

整理番号	2021-J-075	報告者氏名	小野寺 桃子
------	------------	-------	--------

研究課題名

二次元層状物質と MEMS を組み合わせた動的複合原子層構造の実現

<代表研究者> 機関名：東京大学生産技術研究所 職名：特任助教 氏名：小野寺 桃子

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

二次元層状物質を面直に積層した構造であるファンデルワールス接合においては界面での格子整合が不要であり、層間ツイスト角度 θ という新たな自由度が生まれる。このツイスト角度の制御により新規物性が発現することが知られている。しかしながら現状では θ の値はデバイス作成後は固定されるため、物性の θ 依存性を明らかにするためには相当数のデバイス作製が必要である。この問題を解決するため、原子層を Micro Electro Mechanical Systems (微小電気機械システム、MEMS) と組み合わせることで原子層の位置制御及び回転を 1 つのデバイスの中で行えるようにすることを考えた。このような原子層と MEMS の複合素子を実現するためには、①原子層を MEMS 素子上に転写する技術、及び②高品質原子層を大面積で作製する方法の開発、の2つが欠かせない。そこでこれら2つの課題に取り組んだ。

まず、原子層の転写法に関して、ポリ塩化ビニル (PVC) を用いた転写法の開発を行った。PVC 粉末及び可塑剤を溶媒に溶かして PVC 液を作製し、それをスライドガラスを用いて製膜することで PVC 膜を作製した。PVC 膜の厚みを変化させて原子層持ち上げを行ったところ、PVC 膜の厚みによって持ち上げ及び落とし温度が異なることを発見した。これを用いると、異なる膜厚の PVC 膜間で原子層が移動できる。この方法は作製し得るデバイス構造の幅を広げるものである。また、可塑剤を増やすことで原子層の落としが容易にできることを利用すると、凹凸の激しい基板上にも原子層を転写できることを最近発見した。これを利用すれば MEMS 素子のような表面凹凸がある基板上への原子層転写が容易に達成できると期待される。

また、大面積原子層の作製に関しては、様々なテープを用いて原子層の劈開を行い、劈開原子層の面積が有意に増大するテープを発見した。このテープがなぜ良いのかを明らかにするため、自分で基材に糊を塗布し自作粘着テープを作製して劈開を行う実験に取り組み始めている。これまで全く不明であったテープ劈開法のメカニズムに迫るような結果が出ており、今後論文等にまとめていく予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

- ① 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).
- ② Momoko Onodera, Yusai Wakafuji, Taketo Hashimoto, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, “Polyvinyl chloride: versatile transfer polymer for 2D materials”, 第1回ナノカーボン研究会, 熱海 (2022年8月).

【ポスター発表：なし】

【論文発表】

- ① 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).
- ② 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).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究目的】

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。

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、大面積の原子層作製、の 2 つの技術が重要となる。そこで以下の実験①PVC 転写法の開発、②原子層面積を最大化するテープ条件の検討、を行った。

【PVC 転写法の開発】

二次元層状物質と MEMS を組み合わせるためには、原子層を MEMS 素子上に転写する必要がある。原子層は一般的に粘着テープを用いた機械的劈開法によって SiO_2/Si 基板上に作製され、そこから別の基板へと移される或いは積層されて用いられる。原子層転写技術はこれまでも数多くの方法が考案されてきているが、ほとんどの転写法はフラットなパターニングされていない SiO_2/Si 基板間での転写が想定されている。原子層の持ち上げのために粘着性のあるポリマーを用い、ポリマーと原子層を接触させて原子層を持ち上げ、別の基板に落とす。基板に落とす際には、ポリマーを高温下で溶かし、ポリマーごと基板に落としたあとにポリマーを有機溶媒で除去する方法がよく用いられる（ウェット転写）。しかしながら MEMS 素子の可動部は非常に繊細なつくりになっており、小さな力でも破壊されてしまうため、溶媒への浸漬は望ましくない。また、表面形状が凹凸であることが多く、凹凸の基板上にも原子層が転写可能な方法でなければならない。すなわち、MEMS 素子上への原子層転写は非常に難易度が高いことになる。実際に申請者もこれまでよく用いられてきた転写法を用いて原子層を MEMS 素子上に転写することを試みたが、うまくいかなかった。これまでの方法とは一線を画す新規の転写技術を開発する必要があると考えた。

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に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。

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 液をガラススライド上に滴下し、別のガラス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 分程度加温し固化した。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。

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。

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。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)。

可塑剤割合によって変化するのは持ち上げ及び落とし温度だけではない。可塑剤割合が増えるにつれて、原子層と PVC 膜同士の吸着力低下する傾向が見られている。MEMS 素子上への転写を考えた場合、落とし温度において原子層とポリマーとの吸着力をなるべく小さくする必要がある。なぜならば 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。これを実現するためには、PVC 膜の可塑剤割合を大きくすればよいと考え、最近実験を行っている。PVC を用いた食品用ラップの場合には可塑剤割合は 20%程度であるが、それよりも可塑剤割合を大幅に増やした 80%の可塑剤割合で PVC 膜を用いて原子層転写を行うと、基板との設置面積が少ない場合においても原子層が基板上に落とせることが確認できている。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。溶媒への浸漬を避けたい MEMS 素子への転写においては、高可塑剤割合の 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行う予定である。

【原子層面積を最大化するテープ条件の検討】

上記の PVC 転写では、原子層をいかに MEMS 素子上に転写するかという観点から実験を行った。一方で、転写される原子層の品質及び面積にも課題がある。先ども言及したが、高品質の原子層作製には粘着テープを用いたメカニカル劈開法が用いられる。これは非常に原始的と思える方法である。粘着テープ上にバルク結晶を載せ数回程度張り合わせて劈開し、それを SiO₂ 基板上に載せて軽くこすりつけテープを引きはがすと原子層が基板上に転写される。この方法はグラフェンが発見された当初から用いられているが、その原子層の出来具合は何によって決まっているのか未だにわかっていない。原子層の形や出来具合は試行ごとにまちまちであり、どのような条件で劈開を行えば最適なのかが不明である。MEMS 素子と原子層を組み合わせることを考えた場合、かなりの大面積の原子層が必要となる。一般的なグラフェン測定用のデバイスは幅数 10 μm 程度あれば十分であり、素子の形成は電子線描画装置を用いて行われるのが一般的である。しかしながら MEMS によって原子層を動かしたり貼り合わせたりすることを考えると、この大きさでは全く足りていない。実際に申請者は初期的な実験として原子層同士を顕微鏡下で確認しながら接触させる或いは回転させることを行ったが、原子層が小さいと位置合わせがかなり難しく、また原子層の位置も見えづらくなり、困難を極めた。MEMS 素子による原子層の操作を実現するためには、何よりもまず高品質原子層を大面積で作ることが必要不可欠である。

メカニカル劈開のメカニズムについては未だ明らかになっていないが、用いるテープの種類は確実に影響すると予想した。そこで、市販のテープを片っ端から取り寄せて原子層劈開を試すという地道な実験を行った。その結果明らかにグラフェンの面積が増大するテープを見つけることができた。このテープを用いて作製できたグラフェンの最大面積は約 200 μm 四方であり、これは申請者の属する研究室において作製できたグラフェンの最高記録を大幅に上回るものであった (図 1)。テープによってここまで結果が大きく異なることは非常に驚きであった。

このテープの何の要素が効いているのかを調べるため、さらに検討を行った。テープは基材と粘着剤からなっており、基材の厚みと硬さ、及び糊の厚みと硬さや成分がテープの性能を決めている。しかしながら市販のテープの範囲ではこれらの要素を一つずつ変化させて検討することができない。そ

ここでオリジナルのテープを自分で作製することを考えた。具体的には基材となるプラスチックフィルムを用意し、そこに糊を塗布する。これによって基材の厚みを一定にして糊の厚みだけを変化させるなど、1つずつパラメータを変えて検証することができる。様々なテープを作製し検討を行う中で、劈開の重要なパラメータが浮かび上がってきた。詳細については今後論文等で発表する予定であり、ここでは詳細は割愛する。

市販のテープは市場のニーズに合わせて製作されるため、性能の範囲は限定されている。グラフェン劈開に最適なテープ条件は既製品とは異なる可能性は高い。テープ条件の最適化を通してメカニカル劈開法のメカニズムについての理解を進めるとともに原子層の面積を最大化するテープ条件を解明していきたい。

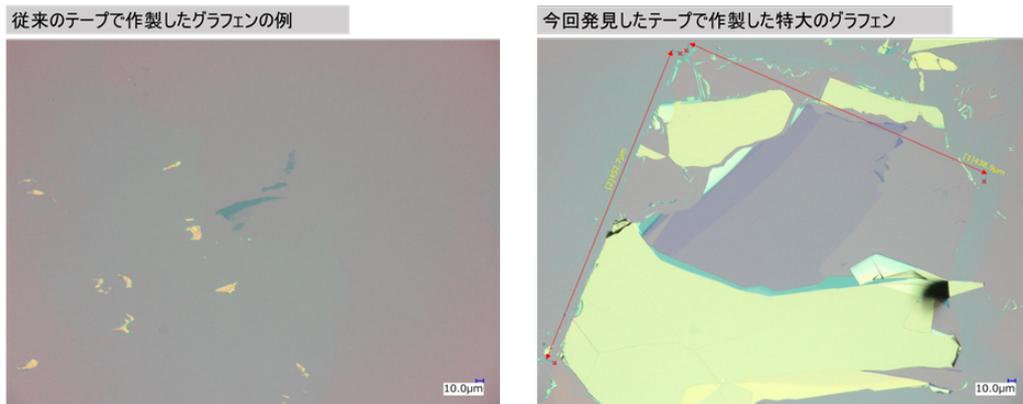


図1：従来用いてきたテープで作製したグラフェンと今回発見したテープで作製したグラフェンの比較

【まとめ・考察・今後の展望】

MEMS と原子層を組み合わせた動的素子を実現するべく、その準備段階となる実験を行った。まず原子層の転写法に関して、PVC 転写法をさらに発展させ、膜厚の違いによる持ち上げ・落とし温度の制御及び原子層のひっくり返し操作を実現した。さらには凹凸の激しい基板にも原子層を転写するために、現在条件の最適化を行っている。続いて、原子層の大面積化のため、メカニカル劈開に用いるテープ及び劈開条件の検討を行った。メカニカル劈開のメカニズムは未だ明らかになっていないが、様々なテープを作製して劈開実験を繰り返す中で、メカニカル劈開の本質的なメカニズムが見えてきている実感がある。

今後の発展としては、グラフェン以外の材料の劈開条件の最適化を行いたい。これまでのテープ劈開実験では、グラファイト結晶（グラフェンのバルク結晶）を用いて行ってきた。これは、グラフェンが最も代表的な二次元材料であることに加え、グラフェンが最も劈開しやすい材料であるためである。言い換えると、グラフェン以外の結晶はすべてグラフェンよりも劈開が難しい。例えば遷移金属ダイカルコゲナイド（TMD）である MoS_2 や WSe_2 などの結晶は、グラファイト結晶に比べて脆いため、テープ上での分割の際にボロボロになってしまうことが非常に多い。単層を作製するのも難しい。二次元結晶の機械的強度や SiO_2 基板への密着力は異なるため、異なる結晶では異なる劈開条件の検討が必要である。グラフェンに加えて TMD 結晶の劈開が最適化できれば、結晶の違いを超えた普遍的な劈開の原理に迫ることが可能であると期待される。

また、TMD の単層をメカニカル劈開で作製することは、グラフェンを大面積化することよりも圧倒的な需要がある。なぜならばグラフェンは一般的なテープで雑に劈開しても単層が作製できるが、TMD はそもそも全くできないという状況があるからである。劈開の難しい結晶をいかに単層にするかということは二次元材料研究分野で非常に大きな課題である。劈開の最適化実験は二次元材料研究分野全体にインパクトが大きいものであり、熱を入れて取り組んでいきたい。