

真空加熱処理による BCN 系ナノシートの新規合成手法の開発

Development of a new synthesis method for BCN-based nanosheets by vacuum heat treatment

鳥取大・工（院）*藤本 隼汰 東工大・工（非）吉井 寛太 東工大（非）平田 祐樹
鳥取大・工（正）石川 功 東工大・工（非）赤坂 大樹 東工大・工（非）大竹 尚登
鳥取大・工（正）松岡 広成

Hayata Fujimoto*, Kanta Yoshii**, Yuki Hirata**, Takumi Ishikawa*, Hiroki Akasaka**, Naoto Ohtake**, Hiroshige Matsuoka*

*Tottori University, ** Tokyo Institute of Technology

1. 緒言

近年の情報社会は扱う情報量が急激に増加しているため、それら进行处理するためのエレクトロニクスデバイスの更なる微細化，集積化，また低電力化が求められている．しかし，微細化，集積化は物理的な限界に近付いてきている．現在は，それらの問題を解決するため新たな新原理，新構造，新材料の研究開発が必要とされている⁽¹⁾．このうち新材料として研究が進められているのが二次元機能性原子薄膜である．グラフェンと六方晶窒化ホウ素 (hexagonal boron nitride: 以下, h-BN)はいずれも，各原子同士が共有結合により結びついた蜂の巣状のハニカム構造を有しており，優れた特性を有することから次世代ナノデバイス開発のキーマテリアルとされている．さらに，それらを互いに組み合わせることにより，物理的特性を飛躍的に向上させることが可能とされている．そこで本研究では，グラフェンと h-BN がファンデルワールス力により互いに積層したヘテロストラクチャー構造を合成することを目的とする (Fig. 1)．今回は，積層構造を合成するための前段階として，グラフェンは SiC の熱分解法を用いて，h-BN はマグネトロンスパッタリングとアニール法を用いることで，それぞれ合成を試みた．

2. 実験

本研究では，SiC の熱分解法を行うために，SK メディカル電子株式会社の高周波誘導加熱装置 (SM-TKY2-MU- α IV) を使用した．加熱温度は 1700℃の Ar フロー大気圧下で 10 分間加熱した．加熱条件を Table 1 に示す．SiC 基板には 4H-SiC (10×10 mm, 厚さ 0.5 mm) を使用し，加熱後は大気圧の Ar フロー下で室温まで自然冷却した．また，h-BN 成膜には，Ra 5nm に表面研磨された銅基板 (10×10 mm, 厚さ 0.5mm) を使用した．成膜前に真空チャンバー内を 8.0 × 10⁻⁴ Pa まで排気して 60 分間 1000℃で熱処理を行った．その後，窒素雰囲気下で PBN をターゲットにマグネトロンスパッタを行うことで薄膜を製作した．基板の熱処理条件と成膜条件を Table 2 に示す．成膜後は真空中にて室温まで自然冷却した．薄膜の合成後，ラマン分光分析を行い，構造を評価した．また，TEM 画像を用いて薄膜を評価した．

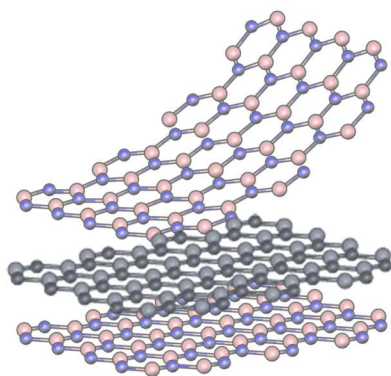


Fig. 1 Schematic of hetero-structured 2D material combined with graphene and h-BN

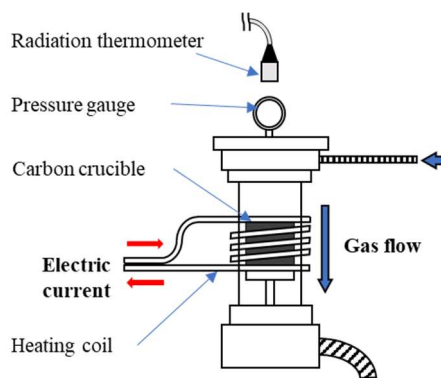


Fig. 2 Schematic of induction heating equipment

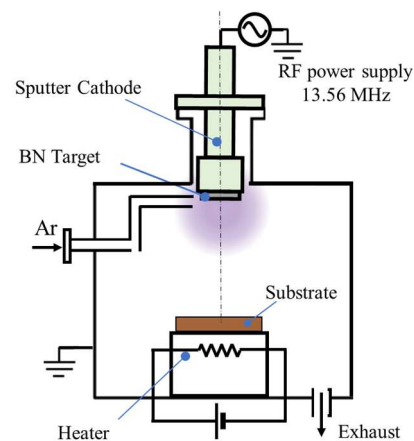


Fig. 3 Schematic of deposition equipment

Table 1 SiC heating conditions

| Substrate | 4H-SiC |
|------------------|--------|
| Pressure [atm] | 1 |
| Ar flow [L/min] | 5 |
| Temperature [°C] | 1700 |
| Time [min] | 10 |

Table 2 h-BN deposition conditions

| | Pre annealing | Deposition |
|---------------------------------|--------------------|------------|
| Substrate | Cu foil | |
| Pressure [Pa] | 0.4 | |
| Gas flow [cm ³ /min] | H ₂ (5) | Ar (10) |
| Temperature [°C] | 1000 | |
| Time [min] | 60 | 10 |
| Target | — | PBN |

3. 結果・考察

3.1 SiC 熱分解法により合成したグラフェンの構造分析

Figure 4 は、加熱後の SiC 基板表面の断面 TEM 画像である。画像から基板界面に沿って層状の構造が約 5 nm, 15 層程度形成されていることが分かる。Figure 5 は、加熱後の SiC 表面に対するラマン分光分析の結果である。2685 cm^{-1} 付近に 2D ピークと呼ばれるグラフェン由来のピークが確認できることから、Fig. 4 に観察される層状の構造はグラフェンであるといえる。また、1350 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} 付近にもピークが見られ、これらは D ピーク、G ピークと呼ばれる sp^2 結合に由来するピークである。これらのピークを見ると、結合の欠陥に由来する D ピークの強度が低く、 sp^2 結合のカーボン平面構造に由来する G ピークの強度が高いことが分かる。また、2D ピークと G ピークの半値幅を見ると、G ピークが 26 cm^{-1} , 2D ピークが 44 cm^{-1} と小さく、高い結晶性を有していると考えられる。776 cm^{-1} と 964 cm^{-1} 付近に見られるピークは 4H-SiC に由来するピークである。一方で真空加熱した SiC サンプルではグラフェン由来の 2D ピークはわずかしかなら観察されなかった。

1700°C で加熱することで、SiC 基板から Si が脱離し、その後 C の未結合手同士が共有結合することにより sp^2 結合性のグラファイト構造が形成される。アルゴン雰囲気下でのみグラフェンが形成されたのは、表面を不活性化させることで部分的な脱離を抑制されたためであると考えられる⁽²⁾⁽³⁾。

3.2 マグネトロンスパッタリングにより合成した h-BN の構造分析

Figure 6 は、マグネトロンスパッタリングにより銅基板表面に蒸着した BN 薄膜の断面 TEM 画像である。銅基板界面に沿って層状の構造が約 5 nm, 20 層程度形成されていることが分かる。Figure 7 にラマン分光分析結果を示す。1364 cm^{-1} 付近に h-BN の六員環構造に由来する⁽⁴⁾ピークが確認されることから、Fig. 7 に観察できる層状の構造は h-BN であるといえる。ピークの半値幅が 10.2 cm^{-1} と小さく、高い結晶性を有していると考えられる。一方で、400°C で蒸着した BN 薄膜ではピークは確認されなかった。h-BN 構造は、スパッタリングにより堆積した BN 結合性のクラスターが、基板加熱によって熱エネルギーを得ることで表面を拡散し、銅基板上にエピタキシャル成長し合成される。基板温度 400°C では、表面を拡散するのに十分なエネルギーを得ることができなかったものと考えられる。また、Fig. 6 に示す通り 1000°C で合成した h-BN ナノシート構造の上には、アモルファス構造の a-BN の層が堆積されていることが確認できる。基板界面からの距離が離れることにより、銅基板の表面触媒効果が薄れてしまい、エピタキシャル成長を阻害されアモルファスな構造になったものと推察される。

4. 結言

二次元機能性薄膜を積層したファンデルワールスヘテロストラクチャーの実現を目指し、本研究では SiC 熱分解法による 4H-SiC 基板表面上へのグラフェンの合成と、マグネトロンスパッタと真空アニーリング法による h-BN ナノシート構造の合成を試みた。以下に結論を示す。

1. 4H-SiC を 1700°C 大気圧の Ar 雰囲気下で 10 分間加熱することでグラフェンを得ることができた。
2. 1000°C 超の高温環境下で、PBN をターゲットとしたマグネトロンスパッタを行うことにより h-BN ナノシート構造を得ることができた。

文献

- 1) 秋永広幸. "機能性酸化物ナノエレクトロニクスの現状と展望—半導体デバイスの研究開発を加速する新材料と新原理" 応用物理 81.12(2012):980-989.
- 2) Norimatsu, W., and M. Kusunoki. "Formation process of graphene on SiC (0001)." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 42.4 (2010): 691-694.
- 3) Emtsev, Konstantin V., et al. "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide." Nature materials 8.3 (2009): 203-207.
- 4) Shimizu, Tasuku, Takahiro Nakamura, and Shunichi Sato. "Thin film synthesis of wurtzite boron nitride by femtosecond pulsed laser deposition." ROMOPTO 2006: Eighth Conference on Optics. Vol. 6785. SPIE, 2007.

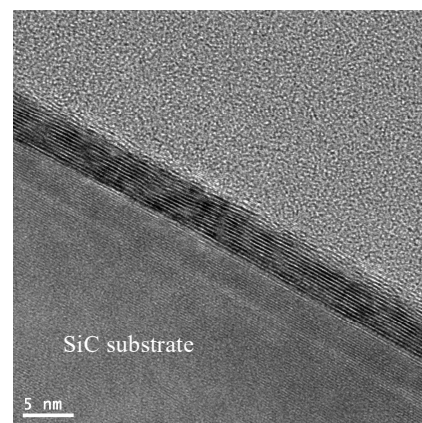


Fig. 4 Cross sectional TEM image

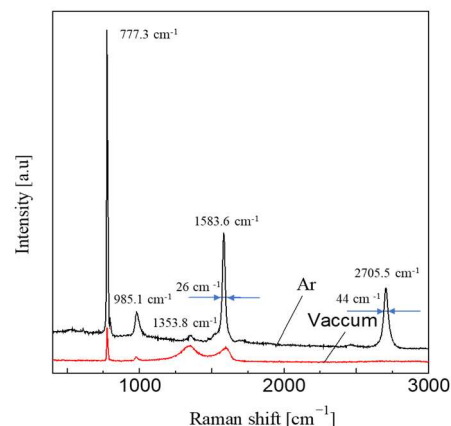


Fig. 5 Raman spectrum of SiC substrate after heating

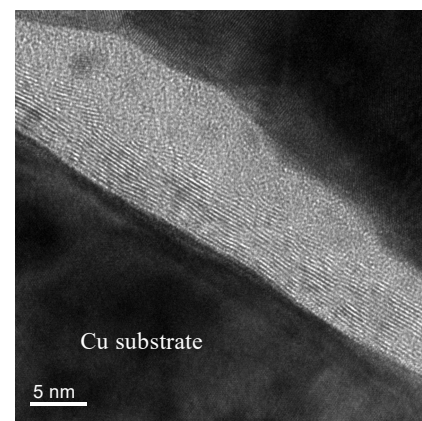


Fig. 6 h-BN TEM image

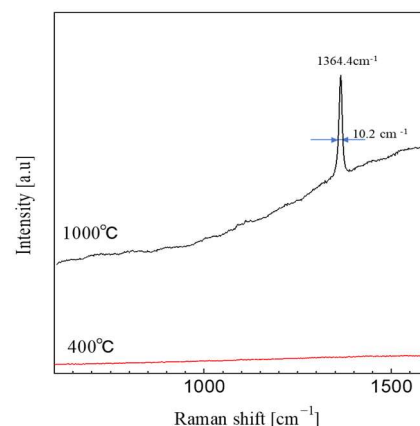


Fig. 7 Raman spectrum of copper substrate after magnetron sputtering