

グラフェンと h-BN の CVD 成長から広がる二次元物質研究 2D materials research developed by CVD growth of graphene and h-BN

九大グローバルイノベーションセンター・九大院総理工 [○]吾郷 浩樹

Kyushu Univ. [○]Hiroki Ago^{1,2}

E-mail: h-ago@gic.kyushu-u.ac.jp

2004年のグラフェンの報告から始まった2次元物質研究は、ファンデルワールス積層によって新たな物質を作り上げるという手法につながり、物質合成に大きなパラダイムシフトをもたらしつつある。これは0次元のナノ粒子や1次元のナノチューブでは困難なことである。また、積層した2次元物質の層間、あるいは2次元物質と基板の界面には、高さが可変でユニークなポテンシャルをもつ2次元空間が広がっており、二次電池などの応用をはじめ、新奇な構造や相転移の発現、新しい物質創製の場としても期待できる。このように2次元物質研究は学術・応用の両面で大きな可能性を有している。

上述の研究を進めていくには、高結晶性で大面積の2次元物質が不可欠である。我々は、2008年の早い時期からグラフェンのCVD成長の研究を開始し、デバイス等で必要とされるクオリティの高いグラフェンの合成のため、金属箔に代わる結晶性の高い金属としてサファイア単結晶基板上に堆積したCu(111)、Co(0001)を用いた「ヘテロエピタキシャルCVD法」を開発してきた(図右)[1-4]。ヘテロエピタキシャルCVD法は、グラフェンの方位が制御され結晶性が高い、グラフェン転写時のダメージが少ない、銅箔で見られる多層グレインが抑制できるといった利点を持ち、多くの共同研究にもつながっている[5,6]。最近では北京大、imec、ケンブリッジ大などもこの手法を報告している[7-9]。

さらに、我々は、Cu(111)に代えてCu-Ni(111)合金を用いることで、均一な二層グラフェンの合成にも成功した[10]。しかし、半導体応用に適したAB積層は7割にとどまり、残りは30°などの回転積層であった。最近、合成時間を10時間に延ばすことで99%のAB積層が得られることを見出し、明瞭なon/off比を示すトランジスタも作製できた[11]。長時間のCVD反応中に、回転積層が熱力学的に安定なAB積層へと転換されたことを示唆するものである。さらに、二層グラフェンの空間を利用した金属塩化物(MoCl₅)のインターカレーションについても検討してきた。興味深いことに、AB積層よりも回転積層の方が分子が挿入されやすいことが分かった[12]。回転積層の方が層間のファンデルワールス力が弱い、層間を広げて分子が入りやすくなるためと解釈できる。二層グラフェンを用いることで挿入分子をTEMで直接観察することもでき、興味深い超構造などが観察されつつある。

グラフェンはCVD法によって大面積に合成できるようになったが、その特性を活かす六方晶窒化ホウ素(h-BN)は未だに単結晶からの剥離が主である。そこで、ヘテロエピタキシャルCVD法をh-BN成長に応用し、配向した単層h-BNを合成できるようになった[13,14]。シリコン基板の影響を遮蔽するため、多層h-BNのCVD成長も検討し、最近、fcc(100)の結晶面をもつNi-Fe合金触媒が、多層h-BNを析出しながらfcc(111)に構造変化することを見出した[15,16]。この結果は、従来と全く異なる発想に基づく触媒設計が必要になることを示している。当日はCVDグラフェンとCVD-h-BNの積層化の検討についても紹介する予定である。

【参考文献】[1] H. Ago, *ACS Nano*, **4**, 7407 (2010). [2] B. Hu, *Carbon*, **52**, 57 (2012). [3] Y. Ogawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 219 (2012). [4] H. Ago, *Appl. Phys. Express*, **6**, 75101 (2013). [5] H. Ago, *Chem. Mater.*, **27**, 5377 (2015). [6] Y. Miyoshi, *Nat. Commun.*, **9**, 1279 (2018). [7] H. Nakajima, *Sci. Adv.*, **5**, eaau3407 (2019). [8] K. Verguts, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 297 (2016). [9] B. Deng, *Sci. Bull.*, **64**, 659 (2019). [10] O. J. Burton, *ACS Nano*, **14**, 13593 (2020). [11] Y. Takesaki, *Chem. Mater.*, **28**, 4583 (2016). [12] P. S. Ferández, *ACS Nano*, **14**, 6834 (2020). [13] H. Kinoshita, *Adv. Mater.*, **29**, 1702141 (2017). [14] Y. Uchida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 8230 (2017). [15] A. B. Taslim, *Nanoscale*, **11**, 14668 (2019). [16] Y. Uchida, *ACS Nano*, **12**, 6236 (2018). [17] Y. Uchida, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 3270 (2020).

