

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月20日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19036

研究課題名(和文)二次元デバイスのプラットフォームとなる六方晶窒化ホウ素の高結晶多層膜の創製

研究課題名(英文) Synthesis of multilayer hexagonal boron nitride as the platform of two-dimensional devices

研究代表者

吾郷 浩樹 (Ago, Hiroki)

九州大学・グローバルイノベーションセンター・教授

研究者番号：10356355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、グラフェンをはじめとする原子層物質が、そのユニークな電子・光物性等から次世代デバイス材料として大きな注目を集めている。六方晶窒化ホウ素(hBN)は、大きなバンドギャップを有する絶縁性の原子層物質で、近年は他の原子層物質のポテンシャルを引き出す極めて重要な材料となりつつある。しかし、これまでは小さな結晶からの剥離でしか多層hBNを得ることができなかった。本研究では、大面積合成が可能な化学蒸着法(CVD法)を用い、厚さ均一性に優れたhBNの合成に道筋をつけることができた。さらに、このhBNが遷移金属ダイカルコゲナイドの光学物性の向上に寄与することも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多層hBNは、グラフェンなどの原子層物質のキャリア移動度や光学特性を劇的に向上させることができることから、現在では原子層物質で優れた特性や新規物性を得るために不可欠な材料になりつつある。hBNをシリコン基板と原子層物質の間に挿入すると、シリコン表面の粗さやダングリングボンドなどの影響を大きく遮へいすることができるからである。従来は剥離法でしか得られなかった多層hBNを、本研究はCVD法で大面積に合成することに道筋をつけたものであり、今後の原子層物質の科学の進展を大きく促進するものである。本研究成果は様々な原子層物質の応用の可能性を大きく広げるものであり、社会的意義も極めて大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：Two-dimensional atomic sheets have formed an active research field because of their unique electronic and optical properties which promise the application to next generation devices. Hexagonal boron nitride (hBN) is an atomically thin insulator with large band gap. Hexagonal BN has been attracting increased interest, because hBN can boost physical and optical properties of other two-dimensional materials. However, most of the hBN used in research is prepared by mechanical exfoliation from bulk hBN crystal. In this work, we have developed a new method to synthesize uniform hBN by chemical vapor deposition method which allows large-scale synthesis. Furthermore, we confirmed that our hBN improves the optical properties of the atomic sheets of transition metal dichalcogenide.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：六方晶窒化ホウ素 CVD法 遷移金属ダイカルコゲナイド 触媒・化学プロセス 結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

2004年にグラファイト(黒鉛)からグラフェンが単離されて以来、グラフェンをはじめとする二次元材料が大きな注目を集めている。グラフェンは、その原子レベルの厚みにもかかわらず極めて高いキャリア移動度や高い熱伝導度を有し、透明で機械的に柔軟であることから、次世代の電子・光デバイスへの応用が期待されている。最近では遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)、黒リン、磁性材料など新たな二次元材料の原子膜の剥離や合成が活発化して、二次元材料が新たな研究フィールドを形成するようになってきている。

二次元材料は構成される原子の多くが表面に露出しているため、その特性は周囲の環境に非常に大きく依存する。広く用いられているシリコンウェハーにおいても、表面に存在するダングリングボンド、光学フォノン、電荷不純物、そして表面ラフネスのため、その上に作製したグラフェンのトランジスタの特性(キャリア移動度)は理想的なものよりもはるかに低いことが知られている。さらに、デバイス作製時に用いられる溶媒やレジスト等もグラフェントランジスタの特性劣化につながるということが知られている。このような課題を解決し、グラフェンなどの二次元材料がもつ大きなポテンシャルを引き出すため、六方晶窒化ホウ素(hexagonal boron nitride (hBN))の多層膜が大きな期待を集めている。hBNは5.9 eVと大きなバンドギャップを有する絶縁体であり、グラフェンと同じく原子的にフラットな構造をもつ。そのため、hBN多層膜をグラフェンとシリコン基板の間に挿入するだけで、シリコン基板の影響を効果的に遮へいしてグラフェンのキャリア移動度を3-5倍も向上させることが報告されている。また、グラフェンの上下をhBNで挟み込み、レジスト等に触れさせないとさらに特性が向上する。このような多層hBNによる効果は、MoS<sub>2</sub>などのTMDCでも同様に見られることが知られるようになってきている。また、大気中で不安定な黒リンのような二次元材料はhBNで覆うことで劣化を抑制できる。このような二次元材料への応用に加え、hBNは深紫外線の発光源、ガスバリア膜、トンネリング膜などの幅広い分野での応用が期待されている。

しかしながら、現在使われている多層hBNのほぼ全てがバルク単結晶からの剥離片であり、面積や層数均一性などの面で大きな問題がある。特に面積が数ミクロン程度しか得られないことは、応用研究を進める上で大きな障害となる。しかし、これまで均一で高品質の多層hBN膜の合成は未だに実現されていない。単層のhBN膜は化学蒸着法(CVD法)によって多くのグループにより合成が報告されているが、厚さが薄すぎるため二次元材料の絶縁膜としては不十分であるとされている。一方、多層hBNのCVD成長は極めて難しいという認識が広くもたれている。

## 2. 研究の目的

上述のように、層数が均一な多層hBNは極めて大きなニーズがあるものの、合成が極めて困難でほとんど報告例がなかった。そのため二次元材料のデバイスで用いられるのは、ほぼ全て剥離で得られる小さなhBN片であった。このような状況を打破して大きなブレイクスルーをもたらすため、本研究では大面積合成が可能なCVD法によって、高結晶性、かつ均一な多層hBN膜合成を実現するための方向性を見出すことを目的とした。さらに、本研究で合成されるhBNを用い、他の二次元材料の特性に及ぼす影響を実験的に明らかにすることも目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究の最も重要な点は、いかにグレインが大きく、結晶性に優れ、かつ厚さができるだけ均一な多層のhBN膜を実現するかということであった。我々は、単層および二層グラフェン、ならびに単層hBN膜のCVD成長に関して、豊富な知見と経験を有しており、世界的にもトップクラスの高品質グラフェンを合成・転写する技術を開発してきた。また多層成長に関しても、二層グラフェンの研究を通じて、触媒金属中への原料の溶解度、そして成長が起こる冷却時の温度プロファイルが厚さの均一性の制御に極めて重要であることを見出している(H. Ago *et al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 4583 (2016))。このような知見を活かし、本研究では(1)原料ガス、(2)触媒金属の組成や結晶面、(3)成長条件を中心に検討を行った。CVD法で得られる多層hBN膜の結晶性や膜厚の解析の一部は研究分担者である光原准教授の協力を得た。

さらに、本研究では、CVD合成だけにとどまらず、二次元デバイスや絶縁層としての実際の応用に向けた研究も同時に行った。具体的には、WS<sub>2</sub>のフォトルミネッセンス(PL)に多層

hBN が与える影響についても検討を行った。

#### 4. 研究成果

グラフェンや hBN などの二次元材料は、金属触媒を用いる熱 CVD 法で合成される。hBN 合成の金属触媒には、グラフェン合成で幅広く用いられている Cu の金属箔や薄膜が使われることが多いが、Cu への N 原子の固溶度が低いため、基本的に単層の hBN しか得ることができない。実際、我々もサファイア上の Cu(111)薄膜を使うと、単層 hBN が優先的に成長することを見出している (Y. Uchida *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 8230 (2017))。

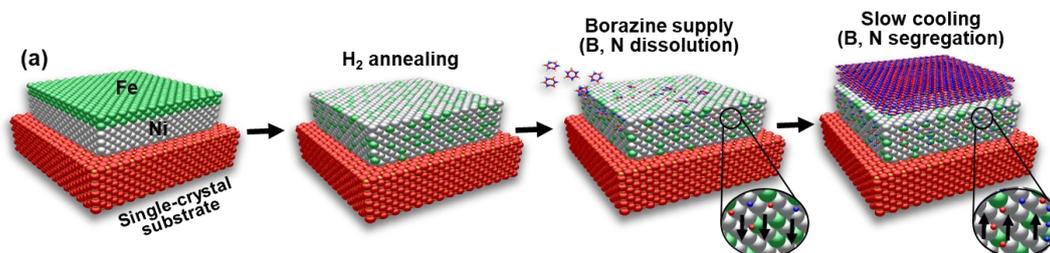


図1 本研究で検討した多層 hBN の CVD 合成のスキーム

そこで B と N に対して比較的高い固溶度を有する Fe を触媒として使用した。しかし、多層 hBN は得ることができるとは、局所的にしか得られないという大きな問題があった。これは既報の傾向と一致しており、Fe が窒素を多量に固溶することや、冷却過程で hBN の変態が生じること (912 °C 付近で bcc から fcc に構造変化する) が hBN の不均一な析出の原因になっていると考えている。そこで、図 1 に示すように、B と N の固溶度の異なる Fe と Ni を合金化することで、均一な多層 hBN の合成触媒として利用することを検討した。

単層 hBN の原料としては、粉末で扱いやすいアンモニアボラン ( $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ) が主として用いられているが、高温では副生成物等が生じやすく、生成した hBN 膜上に多数の不純物粒子が観察される場合が多いことが分かっている。そこで、本研究では液体原料であるボラジン ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) を用いることで、制御性を高め、挑戦的な多層 hBN の CVD 成長へと利用した。

非常に数多くの検討を行った結果、図 2 に示すような均一性の高い多層 hBN (厚さ 2.5 nm) を合成することに成功した。図 2(a) は、Fe-Ni 触媒の上に成長した hBN を  $\text{SiO}_2$  基板に転写したもので、光学コントラストが均一であり、多層 hBN がかなり均一に合成できたことを示している。図 2(b) は、この多層膜の断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像であり、0.35 nm の層間距離を有する hBN が 7, 8 層積層していることを示している。この hBN のラマン  $\text{E}_{2g}$  バンドの強度分布からも、厚さが比較的均一であることを確認した。このような多層成長は、B と N に対して異なる固溶度を有する Fe と Ni 合金化することで固溶度の制御が行われ、かつ Fe 単体の触媒金属で問題となる変態が抑制できたことによるものと解釈している。剥離法と異なり、この CVD 法ではセンチメートル以上の大きなサイズの膜まで合成することが可能であることから、将来に向けて非常に大きな可能性を示す結果といえる。

この多層 hBN 膜の特性評価を行うため、TMDC の一種であり、強い蛍光を示す単層  $\text{WS}_2$  を hBN の上に直接成長させ、 $\text{SiO}_2$  基板上の単層  $\text{WS}_2$  と比較した。図 3(a) は、hBN 上に成長した  $\text{WS}_2$  の SEM 像である。 $\text{WS}_2$  の方位が揃っており、hBN とのファンデルワールス相互作用を受けながら  $\text{WS}_2$  が成長したことを示している。この hBN 上に成長した  $\text{WS}_2$  と、 $\text{SiO}_2$  上に成長した  $\text{WS}_2$  の PL を比較した結果が図 3 (b) である。hBN 上の  $\text{WS}_2$  の方がはるかに強い発

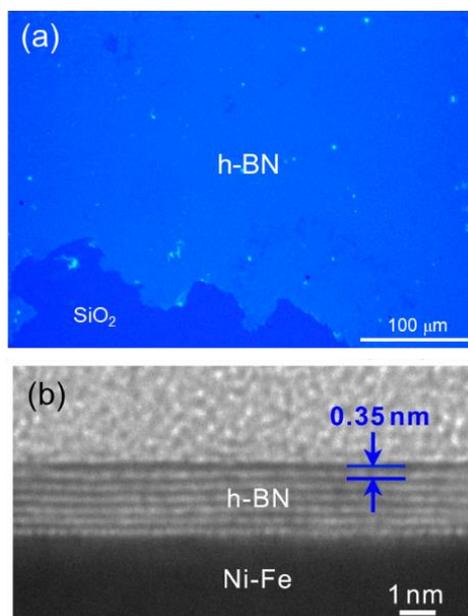


図2 CVD 法によって合成した多層 hBN の (a) 光学顕微鏡像と (b) 断面 TEM 像

光を示した。また、規格化した図 3(c)からは、hBN に成長した WS<sub>2</sub> からの発光ピークは、半値幅が 24 meV と非常にシャープであることも分かる。これは SiO<sub>2</sub> の上のもので半以下の値である。この PL 測定の結果は、本研究で合成した多層 hBN が下地の SiO<sub>2</sub> 基板の影響を効果的に遮へいできていることを示している。なお、この WS<sub>2</sub>/hBN で観測される 24 meV の PL の半値幅は、剥離 hBN 上の値とほぼ同じであり、高品質の hBN が合成できたことも示唆している。グラフェンにおいても、本 CVD 法で合成した hBN 上に転写すると、SiO<sub>2</sub> 基板の上よりも歪みが大きく軽減されることが分かっている。このように、今回合成した多層 hBN 膜が二次元材料の特性向上に寄与することを確認できている。

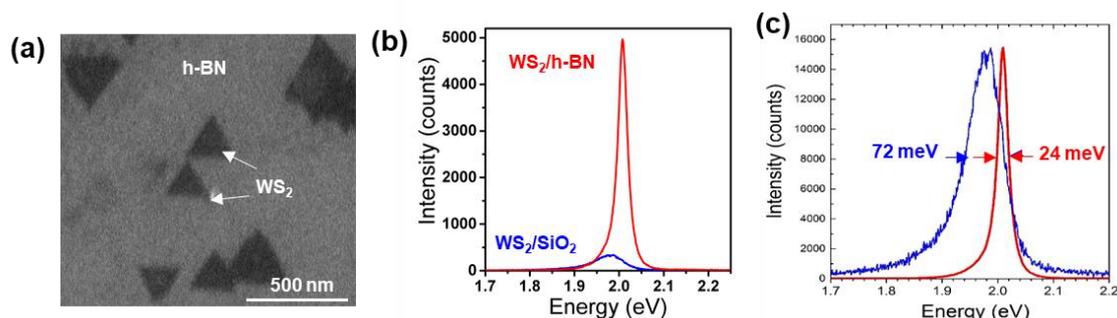


図 3 (a)CVD 法で合成した hBN 上に成長した単層 WS<sub>2</sub> の SEM 像。(b, c)hBN 上と SiO<sub>2</sub> に成長した単層 WS<sub>2</sub> の PL スペクトル

現状では、CVD 法で合成した多層 hBN は、単結晶から剥離したものよりも、表面平坦性などで劣っている。しかし、本研究を通じて大面積に均一な多層の hBN 膜が合成できる可能性を示したことは極めて大きな意義があるといえる。世界でも初めての成果 (Y. Uchida *et al.*, *ACS Nano*, **12**, 6236 (2018)) であり、今後様々な分野に展開・波及していくものと大きく期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- [1] Y. Uchida, S. Nakandakari, K. Kawahara, S. Yamasaki, M. Mitsuhashi, H. Ago\*  
"Controlled growth of large-area uniform multilayer hexagonal boron nitride as an effective 2D substrate"  
*ACS Nano*, **12**, 6236-6244 (2018).
- [2] K. Suenaga, H. G. Ji, Y.-C. Lin, T. Vincent, M. Maruyama, A. Sukma Aji, Y. Shiratsuchi, D. Ding, K. Kawahara, S. Okada, V. Panchal, O. Kazanova, H. Hibino, K. Suenaga, H. Ago\*  
"Surface-mediated aligned growth of monolayer MoS<sub>2</sub> and in-plane heterostructures with graphene on sapphire"  
*ACS Nano*, **12**, 10032-10044 (2018).
- [3] H. G. Ji, M. Maruyama, A. Sukma Aji, S. Okada, K. Matsuda, H. Ago\*  
"Van der Waals interaction-induced photoluminescence weakening and multilayer growth in epitaxially aligned WS<sub>2</sub>"  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 29790-29797 (2018).
- [4] H. Nakajima, T. Morimoto\*, Y. Okigawa, T. Yamada, Y. Ikuta, K. Kawahara, H. Ago, T. Okazaki\*  
"Imaging of local structures affecting electrical transport properties of large graphene sheets by lock-in thermography"  
*Sci. Adv.*, **5**, eaau3407 (2019).
- [5] P. Gomasang, K. Kawahara, K. Yasuraoka, H. Ago, S. Okada, K. Ueno\*  
"A novel graphene barrier against moisture by multiple stacking large-grain graphene"  
*Sci. Rep.*, **9**, 3777 (2019).
- [6] Y. Miyoshi, Y. Fukazawa, Y. Amasaka, R. Reckmann, T. Yokoi, K. Ishida, K. Kawahara, H. Ago, H. Maki\*

"High-speed and on-chip graphene blackbody emitters for optical communications by remote heat transfer"

*Nature Commun.*, 1279 (2018).

[7] H. G. Ji, Y.-C. Lin, K. Nagashio, M. Maruyama, P. Solís Fernández, A. Sukma Aji, V. Pancahl, S. Okada, K. Suenaga, H. Ago\*

"Hydrogen-assisted epitaxial growth of monolayer tungsten disulfide and seamless grain stitching"  
*Chem. Mater.*, **30**, 403-411 (2018).

[8] A. Sukma Aji, M. Izumoto, K. Suenaga, K. Yamamoto, H. Nakashima, H. Ago\*

"Two-step synthesis and characterizations of vertically stacked SnS-WS<sub>2</sub> and SnS-MoS<sub>2</sub> p-n heterojunctions"

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 889-897 (2018).

[9] D. Ding, H. Hibino, H. Ago\*

"Grain boundaries and gas barrier property of graphene revealed by dark-field optical microscopy"  
*J. Phys. Chem. C*, **122**, 902-911 (2018).

[10] A. Sukma Aji, P. Solís Fernández, H. Ji, K. Fukuda, H. Ago\*

"High mobility WS<sub>2</sub> transistors realized by multi-layer graphene electrodes and application to high responsivity flexible photodetector"

*Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703448 (2017).

[11] H. Kinoshita, I. Jeon, M. Maruyama, K. Kawahara, Y. Terao, D. Ding, R. Matsumoto, Y. Matsuo, S. Okada, H. Ago\*

"Highly conductive and transparent large-area bilayer graphene realized by MoCl<sub>5</sub> intercalation"  
*Adv. Mater.*, **29**, 1702141 (2017).

[12] P. Solís Fernández, M. A. Bissett, H. Ago\*

"Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures"  
*Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4572-4613 (2017).

[学会発表] (計 31 件 (うち招待講演 18 件 / うち国際学会 15 件))

[1] (招待講演) 吾郷浩樹

“エピタキシャル CVD 法に基づく高品質二次元材料の創製と応用開発に向けた取り組み”  
グラフェンコンソーシアム 第 19 回研究講演会、2019/3/8、東京

[2] (招待講演) H. Ago

“Controlled CVD synthesis of high-quality 2D materials for electronic and photonic applications”  
3rd EU-JP Flagship Workshop on Graphene & 2DMs, 2018/11/19, Sendai

[3] (招待講演) H. Ago

“CVD Growth of large-area, uniform multilayer h-BN as a platform of 2D material applications”  
9th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, 2018/10/29, Kyoto

[4] (招待講演) 吾郷浩樹

“グラフェンの CVD 成長と応用開発、そして二次元材料への展開”  
近畿化学協会講演会「炭素系先端材料の新展開」、2018/10/5、大阪

[5] (招待講演) 吾郷浩樹

“グラフェンをはじめとする二次元材料の CVD 成長と生成機構”  
化学工学会 第 50 回秋季大会、2018/9/20、鹿児島

[6] (招待講演) H. Ago

“Controlled synthesis of high-quality 2D materials for electronic and photonic applications”  
IUMRS-IECM 2018 (International Conference on Electronic Materials 2018), 2018/8/23, Korea

[7] (招待講演) H. Ago

“Controlled growth of high-quality graphene and various 2D materials for enhancing their applications”  
CIMTEC 2018 (International Conference on Modern Materials and Technologies), 2018/6/12, Italy

- [8] (招待講演) 吾郷浩樹  
“高結晶性 2D マテリアルの CVD 成長”  
2018 年 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 シンポジウム「二次元シート合成とプラズマプロセス～超薄膜から原子層まで～」、2018/3/18、東京
- [9] (招待講演) 吾郷浩樹  
“グラフェンをはじめとする二次元材料の合成と応用展開”  
H29 年度埼玉県ナノカーボン人材育成プログラム、2017/12/15、埼玉
- [10] (招待講演) 吾郷浩樹  
“グラフェンをはじめとした二次元材料の結晶成長と機能化・応用探索”  
応用物理学会・応用電子物性分科会 研究例会「二次元層状物質研究の最前線」、2017/10/19、東京
- [11] (招待講演) H. Ago  
“Exploring the Growth of High-Quality Graphene, Related 2D Materials, and Their Heterostructures for Electronic Applications”  
2017 NEA Symposium of Emerging Materials Innovation, 2017/10/18, Korea
- [12] (基調講演) H. Ago  
“High-quality graphene and related 2D materials for future IoT society”  
IUMRS-ICAM 2017 (The 15th International Conference on Advanced Materials), 2017/8/30, Kyoto
- [13] (招待講演) H. Ago  
“Crystal growth and device applications of two-dimensional layered materials”  
AM-FPD'17 (24th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices), 2017/7/6, Kyoto
- [14] (招待講演) 吾郷浩樹  
“CVD 法による二次元原子薄膜の結晶成長”  
2017 年日本結晶成長学会特別講演会「ブレークスルーをもたらす結晶成長技術 ―ナノスケール制御による新機能発現―」、2017/6/15、京都
- [15] (招待講演) H. Ago  
“Syntheses of high-quality graphene and related 2D materials for enhancing their applications”  
Graphene EU Flagship-Japan Second Workshop, 2017/5/7, Spain

〔産業財産権〕  
なし

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.gic.kyushu-u.ac.jp/ago/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：光原 昌寿

ローマ字氏名：Masatoshi Mitsuhara

所属研究機関名：九州大学

部局名：総合理工学府

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：10514218

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。