

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム  
平成27年度米国 NNIN 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	関西学院大学 博士課程3年
研修テーマ	Fundamental Studies of the Synthesis of Graphene using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
研修先	Georgia Institute of Technology
受入担当者	Dr. Eric M. Vogel
研修期間	2015 6/1-8/13
研修内容	<p>Georgia Institute of Technology (GT) の Dr.Vogel 研究室に所属し、共用クリーンルームを利用したグラフェン合成実験を行った。研修は(1)共用クリーンルームの使用許可の取得、(2)共用クリーンルームを利用した実験、(3)Cornell 大学でのポスター・口頭発表の三段階で行われた。(1)では始めに薬品取扱講習・X線取扱講習を受け、その後の試験を通過した。さらに実際に使用する装置の使用許可を得るためには、装置のレクチャー・試験を通る必要があった。本研修では指導教官との話し合いから、プラズマ気相化学堆積(PECVD: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)装置(Aixtron 社製 Black Magic)とラマン分光装置(Thermo Scientific 社製 Nicolet Almega)の使用許可を得た。これまでに約1カ月を要し、その後一カ月に渡り、PECVD 装置を用いた銅箔上のグラフェン低温合成を行った。先行研究との比較から、水素・メタン混合ガス中への窒素導入効果に着目し実験を行った。また同時に、REU プログラムの学生と共に毎週プレゼンテーションスキル向上のためのランチミーティングを行った。そこでは、2分間の研究紹介に始まり、最終的に Cornell 大学で行われる Convocation で発表するためのプレゼンテーションの練習を行った。この会議は個々人の発表後に皆で改善点を議論する形式であった。最終的に Convocation にて実験結果をポスター・口頭発表を行った。</p>

研修の成果等

本研修では PECVD 装置を用いたグラフェン合成の高品質化を目的として GT 所有の共有クリーンルームで実験を行った。このグラフェンは六員環構造を持つ炭素の二次元結晶であり、線形のバンド構造を持つという特異な性質から、トランジスタやセンサー等の応用が期待されている。しかし、これまでの合成技術は 1000°C を超える高温を必要とする点から大量生産が難しいという問題があった。PECVD は低温でのグラフェン合成を行う事が出来る唯一の手法であるが、低い結晶性が実用化を阻む課題となってきた。そのため、PECVD 装置を用いたグラフェン成長の高品質化を目的に実験を行った。

グラフェン合成実験では水素ガス中へのメタンガス導入に対して更に窒素の導入を行った。これは PECVD を使った高品質グラフェン成長を行った先行研究 (D.A.Boyd et al., nature communications 6, 2015, 063001) を再現するためである。この報告では窒素は銅箔表面のエッチングのために利用されているが、グラフェン成長への寄与は考慮されていない。そのため、本研修では窒素導入効果の検証を目的に実験を行った。PECVD 装置で変更可能なパラメータは温度・成長時間・窒素流量・メタン流量の 4 種類であった。これら以外のパラメータ(全圧・水素流量・プラズマ出力・流量の上限等)は装置責任者との相談・説得により変更可能であった。

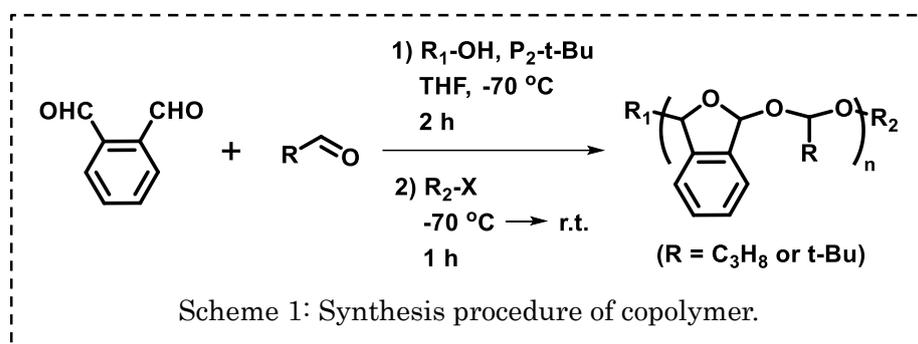
始めに窒素一定環境(10sccm)でグラフェン成長の温度依存性・メタン流量依存性を検証した。その結果、低温側(300°C 以下)では銅箔上には何も堆積されなかったが、高温側(300°C 以上)ではアモルファスカーボンの堆積が見られた。しかし、低温合成を実現させるためには、低温側での成長阻害要因を理解する必要がある。結果として、この環境では CN ラジカルによる炭素のエッチングが進行していることが推察された。この結果はあらかじめ用意したグラフェン試料を成長環境に配置することで表面グラフェンが劣化していく様子から判断した。つまり、窒素を導入した成長環境では CN ラジカルによるグラフェンのエッチングとグラフェン成長の相反した環境であることが判明した。最終的に結晶性の高いグラフェンを得ることは出来なかったが、先行研究において窒素導入がグラフェン結晶性の向上に適しているとの報告から、CN ラジカルによるエッチング環境からアモルファスカーボン堆積環境へと推移する状況でグラフェンの高品質化が実現されると期待される。これは窒素(CN ラジカル)の役割がグラフェン成長を特定の活性な領域のみに制限したと考えられるからである。そのため、結晶性を向上させるためには混合ガスのプラズマ中に発生する CN ラジカルによる炭素種のエッチングとメタンによる炭素種の堆積速度の差を縮めることが必要であると結論付けた。本研修中は窒素一定環境下でのみの検証を行ったが、エッチング速度を低下させるためには、窒素流量の低下や全圧の低下が望ましい。今後のグラフェン成長の低温化を実現するためには、このようなパラメータの最適化が必須である。

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム  
平成27年度米国 NNIN 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	九州大学工学府化学システム工学専攻・修士2年
研修テーマ	Advanced Dielectrics for Microelectronics: Chemically Amplified, Low-k Materials
研修先	ジョージア工科大学
受入担当者	Prof. Paul A. Kohl
研修期間	6月2日～8月13日
研修内容	<p>電子デバイスの更なる高速化に向けて、年々トランジスタは微細化され続けている。しかしながら、トランジスタの微細化に伴い寄生容量が大きくなるため、結果としてトランジスタの動作速度は遅くなってしまふ。低誘電率材料 (low-k 材料) は寄生容量を減らし、動作速度の減少を防ぐことができるため、現在、配線間絶縁層に利用する low-k 材料に関する研究が進められている。</p> <p>Low-k 材料の中でも、有機ポリマーは安価・成型性・環境適応性という点で非常に魅力的な材料である。そのポリマーが光応答性を示せば、コスト・製造ステップ数を大幅に削減できるフォトリソグラフィ技術を利用できる。更に、光応答性ポリマーの中には少しの光刺激を与えただけで爆発的に解重合を起こすものがある。その現象を化学増幅、その現象を示すポリマーを自己犠牲型ポリマー (SIPs) と言う。ここで、SIPs が解重合した後、蒸発しやすい材料、すなわち光照射だけで大気中に消えていく材料であれば、フォトリソグラフィの工程から現像工程も省くことができる。</p> <p>Polyphthalaldehyde (polyPHA) は合成が容易であり、更に SIPs の中で最も迅速に解重合するポリマーとして知られているため、数多くの研究が展開されている。しかしながら、polyPHA はデバイス作製工程に耐えられるほどの機械的強度がなく、モノマーの蒸気圧も低いため、前述したような材料になり得ない。そこで本研修では、高機械的強度・高蒸気圧を有する解重合性コポリマーの合成を行なった。具体的には、「解重合性」・「高機械的強度」・「高蒸気圧」という条件を満たす butyraldehyde (BA) または pivalaldehyde (PVA) をコモノマーとして用いることで従来の polyPHA の欠点を補うことを戦略とし、研究を進めた。</p>

研修の成果等

コポリマーは全て既報 (S. T. Phillips *et al.*, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2963.) を参考に合成した (Scheme 1)。仕込み時における PHA:BA および PHA:PVA のモル比はいずれも 4:1 であった。



#### ① PHA-BA コポリマーの合成

得られたコポリマーの収率は 42%であった。<sup>1</sup>H NMR 測定の結果から、合成したコポリマー中における PHA と BA のモル比は 17:1 であることが示された。仕込み時のモル比は PHA:BA = 4:1 であったため、コポリマー中の BA の比が仕込み量よりも少ないことが分かった。この原因として、BA の  $\alpha$  炭素上に存在する酸性の  $\alpha$  水素がアニオンに引き抜かれ、生じたカルボアニオンが BA のポリマー化を阻害しているということが考えられた。

そこで次に、前述の副反応を抑制し反応を高効率に進行させるために  $\alpha$  水素を有さない PVA をコモノマーに用いた合成を行なった。

#### ② PHA-PVA コポリマーの合成

得られたコポリマーの収率は 20%であった。<sup>1</sup>H NMR 測定の結果から、合成したコポリマー中における PHA と PVA のモル比は 76:1 であることが示された。仕込み時のモル比は PHA:PVA = 4:1 であったため、コポリマー中の PVA の比が仕込み量よりも圧倒的に少ないことが分かった。これは PVA の tert-ブチル基の立体障害によって、PVA がポリマー鎖中に組み込まれることが困難であったことが原因だと考えられる。

以上の結果から、今後は  $\alpha$  炭素上に 1) 水素を有さず、2) メチル基よりも立体障害の影響が小さい置換基を有する 2,2,2-trifluoroacetaldehyde のようなモノマーをコモノマーとして用いる必要があるという知見が得られた。

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム  
平成27年度米国 NNIN 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	神戸大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 博士課程後期課程 3年
研修テーマ	Silicon and germanium nanomaterials for high performance lithium ion batteries
研修先	The University of Texas at Austin
受入担当者	Prof. Brian A. Korgel
研修期間	2015年6月1日~2015年8月14日
研修内容	<p>ゲルマニウムナノワイヤをナトリウムイオン電池のアノードとして用い、その評価を行った。ゲルマニウムナノワイヤは supercritical-fluid-liquid-solid (SFLS) 法を用いて合成し、バインダー、カーボンとの混合物を銅箔上に塗布することでアノードとした。ナトリウムイオン電池の性能向上のため、リチウムイオンによるゲルマニウムナノワイヤの活性化やナトリウム電極表面の研磨、アノードの膜厚依存性評価を行った。</p>
研修の成果等	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ SFLS 法を用いたゲルマニウムナノワイヤの合成法を習得した。</li> <li>・ 合成したゲルマニウムナノワイヤの微細構造を観察するために SEM および TEM を用い、これらの装置のトレーニングを通して装置の原理、使用方法等を習得した。</li> <li>・ 材料合成、電池の組み立てに際し、様々な化学薬品やグローブボックス、その他の装置を使用した。</li> <li>・ ナトリウムイオン電池の性能向上について、議論を交わし自分の意見を実験内容に反映させることができた。</li> <li>・ 研修先の研究室では以前からナトリウムイオン電池に取り組んでいたが、大きな容量が得ることができていなかったが、今回ナトリウム電極表面の研磨を行うことで酸化膜を除去し、大幅な容量の向上を実現した。</li> <li>・ PI や学生とのコミュニケーションを通じて、英語での意思疎通の難しさを痛感すると同時に、理解しようと努力する姿勢や度胸が身についた。</li> <li>・ 研究室の学生、NNIN プログラム参加者（日米問わず）と知り合いになることができ、人間関係の輪が広がった。</li> </ul>

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム  
平成27年度米国 NNIN 施設利用研修プログラム 参加報告書

所属・学年	東京工業大学 博士課程2年
研修テーマ	Graphene/III-V hybrid modulator
研修先	University of Colorado Boulder
受入担当者	Prof. Thomas Schibli
研修期間	6/1-8/31
研修内容	コロラド大学ボルダー校の Prof. Thomas R. Schibli は、光周波数コムに使用されるモード同期レーザで長年の実績があり、近年では特異な光学特性を有するグラフェンとの集積で先駆的な結果を報告している。本研修では、モード同期レーザの過飽和吸収層で使用されるグラフェン光変調器に取り組み、素子構造の設計から素子作製や測定にも携わった。グラフェンの製造には同大学の実験施設 CNL(Colorado Nanofabrication Lab)保有の化学気相成長法による成膜装置を使用しており、本プログラムの特徴である先端設備の利用機会を十分活かせるものと期待している。
研修の成果等	<p>共振器内損失変調によるモード同期レーザの周波数安定化は、<math>f_{ceo}</math> (Carrier Envelope Offset Frequency)の安定化範囲を広帯域化するうえで有力な方法である。しかしながら、レーザ応用に必要な1MHz以上の広帯域で動作する光変調器が実現されていなかったため、共振器損失変調の実現は難しかった。本研修ではグラフェン光変調器を SESAM (Semiconductor-based Saturable Absorber Mirror) 上に集積し、1MHz以上の高速動作を確認した。グラフェンはシリコンの100倍の移動度を示すとともに、可視域から赤外領域に跨る広い帯域で2.3%のバンド間吸収を示す。この吸収量は外部電圧印加により制御可能であることから、高速光変調器への応用が期待されている。</p> <p>先行研究の測定結果から、SESAMの表面層におけるシート抵抗が本デバイスで変調帯域を制限していることがわかっている。1M<math>\Omega</math>以上のシート抵抗では動作帯域は2kHz程度であった。我々は表面のGaAs層にnドーパントとなるSiを<math>5 \times 10^{17}/\text{cm}^3</math>程度ドーピングするとともに、デバイス作成前に基板を500<math>^{\circ}\text{C}</math>で加熱することでシート抵抗を200k<math>\Omega/\text{sq.}</math>から13k<math>\Omega</math>に削減した。この結果としてカットオフ周波数の大幅な広帯域化に成功した。</p>