

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14840

研究課題名(和文) 極薄六方晶窒化ホウ素ナノシートの大面積合成手法の開発

研究課題名(英文) Development of large-area synthesis method for hexagonal boron nitride nanosheets

研究代表者

平田 祐樹 (Hirata, Yuki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：90779068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：スパッタリングプロセスと真空アニーリングプロセスとを重畳的に実施する「ダイナミックアニーリングプロセス」によって、hBNナノシートとグラフェンの大面積合成に世界にさきがけて成功した。これまで不可能と考えられていた物理的気相成長法による2Dナノマテリアルの合成が実現したことで、「安全、簡易的、かつ大面積に高品質なBCN系ナノマテリアルの合成」という技術的ブレイクスルーが創発されたといえる。さらにhBNナノシートをアモルファスカーボン膜に混入させることにより、耐熱性が大幅に向上し、大気雰囲気下で600℃超の加熱に耐えうる膜の作製が可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子層レベルの厚さを有するhBNナノシートは、エネルギーロス最小化に理想的であり、ナノエレクトロニクスデバイスに応用することで、超高速性を実現し、かつ、現在の低消費電力原理限界を突破し、電力消費量の抑制を牽引する大きな効果を有するものと考えられている。hBNナノシートの応用の可能性は、大面積合成技術の進展に大きく依存しており、本研究にて確立した合成手法の提案は社会的意義が大きい。また本研究はさらに、hBNナノシートの化学結合とナノ構造を明らかにし、そして、それを制御することで新たな合成手法の開発を実現しており、そのプロセス内で明らかになった基礎的知見は学術的意義が非常に大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：By the "dynamic annealing process", which superimposes the sputtering process and the vacuum annealing process, we succeeded in pioneering the large-area synthesis of hBN nanosheets and graphene. It can be said that the realization of the synthesis of 2D nanomaterials by the physical vapor phase growth method has created a technological breakthrough of "safe, simple, and large-area, high-quality synthesis of BCN-based nanomaterials." Furthermore, it was clarified that by mixing hBN nanosheets into an amorphous carbon film, heat resistance is greatly improved, and it is possible to produce a film that can withstand heating above 600 °C in an atmospheric atmosphere.

研究分野：材料力学および機械材料関連

キーワード：hBNナノシート XPS ラマン分光分析 マグネトロンスパッタ

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、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素ナノシート (Hexagonal boron nitride nano sheet: 以下、hBN ナノシート) は、驚異的な特性と可能性のために、現在最も研究されている二次元材料のひとつである (図1)。hBN ナノシートは優れた量子論的効果を示すため、次世代のナノエレクトロニクスデバイス開発のためのキーテクノロジーとされており、その合成が大規模に実現できれば幅広い産業での利用が期待できる。hBN ナノシートはこれまで化学気相蒸着 (Chemical vapor deposition: 以下、CVD) 法による合成が盛んに試みられてきたが、毒性・爆発性を有する原料ガスを用いなければならないという問題があった。そこで本研究では、固体原料を用いた物理気相蒸着 (Physical vapor deposition: 以下、PVD) 法による安全かつ簡易的な手法で高品質な大面積 hBN ナノシートを合成する手法の確立を目指した。

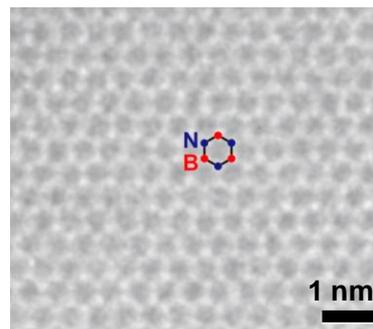


図1 hBN の TEM 画像  
G. Kim et al. (2013)

本研究の特色の第一は、PVD 法によって hBN ナノシートの新たな合成手法の開発に挑戦することである。PVD 法による合成手法が確立されれば、原料ガスとなる前駆体の毒性・発火性による危険性、成膜プロセスの複雑さに伴う厳しい装置管理・合成条件の徹底といった問題は解消される。

特色の第二は、hBN ナノシートの化学結合とナノ構造を明らかにし、それを制御しようとする点であり、合成実験とイオン質量分析、プラズマ電位・密度測定、プラズマシミュレーションを組み合わせてナノシート生成基礎過程を検討し、さらに吸収端近傍微細構造分析 (NEXAFS)、X線光電子分光法 (XPS) 等による構造分析を駆使し、生成過程とナノシートの組成・構造との関係を明らかにする点が極めて斬新な視点である。

特色の第三は、hBN ナノシートの特性、具体的には可視光透過性、耐熱性、耐腐食性、摺動特性がナノシートの層数や層構造によりどのように変化するのか、またその原因を明らかにして、理想の多機能性ナノ表面を実現することである。hBN ナノシートの被覆率、形状、結晶の大きさは合成条件により大きく変化してしまう。こうしたナノシート構造の違いを考慮して諸特性を体系化する試みはこれまで全くなされておらず、ナノシートの体系化についての学術的検討は不可避の課題であるといえる。

### 2. 研究の目的

本研究は、CVD 法に代わる新たな合成手法として、PVD 法による hBN ナノシートの合成法の確立を目的とする。PVD 法では、hBN ナノシートの固体原料を直接気化して薄膜化するため、安全かつ簡易的な合成が可能であり、複雑なガス配管系や設備を必要としない。PVD 法による hBN ナノシートの合成手法の確立を目指すためには、作製した hBN ナノシートの原子レベルでの超高精度物性評価、プラズマ挙動解析による膜生成過程の解明にも同時に取り組む必要がある。そこで、これまで培った DLC ナノ薄膜合成とプラズマシミュレーションの知見を結集し、ナノシートの物性評価と生成過程の解明により、新たな合成法を開発し、理想とする機能性ナノ表面の創出を実現し社会に貢献することを企図した。

### 3. 研究の方法

#### (1) hBN ナノシート合成装置の開発

高周波マグネトロンスパッタと真空加熱処理を重疊的に実施可能な hBN ナノシート合成装置を開発する。図2に我々が設計開発した装置概略図を示す。固体原料である六方晶窒化ホウ素に RF 電源を印加することで、ステージ上に配置した基板上にプラズマ化したホウ素、窒素原子を堆積させることができる。さらに、基板表面に到達したイオンのマイグレーションを促し結晶化を促進するため、ステージ内部には最大 1000 度超までの真空加熱が可能なヒーターを設置している。

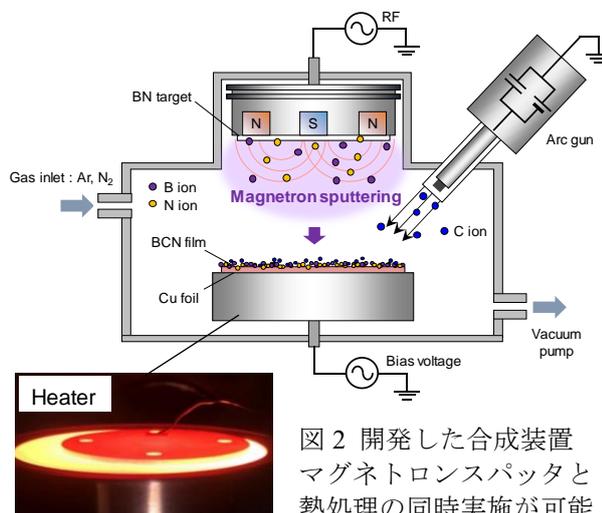


図2 開発した合成装置  
マグネトロンスパッタと熱処理の同時実施が可能

#### (2) hBN ナノシートの合成と生成過程の検

## 討

開発装置を用いて hBN ナノシートの合成を行い、以下の要領でその生成過程を検討する。

まず、マグネトロンスパッタ付属の RF 電源と基板設置のバイアス電源により、イオンの入射エネルギーの影響を評価する。さらに基板加熱、スパッタリングによる基板合成によって表面構造状態を制御し、表面マイグレーション効果の影響を評価する。次に、ラングミュアプローブを購入し、プラズマ診断を行うことで、基材上へのイオンの入射挙動について総合的な知見を得る。また、プラズマ診断結果をシミュレーションの初期条件として組み込むことにより、解析による最適なプラズマ生成条件を見積もる。

### (3) hBN ナノシートの特性評価と体系化

hBN ナノシートの各種特性を明らかにするとともに、構造との関係を詳細に考察する。電気的特性については、抵抗率、光学バンドギャップを四短針法と可視紫外分光により測定する。光学特性は、エリプソメータにより、可視光透過率、屈折率と消費係数を測定する。耐熱性は、空気・真空加熱時の構造と質量の変化を調べ、耐熱性を明らかにする。

## 4. 研究成果

マグネトロンスパッタの RF 電力、基板加熱条件、基板の種類、基板の配置、成膜時間等をパラメータとして hBN ナノシートの合成を試みた。その結果、基板加熱温度 1,000 °Cにおいてマグネトロンスパッタリング法により BN 膜を銅基板上に堆積させることで、非常に結晶性の高い hBN 薄膜が得られることが走査電子顕微鏡による表面観察および、ラマン分光分析法、XPS 法による化学結合状態の評価により明らかになった (図 3)。また、窒素雰囲気下で成膜した場合には成膜時間の増加に伴って結晶成長し被覆率が向上することが確認できた。さらに、基板の種類、基板の研磨の有無をパラメータとして成膜実験を行った結果、銅基板とニッケル基板で薄膜の構造が異なること、研磨済み基板の方が高品質な hBN 薄膜の作製に対して有効であることが示唆された。これまで不可能と考えられていた物理的気相成長法による hBN ナノシートの合成が実現したことで、「安全、簡易的、かつ大面積に高品質な合成」という技術的ブレイクスルーが創発されたといえる。

原子層レベルの厚さを有する hBN ナノシートは、エネルギーロス最小化に理想的であり、ナノエレクトロニクスデバイスに応用することで、超高速性を実現し、かつ、現在の低消費電力原理限界を突破し、電力消費量の抑制を牽引する大きな効果を有するものと考えられている。一方で次世代ナノエレクトロニクスデバイス設計の際には熱特性 (排熱性あるいは耐熱性) が重要な検討事項となることが知られており、hBN ナノシートの熱特性評価はデバイス開発に向けた喫緊の課題であるといえる。そこで、hBN ナノシートをアモルファスカーボン膜に混入することにより、その膜の組成および構造が熱特性に与える影響を評価した。膜の耐熱試験は大気中においてヒーター温度を 400°C~600°Cで一定時間加熱することにより実施し、SEM による断面観察、ラマン分光分析による構造評価、XPS による組成評価を行った。その結果、カーボン膜に混入する hBN 含有比が増大することにより、大気雰囲気下においても 600 °C超の加熱に耐えうる膜の作製が可能であることを明らかになった。

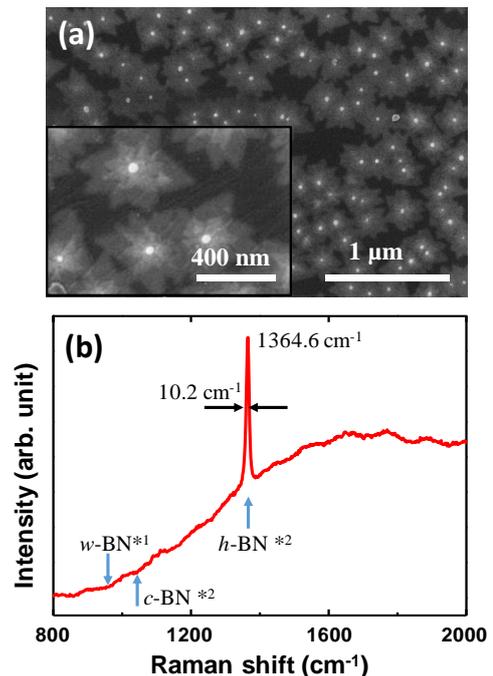


図 3 合成した hBN ナノシート  
SEM 分析とラマン分光分析結果から hBN 構造特有のエッジの利いたファセット (a)と E<sub>2g</sub> のピークがそれぞれ確認できる (b)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuki Hirata, Ryotaro Takeuchi, Hiroyuki Taniguchi, Masao Kwagoe, Yoshinao Iwamoto, Mikito Yoshizato, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake	4. 巻 14
2. 論文標題 Structural and Mechanical Properties of a-BCN Films prepared by Arc-Sputtering Hybrid Process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1-18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma14040719	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 吉里樹人, 平田祐樹, 赤坂大樹, 大竹尚登
2. 発表標題 物理気相成長法による銅基板上への六方晶窒化ホウ素薄膜の合成
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mikito Yoshizato, Yuki Hirata, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake
2. 発表標題 Synthesis of High-Crystalline Hexagonal Boron Nitride Nanosheets on Cu Foil Using Physical Vapor Deposition
3. 学会等名 3rd International Conference on Applied Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Hirata, Mikito Yoshizato, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake
2. 発表標題 Physical Vapor Deposition Growth of Few-Atomic Layered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets
3. 学会等名 The 12th Asian Workshop on Micro/Nano Forming Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Hirata, Ryotaro Takeuchi, Hiroyuki Taniguchi, Yoshinao Iwamoto, Masao Kawagoe, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake
2. 発表標題 Synthesis of a-BCN Films and Characterization of Their Mechanical Properties
3. 学会等名 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryotaro Takeuchi, Yoshinao Iwamoto, Masao Kawagoe, Hiroyuki Taniguchi, Yuki Hirata, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake
2. 発表標題 Evaluation of Structural and Mechanical Properties of a-BCN Films Deposited by PVD
3. 学会等名 The 12th Asian Workshop on Micro/Nano Forming Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内亮太郎, 岩本喜直, 河越雅雄, 谷口紘章, 平田祐樹, 赤坂大樹, 大竹尚登
2. 発表標題 アーク蒸着とマグネトロンスパッタリングを重畳した気相成長法により作製した a-BCN膜の評価
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	Manchester Metropolitan University	Manchester Fuel Cell Innovation Centre	