合金箔を用いた六方晶窒化ホウ素の CVD 成長とグラフェン積層膜への応用

CVD growth of hexagonal boron nitride using metal alloy foil and its application to graphene-based heterostructure

九大院総理工[1]，九大グローバルイノベーションセンター[2]
○田中大地[1]，内田勇気[1]，河原憲治[2]，吾郷浩樹[1,2]
Kyushu Univ. ○Daichi Tanaka , Yuki Uchida , Kenji Kawahara , Hiroki Ago
E-mail: h-ago@gic.kyushu-u.ac.jp

【背景】六方晶窒化ホウ素（h-BN）、特に多層 h-BN は、グラフェンや遷移金属カルコゲナイドなどの二次元原子膜のキャリア移動度や大気安定性などを著しく向上させることから、二次元デバイスにおいて不可欠な材料となっている[1,2]。しかし、これまで用いられてきた多層 h-BN は、バルク結晶から剥離したものがほとんどであり、応用研究を進める上でハードルとなっていた。

このような背景から、我々は大面積に合成可能な CVD 法を用いた多層 h-BN の研究を行ってきた。最近では、スピネルなどの単結晶基板上に堆積させた Ni-Fe 薄膜を用いることで、均一性に優れた多層 h-BN が得られることを見出している[3]。本研究では、この知見をさらに発展させ、より大面積化や汎用性に優れた Ni-Fe の合金箔を用いて多層 h-BN 膜の合成を試みた。さらにグラフェンとのヘテロ積層膜も作製し、多層 h-BN の絶縁材料としての特性の検討も行った。

【結果と考察】ボラジン（$B_3N_3H_6$）を原料、Ni-Fe 合金箔を触媒として用いた真空 CVD 法により多層 h-BN を合成した。図 1(a)に SiO_2 基板上に転写した多層 h-BN の光学顕微鏡像を示す。比較のため、既報のある Fe 箔[4]を用いて合成した多層 h-BN も図 1(b)に示した。Fe 箔に比べ、Ni を加えた Ni-Fe 箔では、h-BN 膜の均一性が著しく向上することが分かった。この Ni 添加の効果は、B と N の固溶量の制御や Fe の高温での変態の抑制効果によるものと考えている。CVD 温度や CVD 後の冷却速度などが多層 h-BN の結晶性や均一性に影響を及ぼすことも明らかになった。また、図 1(a)挿入図に示すように、Ni-Fe 箔上に成長した多層 h-BN は平均 13 cm^{-1} のシャープな E_{2g} のラマンシグナルを示し、十分な結晶性を有していることも分かった。

次に、今回合成した多層 h-BN が二次元原子膜、特にグラフェンの特性向上に寄与するかどうかを調べるため、転写により単層グラフェン/h-BN の積層膜を SiO_2 基板上に作製し、ラマンスペクトルを測定した（図 1(c)）。単層グラフェンを SiO_2 上に直接転写したサンプル（Gr/SiO_2）と比べ、h-BN を基板として用いると、2D バンドの半値幅の減少、I_{2D}/I_G 強度比の増加、そして G バンドのダウンシフトが起こることを見出した。この結果は、SiO_2 表面のフォノンや電荷不純物の影響を h-BN で効果的に遮蔽できていることを示している。ここで、多層 h-BN 上の 2D バンドの半値幅は剥離 h-BN 上に転写されたグラフェン[2]とほぼ同じ値であり、絶縁膜として効果的であることが確認できた。当日は、グラフェンのデバイス特性についても報告する予定である。

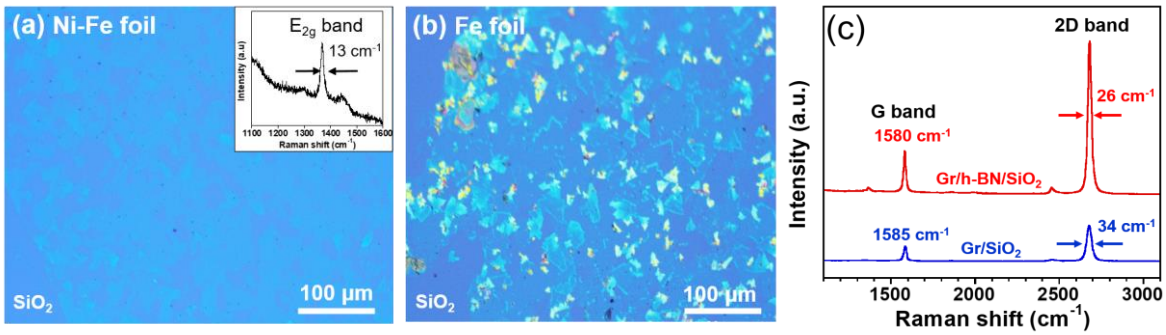

Fig. 1 Optical microscope images of multilayer h-BN synthesized using Ni-Fe (a) and Fe foils (b). Inset in (a) is a Raman spectrum of the h-BN. (c) Raman spectra of monolayer graphene transferred on h-BN and SiO_2.

【参考文献】 [1] C. R. Dean *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **5** 722 (2010). [2] L. Banszerus *et al.*, *Sci. Adv.*, **1**, e1500222 (2015). [3] Y. Uchida *et al.*, *ACS Nano*, DOI: 10.1021/acsnano.8b03055 (2018). [4] K. K. Kim *et al.*, *Nat. Commun.*, **6**, 9662 (2015).

© 2018年 応用物理学会