2D crystal flakes", npj 2D Materials and Applications **6**, 44 (2022).

○Momoko Onodera, Yusai Wakafuji, Taketo Hashimoto, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, "All-dry flip-over stacking of van der Waals junctions of 2D materials using polyvinyl chloride", Scientific Reports **12**, 21963 (2022).

・「国際会議発表」

Momoko Onodera, Yusai Wakafuji, Taketo Hashimoto, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, "All-dry flip-over stacking of 2D crystal flakes using polyvinyl chloride", 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2022), Tokushima, Japan (November 2022).