

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22656035

研究課題名（和文）ナノ機械振動子の量子的挙動に関する研究

研究課題名（英文）Research on quantum behavior of a nanomechanical resonator

研究代表者

割澤 伸一（WARISAWA SHIN' ICHI）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：20262321

研究成果の概要（和文）：ナノ機械振動子の材料の一つとしてグラフェンに注目した。グラフェン機械振動子の Q 値（エネルギー散逸の逆数）の向上を目指して、支持構造に SU-8 を使用し、これをアニールすることによって歪印加が可能なグラフェン振動子作製法を提案した。この方法で作製したグラフェン振動子の室温での Q 値が 7000 を超えることを確認した。 Q 値向上の要因を支持条件の改善、歪印加による熱弾性ダンピングの低下、並びに量子的観点から考察した。

研究成果の概要（英文）：This research focused on a graphene as a material of nano mechanical resonators. In order to improve the quality factor of the graphene resonator, the research proposed a new fabrication method of a graphene resonator. The method uses SU-8 as a material of supporting structure and can apply a tensile stress to the resonator by annealing to induce shrinkage of the supporting structure. The fabricated graphene resonator based on the proposed method showed more than 7000 of the quality factor at a room temperature, the value of which is the largest in the world as reported. The drastic improvement of the quality factor was discussed from supporting conditions, thermal elastic damping effects and quantum viewpoints as well.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	0	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	540,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，生産工学・加工学

キーワード：ナノメカニクス，量子的挙動，振動子，グラフェン，集束イオンビーム化学気相成長法，超伝導ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

MEMS に続く，さらに小さい寸法領域を対象とした NEMS が注目を集めつつある。具体的には，構造寸法が数～数十ナノメートルの領域に突入すると，構造の機械的挙動が，

電子系における量子効果（電子干渉・単一電子），強いピエゾ効果（ピエゾ抵抗・ピエゾ電界），さらには光との相互作用など，量子的挙動の影響を受け始めることが言われてきている。

最近の関連研究においても、すでに、量子的挙動の検出を念頭においた極限センシング法の提案 (Physical Review Letters, 97, 237201 (2006)) や機械振動子の量子的挙動をシミュレーションした報告 (Physical Review Letters, 99, 040404 (2007)) をはじめ、急速に関心が寄せられている。

申請者のグループでは、比較的大きい寸法の機械振動子を極低温環境 (温度 20mK, 最大磁場 6T) に置いてその磁気抵抗特性を評価した結果、量子ホール効果の発現を確認し、機械振動子内部における電子局在の可能性とこれによる電子系の内部摩擦の変化の可能性を示唆した。これは機械振動子と量子的挙動との関係を示す重要な証拠であった。

2. 研究の目的

本研究は、数～十数ナノメートルオーダーの寸法を持つ機械振動子を作製し、この振動振幅あるいは振動挙動を検出できる計測系を構築して、機械振動子の量子的挙動の可能性を理解するための振動子作製技術、計測及び評価を実施することを目的とする。具体的には、グラフェンを用いた振動子の作製法、特に量子的挙動を阻害する要因の一つであるエネルギー損失に関わる Q 値の向上方法について検討した。グラフェンを用いた振動子においては、その電氣的あるいは機械的特性が他の材料に比較して優れていることがわかっている。厚さは単層であれば 0.33nm 程であり、量子的挙動を呈するナノメカニカルデバイスの構造材料として期待できる。しかしながら、これを機械振動子として利用するとき Q 値の著しい低下が課題となっている。そこで、 Q 値向上の方法を提案することと Q 値向上のメカニズムを探ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 振動特性向上を目的としたグラフェン機械振動子作製法

ナノ機械振動子の振動特性向上には極低温環境、高真空環境のような環境制御方法のほか、振動子の表面処理や引張歪印加のような処理方法がある。本研究では、引張歪印加の方法を採用した。

具体的には加熱 (アニール) することで大きく収縮するネガ型フォトリソグレイド、SU-8 に注目し (図 1)、これをグラフェン機械振動子の支持部構造材料として使用した。グラフェン架橋後に加熱することにより、計算上 10% オーダーの引張歪の印加が可能となる (図 2)。

グラフェン機械振動子の作製プロセスを図 3 に示す。(a) 280 mm SiO_2 基板上に SU-8 (SU-8 3005 Nippon Kayaku Co., Ltd) をスピコーターにより塗布した。この時の膜厚は

約 6 μm または約 10 μm とした。(b) 電子線 (Electron Beam, EB) を用いて、振動子支持部となる部分の SU-8 を露光した。この時、ビーム電流は $1.0 \times 10^{-11}\text{A}$, $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で露光を行った。支持部幅は約 10~15 μm , 振動子部幅は約 3~10 μm とした。(c) グラフェンを設置するためにテープ剥離法と呼ばれるプロセスを用いた。これは高純度かつ高配向性のグラファイトをテープで繰り返し剥がし、基板に押し付けて転写する手法である。露光後の SU-8 レジスト上にグラフェンを貼りつけた。(d) ポストベークの後、SU-8 Developer を用いて 15 分間現像を行い、IPA (イソプロパノール) で 2~3 分間リンスした。これにより非露光部の SU-8 が脱離し、グラフェンの架橋構造が作製された。その後現像して架橋構造を作製した。(e) 集束イオンビーム化学気相成長法 (Focused-ion-beam chemical vapor deposition, FIB-CVD) を用いてグラフェンの支持部を固定した。このときフェナントレン (C_{10}H_4) ガスを用い、DLC (Diamond-like Carbon) を堆積させた。(f) FIB エッチングにより、グラフェンを切断し整形した。(g) 振動子を加熱 (アニール) することで SU-8 が収縮し、グラフェンに歪を印加した。

本研究で提案している上記手法は、グラフェンを貼りつける段階において、架橋するための溝構造が存在しないため、あらかじめ作製された溝構造上に貼りつける手法と比べて、接触面積が大きく高確率で架橋構造を作製できるメリットがある。また、平滑な基板上にグラフェンを架橋した場合、振動時に支持部で滑りを起こし、振動エネルギーの損失となる可能性や、FIB によってグラフェンの整形を行うときにグラフェンが固定されていないと切断されずにすべる可能性が想定される。そこで、グラフェンを架橋したあと支持部にてグラフェンを固定するために、集束イオンビーム化学気相成長法を利用した。フェナントレンを生成ガスとして DLC を支持部に堆積させるとともに Ga イオンによるミキシング効果により固定している。

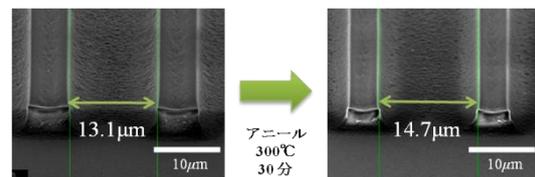


図 1 SU-8 の収縮の様子 (10% オーダーの歪印加が可能)

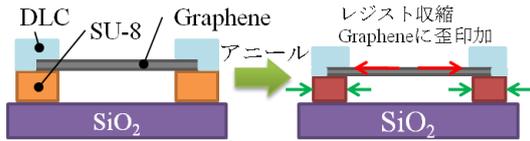


図2 SU-8の収縮による歪印加の概念図

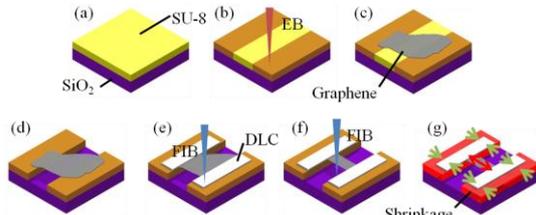


図3 歪印加が可能なグラフェン機械振動子の作製法

(2) グラフェン機械振動子の特性評価

グラフェン機械振動子の特性評価として、Q値の計測を行った。具体的には、振動の測定には、ネオアーク社製光ヘテロダイン微小振動測定装置 MLD-230V-100 を用い、408nm のパルスレーザー光によりグラフェン機械振動子を加振し、これを 632nm のレーザー光を照射してドップラー効果の原理により振幅を計測し (図4)、周波数特性を取得して共振周波数およびQ値を求めた (図5)。

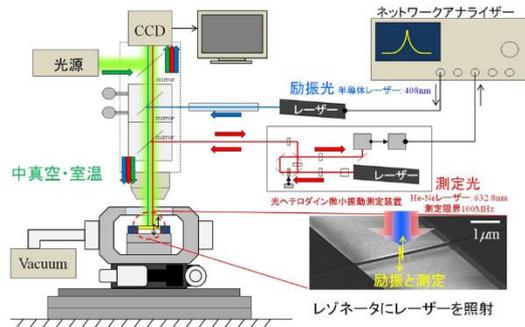


図4 グラフェン機械振動子の共振特性方法

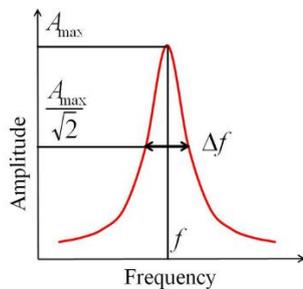


図5 評価する機械振動子の周波数特性 (共振周波数およびQ値)

4. 研究成果

(1) 歪印加の役割を果たす SU-8 の収縮率

グラフェン機械振動子に歪を与える SU-8 の収縮率および想定される印加歪を調べた。図6はSU-8の収縮率を計測した結果である。アニール温度 400°Cにおいて急激に収縮すること、400°C以上では緩やかな収縮が認められる。本研究で重要なファクタは印加歪であるが、これを支持構造間距離 (Gap) の変化率を計測することによって推定した。図7はその結果を表したものであるが、アニール温度 400°Cにおいて 35%の拡張が認められた。

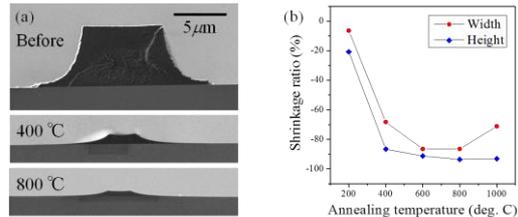


図6 アニール温度による SU-8 の収縮率変化

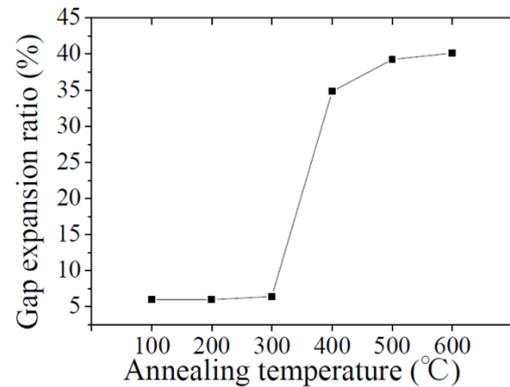


図7 アニール温度による支持部間距離の変化率

(2) グラフェン機械振動子の作製結果

本研究で提案した作製方法によって得られたグラフェン機械振動子の一例を図8に示す。得られたグラフェンの層数は、ラマン分光計測の結果、2~5層であった。図8に示したグラフェン機械振動子の形状は、FIBエッチングによって整形して得られたものである。スコッチテープ法で得られるグラフェンの形状の制御はできないが、FIBエッチングによって所望の形状である長さ 10μm、幅 300nm の矩形梁が得られていることがわかる。図7の結果を踏まえて、400°Cでアニールした。アニールする前のグラフェン機械振動子 (図8 (b)) がたわんでいる様子が見えるが、アニール後にはそのたわみが除去されていることがわかる (図8 (c))。

(3) グラフェン機械振動子の振動特性評価
得られたグラフェン機械振動子について、

アニール前およびアニール温度によって共振周波数およびQ値がどのように変化するか計測した。計測は室温、 10^{-3} Paの環境下で実施した。図9(a)は一次の共振周波数のアニール温度に対する変化を表したものである。アニール温度が400°Cにおいて共振周波数が急激に増加し500°Cでは緩やかに増加していることがわかる。このことは、図7に示したGap間距離の変化に対応していることがわかる。これに対して、図9(b)に示したQ値の変化を見ると、400°Cでは緩やかな向上を呈し、500°Cにおいて顕著な向上が得られている。

別のグラフェン機械振動子においてアニール前と600°Cでアニールした後のそれぞれの振動振幅の周波数応答を計測した結果を図10に示す。これによれば、共振周波数の変化率は図9の場合と同等であるが、Q値が20倍に増加し7000を超える値が得られた。

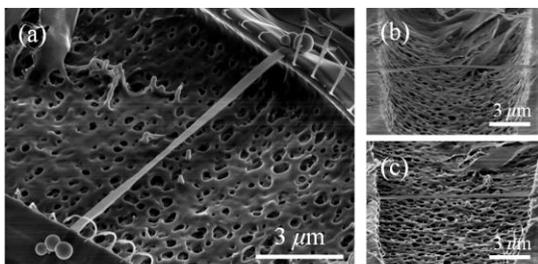


図8 歪印加したグラフェン機械振動子の電子顕微鏡像。(a) 400°Cでアニールした後のグラフェン振動子:長さ10 μm,厚さ300nm。(b)(a)のアニール前の斜めからの像。(c)(a)の斜めからの像。

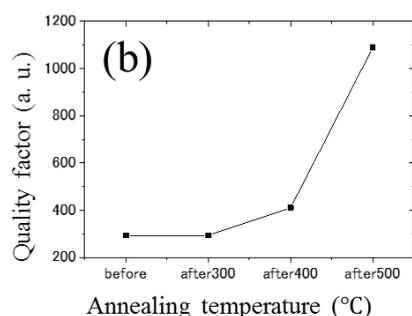
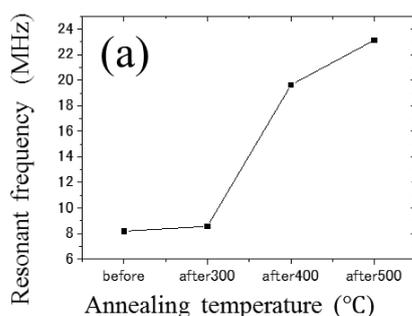


図9 図で示したグラフェン機械振動子のアニール温度による共振特性変化。(a)共振周波数変化,(b)Q値変化。

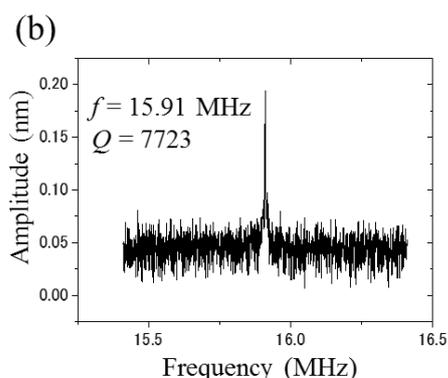
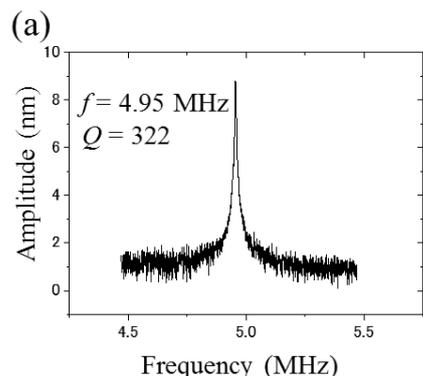


図10 最高Q値を示したグラフェン機械振動子の(a)アニール前(b)アニール後の共振特性。

(4) 考察

本研究で作製した歪印加方式のグラフェン機械振動子のQ値が室温において7000を超えた。これまでに研究報告されている室温におけるグラフェン機械振動子のQ値は、CVDグラフェンで3000程度[1]、エピタキシャル成長グラフェンで700程度[2]であり、これらと比較して圧倒的に大きな値が得られたことは大きな成果である。

なお、極低温(5K)でも14000のQ値が報告されている程度であり[3]、歪印加による方法が極めて効果的であり極低温環境下に相当するともいえる。高真空下におくことによってQ値が5から64に向上した例[4]を見れば、グラフェン機械振動子の場合には歪印加が効果的であることは本研究の結果からも明らかになりつつある。

ただし、本研究で提案した歪印加SU-8の収縮を用いた場合、室温下での高いQ値を達成した要因が支持部の固定方法であるのか、アニールの影響によるものなのか、引っ張りひずみによるものなのか、これらの寄与度が

明確ではない。従来、熱弾性ダンピングによるQ値低下は、ある程度の厚さを有する機械振動子における振動による表面の圧縮と引張の繰り返しによる熱の移動で説明されてきた。グラフェン機械振動子では、厚さ方向においては2層～5層であり、温度勾配がどれだけ発生してQ値に寄与しているのかはわからないものの必ずしも大きくないのではないかと推察する。

図9によれば、Q値の劇的な向上はアニール温度500℃のときであり、周波数の劇的な向上があった400℃とは温度が異なる。このことから、別の要因を考える必要がある。SU-8は450℃を超えるとカーボン化することが報告されている。したがって、グラフェン機械振動子の両端の支持構造であるSU-8がカーボン化して硬化したことが影響している可能性がある。この仮説が正しいとすれば、支持部での固定が重要であり、FIB-CVDで与えたDLCとGaイオンによるミキシングの双方の効果がグラフェンを強固に固定したことも関係しているのではないかと推察できる。この観点で言えば、本研究で提案している架橋グラフェンの固定方法が有効であったのではないとも考えられ、比較実験を計画して実施したものの、明確な実証はできなかった。

もう一つの可能性が、引張歪を印加することによってグラフェンの六員環構造の構造的あるいはグラフェン特有の電気的、量子的変化が、内部エネルギー損失に関わっているのではないかと考える。米国のNISTとメリーランド大学の研究チームが、グラフェンに歪を局所に与えることによって、擬似的な地場の効果を持たせたり、半導体量子ドットの状態を局所的に作り出したりすることができることを報告している[5]。その報告ではプローブによって0.8%程度の歪を印加している。本研究で印加された歪は、正確には評価できておらず張力を与えた糸の振動理論を適用すると0.2%程度であった。すなわち、機械的な歪印加がグラフェンに量子的挙動を付加できることを示唆しており、慎重に議論する必要はあるが、本研究で得られたQ値向上のメカニズムのヒントとなる可能性がある。

参考文献

- [1] R. Barton, et al., Nano letters 11, 1232-1236 (2011).
- [2] S. Shivaraman, et al., Nano letters 9, 3100-3105 (2009).
- [3] C. Chen, et al., Nature nanotechnology 4, 861-867 (2009).
- [4] D. Garcia-Sánchez, et al., Nano letters 8, 1399-1403 (2008).
- [5] Nikolai N. Klimov, et al., Science,

Vol. 336, No. 22, 1557-1561 (2012).

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5件)

- ① Y. Oshidari, T. Hatakeyama, R. Kometani, S. Warisawa, S. Ishihara: "High Quality Factor Graphene Resonator Fabrication Using Resist Shrinkage-Induced Strain", Appl. Phys. Express 5, 117201, 2012, 査読有, DOI:10.1143/APEX.5.117201.
- ② S. Warisawa, K. Kuroda, S. Chen, R. Kometani, S. Ishihara: "A Nanomechanical Resonator from HSQ Fabricated by FIB/EB Dual Beam Lithography" J. Photopolym. Sci. Technol. 25, 37, 2012, 査読有, DOI:10.2494/photopolymer.25.37.
- ③ T. Hatakeyama, R. Kometani, S. Warisawa, and S. Ishihara: "Selective graphene growth from DLC thin film patterned by focused-ion-beam chemical vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol. B 29, 06FG04, 2011, 査読有, DOI:10.1116/1.3655581

[学会発表] (計13件)

- ① J. Dai, K. Onomitsu, R. Kometani, Y. Krockenberger, H. Yamaguchi, S. Ishihara and S. Warisawa: "Direct Fabrication of WxCy SNS Josephson Junction by Using Focused-ion-beam Chemical Vapor Deposition", 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2012), Oriental Hotel, Kobe, Japan, Oct. 31 (2012)
- ② Y. Oshidari, T. Hatakeyama, R. Kometani, S. Warisawa and S. Ishihara, Quality factor improvement of grapheme resonator by SU-8 shrinkage-induced strain, The 56th EIPBN Conference, 09C-04, Waikoloa, Hawaii, USA, June 1 (2012)
- ③ Jun Dai, R. Kometani, S. Warisawa, S. Ishihara, K. Onomitsu, Y. Krockenberger and H. Yamaguchi, Superconductivity

of tungsten-containing carbon nanowires fabricated focused-ion-beam chemical vapor deposition, The 56th EIPBN Conference, 04A-05, Waikoloa, Hawaii, USA, May 31 (2012)

- ④ J. Dai, R. Kometani, S. Warisawa, S. Ishihara: “Fabrication of Nanowire SQUID by means of FIB-CVD”, 5th TU-SNU-UT Joint Symposium, Beijing, China, June 07 (2011)
- ⑤ T. Hatakeyama, R. Kometani, S. Warisawa and S. Ishihara: “Selective Graphene Growth from DLC Thin Film Patterned by Focused-ion-beam Chemical Vapor Deposition”, The 55th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2011), Las Vegas, Nevada, USA, June 07 (2011)
- ⑥ T. Hatakeyama, R. Kometani, M. Nagase, S. Warisawa, S. Ishihara: “Vibration Characteristics of Monolayer Graphene Resonator”, The 54th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2010), Anchorage, Alaska, USA, Jun. 2, 2010.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

割澤 伸一 (WARISAWA SHIN' ICHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
准教授
研究者番号 : 20262321

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし