

# SAHP 法により合成した 2D 材料の特性評価と展望

## Characterization and Future Prospects of 2D Materials Grown by the SAHP Method

Science Tokyo (学) \*今西 崇士      Science Tokyo (正) 張 鋭瑩      Science Tokyo (非) 梶山 直栄  
Science Tokyo (非) 平田 祐樹

Takahito Imanishi\*, Ruixi Zhang\*, Nobuharu Kajiyama\*, Yuki Hirata\*

\* Institute of Science Tokyo

### 1. はじめに

これまでデバイス技術はシリコンを基盤として進展してきた。しかし 2000 年代以降、シリコンを用いたエレクトロニクスデバイスの微細化、集積化、低消費電力化には限界が見え始めている。こうした背景のもと、近年注目を集めているのが、二次元機能性原子薄膜である。2004 年、スコッチテープ法によりグラファイトからグラフェンが剥離されて以降、グラフェンをはじめとする二次元 (2D) 材料は、その特異な低次元構造に起因する、バルクや他の次元材料とは異なる物性を示すことから、精力的に研究が進められてきた。2D 材料は金属や半導体、絶縁体など多様な特性を持ち、それらを積層あるいは平面内で合成することでヘテロ構造を形成し、厚さわずか数 nm の多機能ナノ材料としての応用が期待されている。一方で、現行の合成手法では、大面積かつ高品質な膜を得ることが難しく、実用化への課題が残る。以前当グループの研究<sup>1</sup>で、Hexagonal-Boron Nitride (h-BN) を Sputtering-Annealing-Hybrid-Process (SAHP) 法を用いて合成することに成功した。本研究では、グラフェンに対して、SAHP 法での適用可能性を検討し、短時間かつ高品質なグラフェンを合成するプロセスの確立を目指す。

### 2. 実験方法

#### 2.1 h-BN の合成

Ni 基板上にマグネトロンスパッタリングとアニール処理を合わせて行う SAHP 法により、アルゴン雰囲気下で h-BN の合成を行った。また、以前当グループが銅基板上で行った同様の研究<sup>1</sup>から、最も高品質な 20 層程度の h-BN 膜の合成条件 (表 1) で、合成時間を 15 分に設定し、再実施した。熱処理は、チャンバーの気圧は 0.4Pa、水素ガス導入流量は 5 sccm、熱処理温度は 800, 1000, 1200 °C に設定し、それぞれ 1 時間行った。合成後は薄膜の構造評価に対し、TEM 観察やラマン分光分析を実施した。

#### 2.2 グラフェンの合成

真空アーク蒸着法とアニール処理を合わせて行う SAHP 法により、高品質なグラフェンを合成するために、積層温度と熱処理温度のパラメーターを変更し、Ni 基板上にグラフェンの合成を行った。その後、ラマン、X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)、断面 TEM 像による解析を行い、構造評価、化学結合の状態評価、断面観察を行った。h-BN とグラフェンの合成条件を Table1 に示す。

Table.1 Synthesis conditions of h-BN and graphene films

	h-BN	Graphene
Pressure, Pa	0.4	0.4 - 0.6
Temperature, °C	800, 1000, 1200	800, 1000, 1200
Ar Gas Flow Rate, sccm	10	10 - 14
Target	Pyrolytic Boron Nitride (PBN)	Graphite
Substrate	Ni	Ni
RF Power, W	200	—
Number of Discharges	—	5, 10, 120

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 h-BN の合成

以前実施した h-BN 合成の再現実験を行った。積層温度を変化させて行った合成実験のラマンスペクトルを Figure1 に示す。いずれの温度条件で合成した場合も、h-BN の六員環の面内振動に起因する 1368 cm<sup>-1</sup> 付近に見られる E<sub>2g</sub> ピークを観測できているので、h-BN が合成されている可能性を示唆する。しかし、800 °C と 1000 °C のラマンスペクトルの図から分かるように、Full Width at Half Maximum (FWHM) 1200 °C の試料に比べて大きく、ノイズが顕著であることから、結晶性や膜品質が劣ることを示している。また、1200°C で積層した場合の断面 TEM 像を Figure2 に示す。合成温度が 800 °C と 1000 °C の時の TEM 像からは、層状構造は観測されなかったが、1200 °C の時は、アモルファスとともに、18 層の層状構造が観測され、層間距離も 3.3 Å であることから h-BN が合成されていることが確認された。本サンプルの層数は 18 層、膜厚は 5.4 nm 程度であることから、0.36 nm/min の成膜レートを算出した。また、こ

これは以前行った Cu 基板上での h-BN 成膜実験と比較すると、BN が形成する直線に歪みや終端が少ないことから、連続性の高い膜の合成に成功したと考えられる。

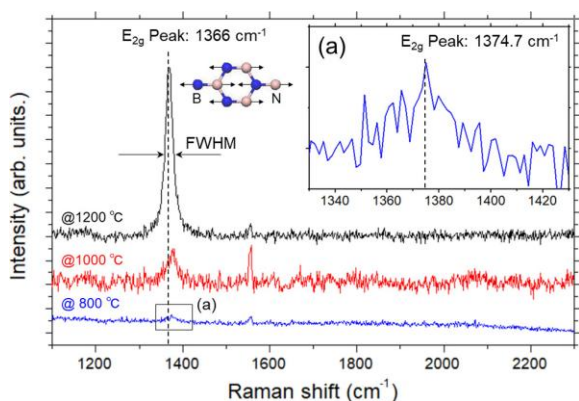


Fig.1 Raman spectra of each samples. Deposition temperature :  
(a) 800 °C, (b) 1000 °C, (c) 1200 °C

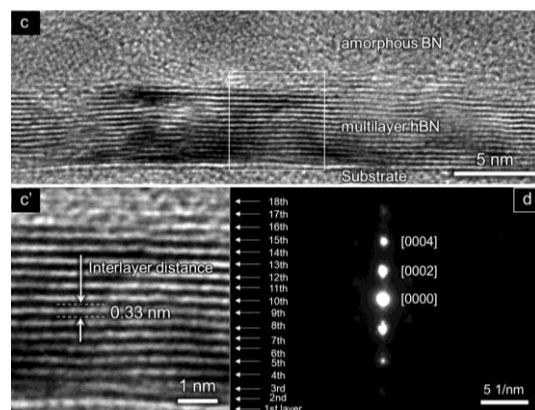


Fig.2 Cross-sectional TEM images of Graphene prepared at 1200 °C on Ni substrate<sup>2</sup>

### 3.2 グラフェンの合成

アモルファスの析出を抑制する目的で、アニールおよび成膜温度を 1000 °C にし、放電回数を 5, 10, 120 回に設定し、それぞれの条件でグラフェンの合成実験を行った。この条件でのラマンスペクトルを Figure 3 に示す。1580 cm<sup>-1</sup> 付近の G ピークは六員環炭素の面内振動モードに由来する。2690 cm<sup>-1</sup> 付近の 2D ピークは、D バンド (1350 cm<sup>-1</sup>) のオーバートーンである。Fig.3 から、放電回数を減らすと D ピークの FWHM が大きくなり、2D ピークの強度は低下した。よって、放電回数を増価させるにつれて、グラフェンの品質も上がっていると考えられる。一方、D ピークの強度には減少傾向が見られた。この原因として、グラフェンは Ni 基板中に溶け込んだ炭素が冷却過程で表面に析出することで形成されるが、供給された原料炭素の量が Ni の固溶限を大きく超えたことにより、構造の乱れが生じた可能性があると推測される。また、このラマンスペクトルは純粋なグラフェンのものとは異なっているため、高品質グラフェンの合成には他の要因があることが考えられる。Figure 4 はアニールおよび成膜温度を 1000 °C および 1200 °C とした際のラマンスペクトルである。また、アニール及び積層温度を変化させた実験のラマンスペクトルを Figure 4 に示す。Fig.4 から、合成温度が上昇するとともに G ピークと 2D ピークの強度は下がり、I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比の上昇を確認した。具体的に、1000 °C, 1200 °C のときの I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比はそれぞれ 1.17, 1.46 となり、合成温度の上昇とともに結晶性が低下していると推測される。また、I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> 比はそれぞれ 0.585, 0.217 と算出した。さらに、Figure 5 の TEM 画像から、各層の間隔は 0.33 nm を明らかにしたことにより、グラフェンの合成に成功している可能性があると推測できる。また、いずれの試料もグラフェン層の積層構造が見られるが、非層状領域も多く存在しており、これは D ピークが強くなった理由の 1 つと考えられる。

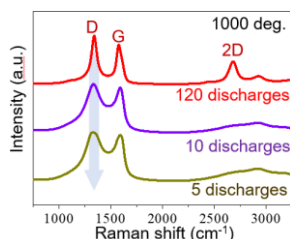


Fig3. Raman spectra of samples at different discharges time.

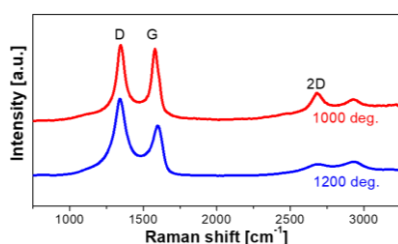


Fig4. Raman spectra of samples at different deposition temperature

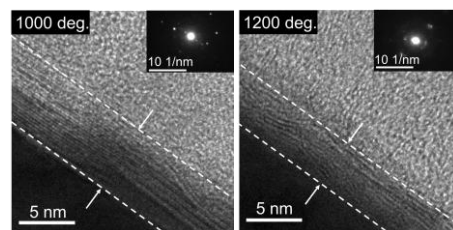


Fig5. Cross-sectional TEM images of Graphene on Ni substrate

### 4. おわりに

本研究は、SAHP 法を用いて高品質の二次元材料を合成するための新しい効率的な方法の開発を目的とする。TEM による断面観察の結果、7 層以上のグラフェンが合成できたことが示された。一方で、TEM 像からは純粋なグラフェン層だけでなく、非グラファイト炭素材料も存在することが示され、ラマンスペクトルによっても裏付けられた。これらの非グラファイト炭素を抑制する方法の模索が今後の課題である。

### 5. 参考文献

- Hirata, Y., Yoshii, K., Yoshizato, M., Akasaka, H., & Ohtake, N., Developing a Synthesis Process for Large-Scale h-BN Nanosheets Using Magnetron Sputtering and Heat Annealing, *Adv. Eng. Mater.*, 2023, 25, 2300933
- Hirata, Y., Tamura, Y., Choudhary, B., Yamada, T., Yoshii, K., Akasaka, H., & Ohtake, N., Structural Control and Ultra-High-Speed Synthesis of hBN Nanosheets on Nickel Substrates Using a Sputtering-Annealing Hybrid Process, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2025, 8 (22), 11274–11284.