

# グラフェン状物質 六方晶窒化ホウ素の簡便な合成法

六方晶窒化ホウ素は、グラフェンとよく似た蜂の巣構造を持つ絶縁体材料です。グラフェンと組み合わせることでさまざまな新機能の発現につながることを期待され、その大面積成長法の確立が望まれています。本稿では金属中の原子の拡散現象を利用した、新しく非常に簡便な六方晶窒化ホウ素の合成方法について紹介します。

すずき さとる  
鈴木 哲

NTT物性科学基礎研究所

## 六方晶窒化ホウ素とは

本特集の主題であるグラフェンを筆頭に、原子層厚の平面状物質が将来のナノエレクトロニクス材料として注目されています。六方晶窒化ホウ素(h-BN)もまたグラフェン状の蜂の巣格子を持つ層状物質です。グラフェンがバンドギャップを持たないのに対してh-BNは約6 eVもの大きなバンドギャップを持つ絶縁体です。これらの構造はよく似ており性質は大きく異なっているh-BNとグラフェンを組み合わせることにより、さまざまな応用が期待されています。グラフェンデバイスの基板にh-BNを用いると、一般的なシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)基板の場合に比べて移動度が大きく向上することが明らかになっています。これはグラフェン中のキャリアを散乱し、移動度を低下させる主要因である電荷不純物の量がh-BN上では少ないためであると考えられています。また、バンドギャップを持たないため電界効果による良好なスイッチング特性が得られないというグラフェンの最大の弱点をh-BNと組み合わせることで克服できる可能性があります。h-BNの上にグラフェンを重ねるとグラフェンの格子が本来

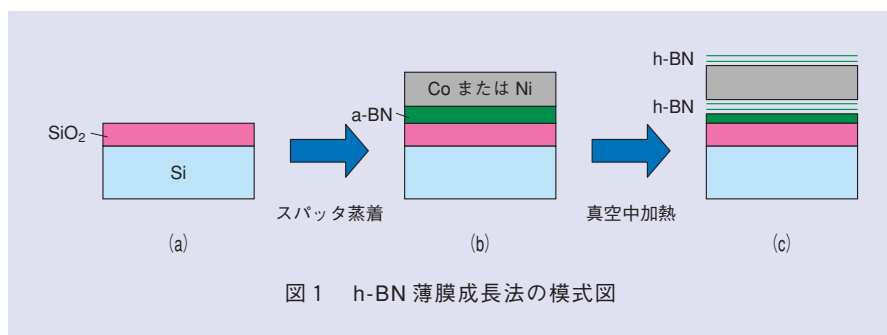
持っている対称性が低下し、これによってグラフェンにバンドギャップが形成されることが予測されています。さらにh-BNにはゲート絶縁膜やトンネル障壁としての応用も考えられます。

これまでではグラフェンと組み合わせるh-BNは主に剥離法(テープで劈開した結晶を基板に擦りつけて転写する方法。グラフェンも最初はおそらくこの方法で得られていました)を用いて得られていました。しかしこの方法で得られるh-BN膜の大きさは高々10 μm程度でしかなく汎用がありません。したがって大面積のh-BN薄膜の合成の要求が高まっています。このためグラフェンがそうであるように、化学気相成長(CVD)法によるh-BNの大面積合成がさかんに試みられるようになっていますが、多くの場合毒性・爆発性の原料ガスを用いなければならないと

いう困難があります。私たちはCVD法による高品質h-BN薄膜の成長の研究を進めるとともに、CVD法に代わる新たな成長法の研究も行っています<sup>(1), (2)</sup>。本稿では最近私たちが開発した固体原料を用いる簡単なh-BN薄膜の成長方法について紹介します<sup>(3)</sup>。

## 固体原料を用いたh-BNの合成

図1は私たちが開発したh-BN合成法の模式図です。熱的に安定な基板(ここではSiO<sub>2</sub>つきシリコンウエハ)を用意します(図1(a))。この基板の上に約30 nmのアモルファス窒化ホウ素(a-BN)膜と300 nmのコバルト(Co)あるいはニッケル(Ni)膜をスパッタリング法などを用いて蒸着します(図1(b))。この試料を排気した電気炉内でおおよそ930 °Cで10~30分加熱するとCoあるいはNi膜の表面に原子層厚



のh-BN薄膜が形成されます（図1(c)）。本手法では蒸着装置や電気炉内にセットさえできればどんなに大きな面積のh-BN膜でも原理的に得ることができます。また、毒性・爆発性の原料を一切用いることがなく、非常に簡単で安全であることも大きな特徴です。

図1(c)においてCoあるいはNi膜を酸で溶かすとh-BN膜を任意の基板に転写して用いることができます。図2にSiO<sub>2</sub>つきSi基板に転写したh-BN膜の光学顕微鏡像を示しました。h-BNは可視光に対して透明なので実はほとんど見えません。図では丸まったりしわがよった部分が辛うじて見えています。図3に加熱後の試料の紫外線反射スペクトルを示しました。絶縁体であるh-BNは紫外線領域にバンドギャップを持ち、これより大きなエネルギーの光子を一部反射します。いずれの試料にも6.3 eV付近にピークが現れていますが、これがh-BN薄膜による反射です（他はCo, Niによる反射）。図4はCo試料の断面の透過電子顕微鏡（TEM）像です。h-BNに特有な層状構造が観測されています。このh-BN薄膜はおよそ4原子層で構成されていることが分かります。

### h-BN薄膜の形成メカニズム

ところで図1の方法でどうして表面にh-BN膜が形成されるのでしょうか？原料であるa-BNはもともと金属膜の下に埋め込まれていました。そもそもa-BN中のB, N原子はどうやって表面にたどり着くことができたのでしょうか？実は図1(b)においてa-BNの代わりにアモルファス炭素（a-C）を埋め込んで加熱すると表面にグラファイト膜が生成することが知られています。この現象は次のように説明されています。

図5(a)に模式的に示すように、1000℃近い高温ではCoやNi中に一定量（1原子%程度）の炭素原子が溶け込むことができます。したがって電気炉内で加熱中に原料中の炭素原子の一部が金属中に溶け込みます。金属・炭素界面で溶けた炭素原子は拡散により金属内部を移動していきます。十分に時間が経過すると金属内部にほぼ一様に炭素が溶けた状態が形成されます。ここで加熱を終えて温度が下がると金属中の炭素の固溶度が下がり、溶けきれなくなった炭素原子がグラフェン、あるいはグラファイトとして表面に析

出します。h-BNの場合にもこれと同様なことが起こっているように思われるのですが、残念ながらこのモデルではうまく説明できません。なぜならた

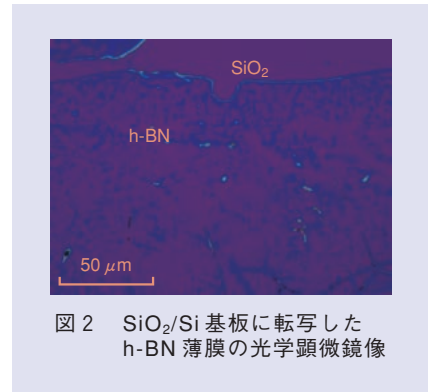


図2 SiO<sub>2</sub>/Si基板に転写したh-BN薄膜の光学顕微鏡像

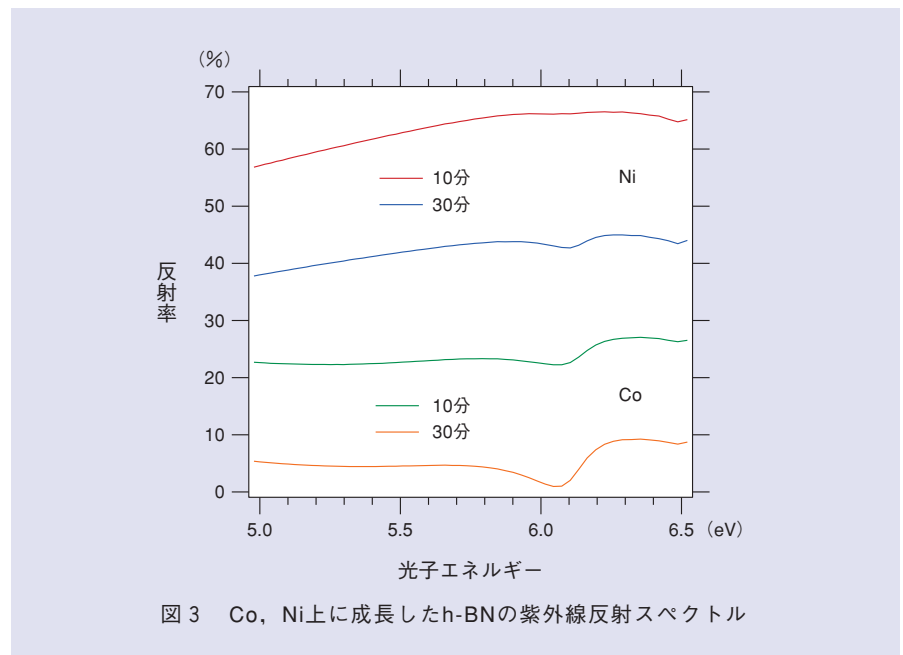


図3 Co, Ni上に成長したh-BNの紫外線反射スペクトル

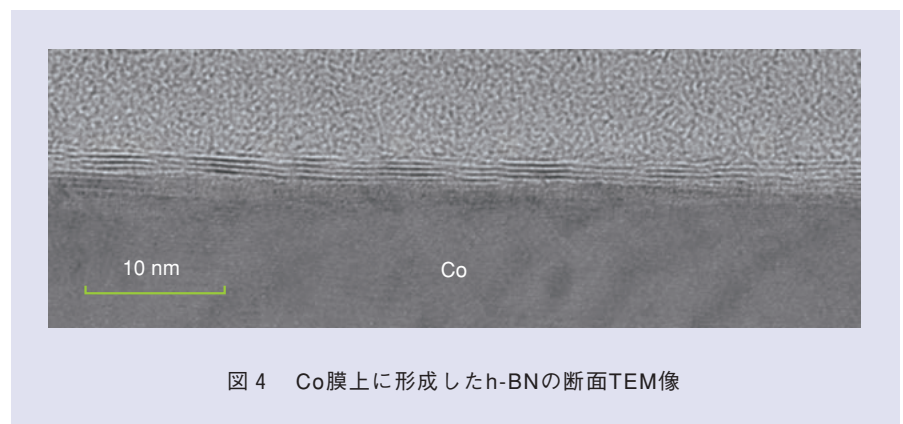


図4 Co膜上に形成したh-BNの断面TEM像

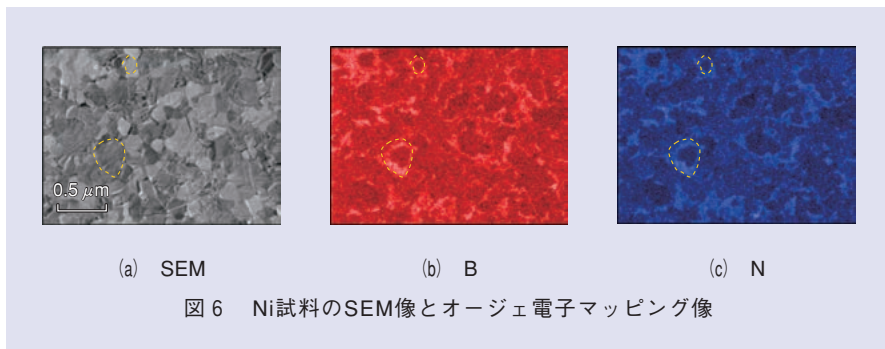
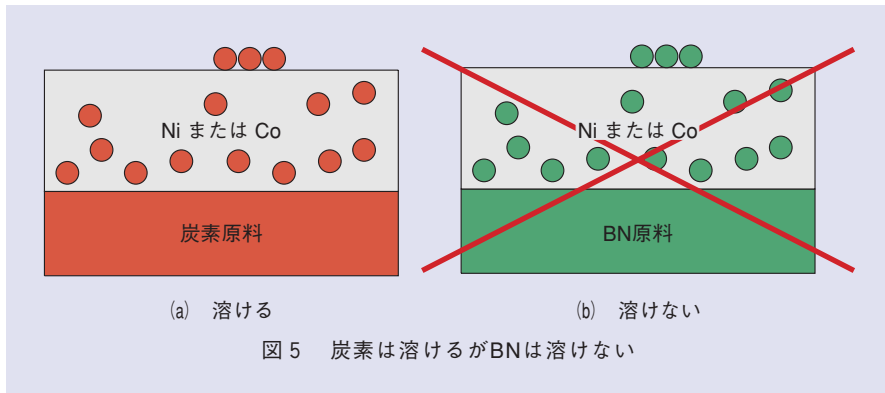
とえ高温でもCoやNi中にBNや窒素原子は溶けない（ホウ素だけなら高温で少し溶ける）ことが知られているからです。それではどうやって金属中を原子、特に窒素原子は移動して表面に到達するのでしょうか。このメカニズムの詳細はまだ明らかではありませんが、問題を解くヒントになるかもしれない実験結果があります。

図6(a)は加熱後のNi試料の走査電子顕微鏡（SEM）像です。h-BN膜が表面全体を覆っているのですが非常に薄いため透けており、Ni膜に由来するコントラストが観測されています。加熱後のNiはミクロンサイズの粒径を持つ多結晶となっていることが分かります。図6(b)と(c)は同じ領域から得られたそれぞれB（KLL）、N（KLL）をオージェ電子\*マッピング像で表面にあるホウ素と窒素の量を表しています。h-BNを形成していることからB像とN像は大きな正の相関を示し、同じようなパターンが得られています。場所による明るさのムラはh-BN膜厚のムラを表しています。h-BNが厚く形成されている部分はしばしば閉曲線を構成しています。SEM像と注意深く比較するとh-BNが厚い部分はNiの粒界にほぼ沿って分布していることが分かります。図6では2つの粒界の例を点線で示しています。これらのことから、B、N原子、特にN原子は粒界を拡散して表面に到達しているのではないかと考えています。

今後の展望

現在私たちは、今回紹介した方法を

\* オージェ電子：内殻電子が励起された原子から放出される、原子固有のエネルギーを持つ電子。今の場合、電子銃からの高速電子によってB、あるいはN原子のK殻電子が励起され、これが緩和される際にL殻電子が放出されます。



さらに簡便にしたh-BN薄膜の合成法の開発に取り組んでいます。今回スパッタリング法で蒸着したa-BN膜や金属膜の代わりにスピコートで塗布した固体原料と市販の金属箔を用いても同様にh-BN膜を形成できることが分かってきています。また金属内のB、N原子の拡散メカニズムを解明すべく研究を進めています。今後は本手法で作製したh-BN薄膜とグラフェンを積層化し、グラフェンデバイスの高性能・高機能化に取り組んでいきたいと思ひます。

参考文献

(1) S.Suzuki and H.Hibino : "Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride," e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., Vol.10, pp.133-138, 2012.  
 (2) C.M.Orofeo, S.Suzuki, H.Kageshima, and H.Hibino : "Growth and Low-Energy Electron Microscopy Characterization of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Epitaxial Cobalt," Nano Res., Vol.6, No.5, pp.335-347, 2013.  
 (3) S.Suzuki, R. M. Pallares, and H.Hibino : "Growth of atomically thin hexagonal boron nitride films by diffusion through a metal film and precipitation," J. Phys. D: Appl. Phys.,

Vol.45, No.38, 385304-1-9, 2012.



鈴木 哲

原子層厚のh-BN薄膜はたとえ面積が大きくても目視するのは難しいものです。しかしこの薄っぺらな膜にはいろいろな可能性が秘められています。今後はグラフェンとの融合にトライしていきたいと思ひます。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所  
 機能物質科学研究部  
 低次元構造研究グループ  
 TEL 046-240-3632  
 FAX 046-240-4718  
 E-mail suzuki.satoru@lab.ntt.co.jp