

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13776

研究課題名(和文) グラフィティックカーボンナイトライド薄膜の開発と電子デバイスへの応用開拓

研究課題名(英文) Development of Graphitic Carbon Nitride Thin Films for Electronic Devices

研究代表者

宮島 大吾 (Miyajima, Daigo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員

研究者番号：60707826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では私達が以前に開発したグラフィティックカーボンナイトライド(GCN)薄膜の電子デバイスなどへの応用を目指し、GCN薄膜の合成法の改善を行った。その結果、最終的に単結晶基板として利用できるSi基板を用い温度プログラムを細かく検討した結果、X線回折でこれまで観測することが難しかった高次の反射も見られるようになった。現在この薄膜を用い、FET素子の開発などを行っている。また、これまでの予備的知見より、得られた薄膜の屈折率が高いことが明らかとなってきた。GCN薄膜の応用の可能性が広がると考え、現在得られた薄膜の正確な屈折率の評価をするべく、共同研究を開始した。

研究成果の概要(英文)：In this research program, we optimized the synthetic conditions for the preparation of highly oriented graphitic carbon nitride thin film for field-effect-transistors. After the optimization, the film quality was improved. Furthermore, we found that the obtained graphitic carbon nitride film features high refractive index.

研究分野：材料化学

キーワード：グラフィティックカーボンナイトライド FET 合成条件

1. 研究開始当初の背景

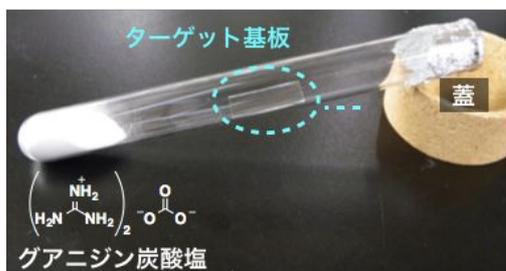
グラフィックカーボンナイトライドは炭素窒素からなるグラフェンのような2次元高分子で、メタルフリー光触媒として近年盛んに研究が行われている。しかしながらこれまで開発されてきたグラフィックカーボンナイトライドは粉末状であり、2次元シート構造の配向は制御されていない。そのため、グラフェンのように興味深い電子特性が提案されてきたにもかかわらず、電子材料としての応用研究はほとんど行われてこなかった。一方、我々はグアニジン炭酸塩を出発原料とすることで、蒸着重合法によるグラフィックカーボンナイトライドを基板上に均一に成膜する手法を開発した。この手法では、グラフィックカーボンナイトライドは基板と平行に配向することが2次元 XRD 測定より確認出来た。本研究成果はグラフィックカーボンナイトライドの電子デバイスへの応用に向けた大事な成果であるが、残念ながら開発した合成手法では、グラフィック電子デバイス応用に向け、より高品質（ドメインサイズが大きい）・高配向なグラフィックカーボンナイトライド薄膜の合成が求められている。

2. 研究の目的

本研究課題では我々が過去に開発した合成手法を最適化し、電子デバイス応用に適したグラフィックカーボンナイトライド薄膜の開発を目指した。

3. 研究の方法

我々の開発した合成法は以下である。原料となるグアニジン炭酸塩を試験官の底に入れ、そこから数センチ離れた位置にターゲット基板を置き、最後に試験管にアルミホイルで蓋をする。この試験管を大気下で 550 °C に加熱するといったものである。



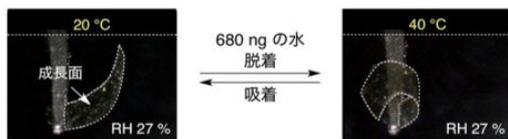
今回合成法の最適化にあたり、グアニジン炭酸塩の状態（量、結晶サイズ、乾燥度合い、ターゲット基板との距離）、基板の種類、試験管内のガスの種類（窒素、アルゴンまたこれらのガスの流量）、温度ならびに昇温速度、試験管の蓋（密着性・気密性）など考えつくあらゆるパラメーターの検討を行った。得られた薄膜はまず目視で均一性を確認し、均一そうに見えるものは SEM による表面観察でさらに細かく表面状態を観察した。このプレスクリーニングで均一と判断されたサンプルを、次に XRD 測定を行い、グラフィックカーボンナイトライドの面内周期構造に対応する X 線散乱を用いてドメインサイズの大きさを推測した。グラフィックカーボンナイトライドは反応が進行し2次元構造が形成されていくほど反応に使用される1級・2級アミノ基が減少していく。元素分析ならびに XPS (X 線光電分光法) を用い未反応のアミノ基の存在比を算出し、合成条件の最適化に利用した（特に温度条件。温度が低いもしくは加熱時間が短いと未反応のアミノ基が多くなる）。

4. 研究成果

最適化の結果、基板として単結晶シリコンウェハーを用い、さらに窒素雰囲気下で 550 °C までゆっくり昇温し、かつ 550 °C で 30 分維持し徐冷するという条件が、XRD 測定においてグラフィックカーボンナイトライドの面内周期構造に対応する散乱を与えた。しかしながら、これまで検討した条件の中では面内周期構造に対応するピークは1つしか見えず、またその強度も非常に弱く Spring8 を用いてかるうじて観測できる程度であった。得られた薄膜に対して様々な電極となる金属を蒸着し、FET 測定を試みたが良好な結果は得られなかった。これらは、条件の最適化によってグラフィックカーボンナイトライドのドメインサイズは確かに大きくなったものの、未だサイズが非常に小さいことを間接的に示唆している。一方、薄膜の高品質化の過程で、この薄膜の屈折率が非常に高いことに気がついた。電子材料への応用にはまだまだ改

良の必要性があるが、現在高屈折率材料として応用を検討している。

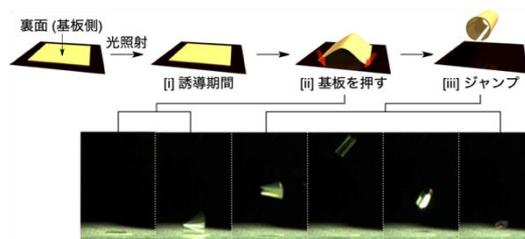
また本研究の過程で配向を制御したグラフィティックカーボンナイトライド薄膜の新しい可能性を見出した。調べていく過程で、特定の条件でガラス基板上に作製した薄膜が、温水につけることで基板から容易に剥離出来ることを発見した。この剥離後薄膜を乾燥させると、湿度変化に応答し屈伸するという、アクチュエーターとなることを見出した。詳細な解析より、合成条件における加熱時間が短い薄膜の成長面ほど、未反応のアミノ基が多く存在し、基板面に比べ、水分子の吸着量が多くなることが示唆された。水分子吸着量がグラフィティックカーボンナイトライド薄膜の両面で異なる結果、薄膜両面で膨張率差を生み、異方的な屈伸運動を示したと考えられる。屈伸運動を誘起するのに必要な水分量を QCM (水晶振動子マイクロバランス) 測定により調べたところ、下図に示すような大きな薄膜の動きでさえ、数百 ng の水の吸脱着で駆動されることが明らかとなった。



なぜこのような少量の水分子の吸脱着でこのように大きく屈伸することが出来るのか？その鍵はグラフィティックカーボンナイトライドの配向方向が揃っていることであることが明らかとなった。薄膜両面の膨張率の差が屈伸運動を引き起こすが、より正確には薄膜の面内方向の膨潤・収縮が重要であり、面外方向の膨潤・収縮の度合いが異なっても薄膜は屈伸運動を起こさない。今、この薄膜ではグラフィティックカーボンナイトライドの配向は薄膜の面と平行になるように配向している。未反応のアミノ基は2次元構造の端に存在し、薄膜と平行方向に配向していることが偏光 IR 測定などから確認出来ている。このように、アミノ基が薄膜と平行方向(薄膜の面内方向)に配向しているため、水分子の吸脱着に伴う膨潤収縮は面内方向に選択的に利用されるため、より少量の水分子で大きな屈

伸運動を引き起こせたと考えられる。事実、この薄膜は汎用の湿度計では検出できないような小さな湿度のゆらぎすら検知し屈伸運動を実現することが出来る。この様に非常に小さな湿度のゆらぎを駆動力として利用できるため、部屋の中の僅かな湿度ゆらぎを利用して、半永久的に動き続けることを確認した。

さらに湿度変化以外にも、温度変化(水分子の吸着量が変化する)紫外光照射により(光熱効果)薄膜は屈伸することを見出した。特に強い光を照射すると非常に高速に変形する(条件によるが、一回カールするのに 50 msec 程度しかかからない)。我々は、この薄膜が炭素・窒素といった軽元素から出来ているため、高速に変形すると薄膜がジャンプするのではと考えた。下図のように、薄膜が変形すると下の基板を押し上げるように薄膜を配置し、情報から強い紫外光を照射したところ、期待通り薄膜は数 cm ほどジャンプした。さらにこの薄膜は上部で、10,000 回以上屈伸運動を繰り返しても薄膜はダメージを受けず、グラフィティックカーボンナイトライドという、新しい材料をアクチュエーターに用いることで、革新的なアクチュエーターの開発に成功するとともに、グラフィティックカーボンナイトライドの有用性・可能性を広げること成功した。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Hiroki Arazoe, Daigo Miyajima*, Kouki Akaike, Fumito Araoka, Emiko Sato, Takaaki Hikima, Masuki

Kawamoto, Takuzo Aida*; An autonomous actuator driven by fluctuations in ambient humidity; *Nat. Mater.*; 査読あり; Vol.15, 2016, pp1084-1089. DOI: doi:10.1038/nmat4693

〔学会発表〕(計 11 件)

- (1) 宮島大吾, 相田卓三 Carbon nitride polymer as autonomous actuator driven by fluctuations in ambient humidity, ACS 254th National Meeting, 2018 年 2 月 16 日, Marriott Marquis, Washington DC, The United States.
- (2) 荒添弘樹, 宮島大吾, 相田卓三, Ultra-high Speed Film Actuator Based on Carbon Nitride Polymer, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016 年 12 月 16 日 福岡国際会議場
- (3) 宮島大吾, 分子間相互作用に基づく材料開発, 第 87 回高分子若手研究会[関西], 2016 年 11 月 19 日 神戸大学百年記念館

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 4 件)

名称: 光取り出し用または光閉じ込め用の光学フィルム

発明者: 荒添弘樹, 宮島大吾, 佐藤枝美子, 相田卓三, 荒岡史人, 青山哲也, 海老塚昇, 山形豊, 岡本隆之, 半田敬信

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2016-107955 号

出願年月日: 平成 28 年 5 月 30 日

国内外の別: 国内

名称: 光輝材及び光輝材が配合された化粧品

発明者: 荒添弘樹, 宮島大吾, 佐藤枝美子, 相田卓三

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2016-107957 号

出願年月日: 平成 28 年 5 月 30 日

国内外の別: 国内

名称: 炭素材料の着色方法

発明者: 荒添弘樹, 宮島大吾, 佐藤枝美子, 相田卓三

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2016-107950 号

出願年月日: 平成 28 年 5 月 30 日

国内外の別: 国内

名称: 偏光子、光アイソレータ、及び偏光抽出方法

発明者: 荒添弘樹, 宮島大吾, 佐藤枝美子, 相田卓三

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2016-188834 号

出願年月日: 平成 28 年 9 月 27 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮島 大吾 (Miyajima Daigo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員

研究者番号: 60707826

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者 ()

研究者番号：

(4)研究協力者 ()