# 六方晶窒化ホウ素を用いた自由自在な機能性酸化物薄膜成長と素子応用展開への可能性

研究ノート

玄地 真悟*，田中 秀和**

Possibility for universal growth of functional oxide thin films and device application using hexagonal boron nitride

Key Words：hexagonal boron nitride, metal-insulator transition, thin film growth, oxide electronics

## はじめに

3d 軌道に電子を有する遷移金属酸化物は、電子相関由来の様々な物性を持つ。例えば、相転移である金属 - 絶縁体転移（metal-insulator transition: MIT）を示す二酸化バナジウム（$VO_2$）、マグネタイト（$Fe_3O_4$）、ニッケレート（$NdNiO_3$）、強誘電性を示す $BaTiO_3$、超伝導を示す $YBa_2Cu_3O_7$ などが存在する。特に MIT を示すものに関しては、その外場による巨大な電気抵抗変化を用いたセンサ、スイッチ、メモリ等への素子応用を見据えた良質な薄膜結晶の作製と物性研究が精力的に行われている。こうした酸化物薄膜は通常、格子整合性が良い酸化マグネシウム（MgO）やアルミナ（$Al_2O_3$）等の単結晶基板上で薄膜結晶成長が行われるが、本研究では 2 次元層状物質を成長基板として用いている。まずその理由として、2 次元層状物質もまた直接遷移半導体（$WSe_2$、$MoS_2$）、単原子層誘電体（六方晶窒化ホウ素：hBN）、半金属（グラフェン）といった新奇物性を有し、遷移金属酸化物薄膜との融合は新奇な異種機能ヘテロ界面創製の観点から興味深い（図 1 (a)）。また、2 次元層状物質は一般的に表面に未結合手を有さず、かつ各層が弱いファンデルワールス結合で結合しており、層ごとの剥離や転写が容易である。酸化物単結晶基板上での酸化物薄膜の結晶成長では、界面での強固なイオン / 共有結合により物質が固定され、格子歪みの影響が MIT 特性等に顕著に現れる。対して、2 次元層状物質上では弱いファンデルワールス結合が界面で支配的となり、格子整合性の制限を緩和して成長可能と期待できる。

本研究では、成長させる酸化物として $VO_2$ と $Fe_3O_4$ を選定した。$VO_2$ は単斜晶 / 正方晶ルチル構造を有し、外場印加により MIT に伴う巨大抵抗変化や透過率変化を室温近傍で示す。また、$VO_2$ の MIT は格子歪みにも敏感である。こうした特性からスイッチ素子、スマートウィンドウさらには歪みセンサ素子等への応用が期待されている[1]。一方、$Fe_3O_4$ は立方晶スピネル構造を有する「マグネット」の語源にもなった磁性体であり、その MIT はフェルベー（Verway）転移と呼ばれる[2]。$Fe_3O_4$ もまた外場印加により磁化率・抵抗変化を示し、スピントロニクス等への応用が近年注目される[3]。こうした素子応用に適した薄膜成長の場として、本研究では hBN を採用している。hBN は耐酸化性、絶縁性、機械特性に優れ[4,5]、遷移金属酸化物薄膜は高温の酸素分圧下で成膜するため基板材料として最適である。こうした背景より、hBN 上では種々の結晶構造や格子定数を有する薄膜を格子整合性に無関係に自由自在に成長させる可能性を期待している（図 1 (b)）。本研究では、hBN 上で $VO_2$ と $Fe_3O_4$ の薄膜成長を試み、その MIT 特性評価等を通じて hBN のユニバーサル基板としての可能性およびフレキシブ

* Shingo GENCHI
1994年8月生まれ
大阪大学大学院基礎工学研究科　物質創成専攻　博士前期課程 修了（2020年）
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科　物質創成専攻　博士後期課程３年
修士（工学）
専門／酸化物エレクトロニクス
TEL：06-6879-4281
E-mail：genchi77@sanken.osaka-u.ac.jp

** Hidekazu TANAKA
1970年5月生まれ
大阪大学大学院工学研究科　材料物性工学専攻　博士前期課程 修了（1995年）
現在、大阪大学　産業科学研究所　ナノ機能材料デバイス研究分野　教授
博士（理学）
専門／ナノテクノロジー、酸化物エレクトロニクス
TEL：06-6879-4280
E-mail：h-tanaka@sanken.osaka-u.ac.jp

ル素子等への応用展開を提案する。

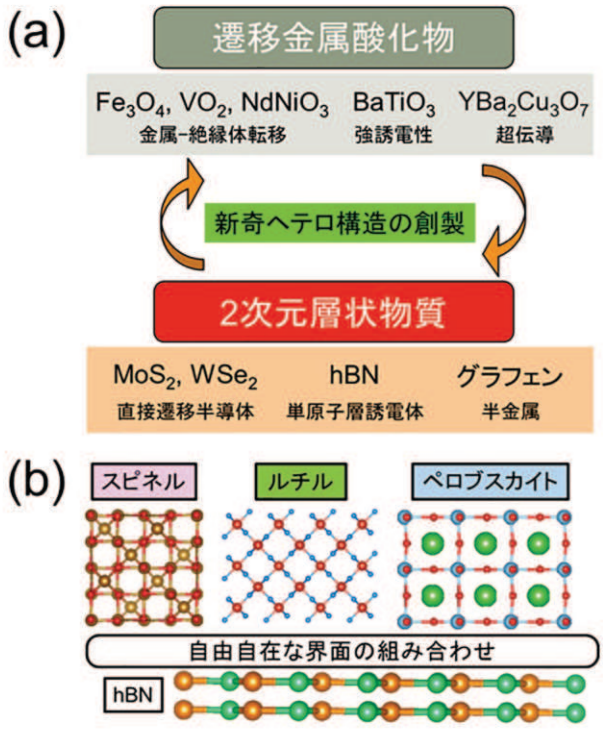


図1　(a) 遷移金属酸化物と2次元層状物質の融合の模式図。
(b) hBN上での種々の結晶構造を有する薄膜成長の模式図。

## サンプル作製

単結晶hBNフレークは、高圧合成で作製されたバルク単結晶hBNよりスコッチテープを用いて機械剥離して、MgO等の基板上に転写した。転写後のhBNフレークの大きさは最大で100 μm程度であった。転写したhBNフレーク上にパルスレーザー堆積（PLD）法により$VO_2$および$Fe_3O_4$の成膜を行った（図2 (a)）。hBN上の薄膜のMIT特性評価にあたり、マイクロ細線加工を行った。$Fe_3O_4$/hBN細線を例にすると、フォトリソグラフィとエッチングにより細線を切り出し、その後電極蒸着により電気伝導特性評価を行った（図2 (b)）。

## hBN上の$VO_2$と$Fe_3O_4$薄膜の結晶性・MIT特性評価

$VO_2$および$Fe_3O_4$の薄膜の結晶化はラマン分光を用いて確認した。図3 (a), (b) にそれぞれ$VO_2$と$Fe_3O_4$のラマンスペクトルを示す。どちらもhBNのピークに加えて、$VO_2$および$Fe_3O_4$由来の明瞭なラマンピークが観測されており、薄膜の結晶化が確認された。なお、図3 (a) 中のSiのラマンピークは転写先の$SiO_2$/Si基板由来である。また、原子間力顕微鏡（AFM）で観察した両者の薄膜表面構造

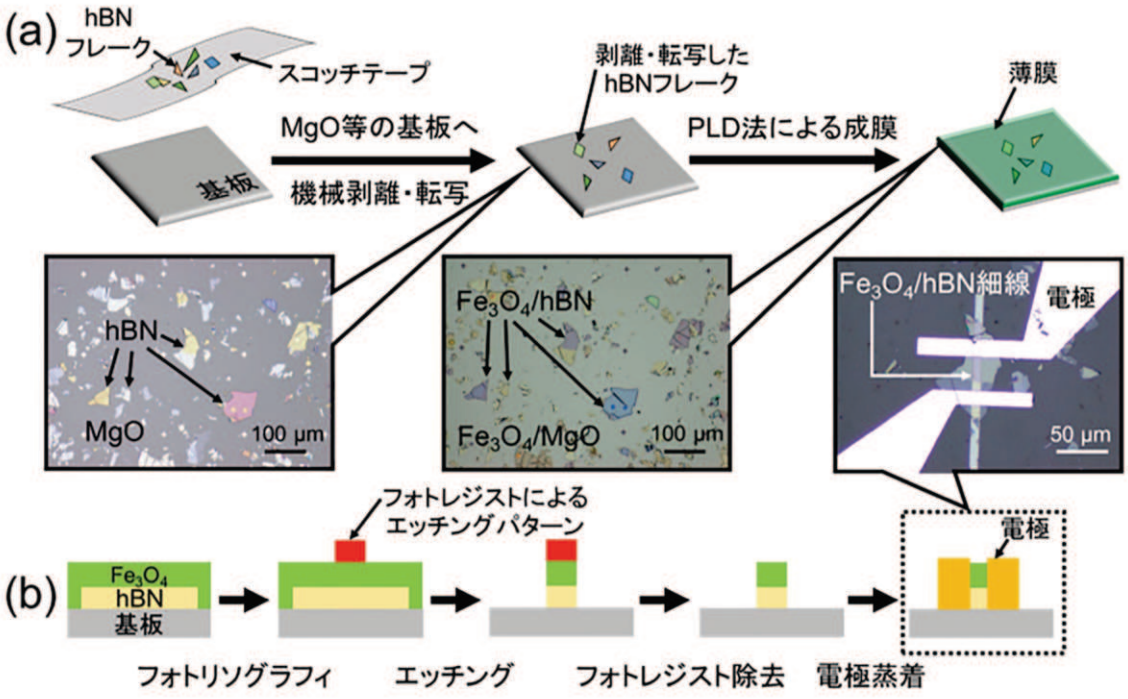


図2　(a) hBNフレークのスコッチテープによる機械剥離・転写と酸化物薄膜成長工程。
(b) $Fe_3O_4$/hBNの細線加工工程の模式図。

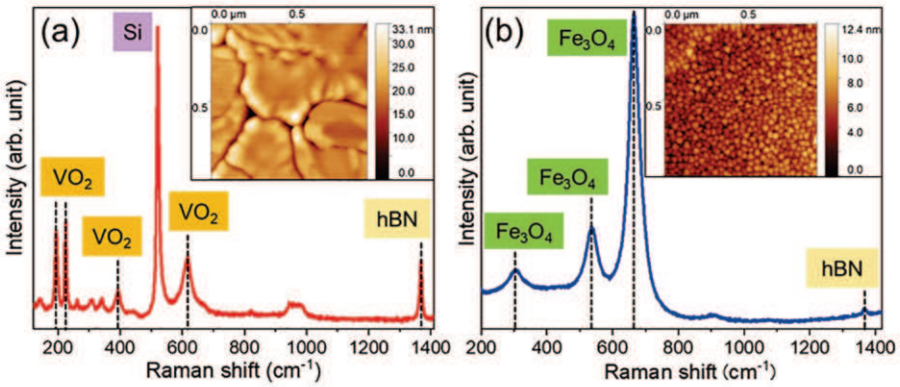


図3　(a) hBN 上の $VO_2$ 薄膜のラマンスペクトル。右上：表面 AFM 像。
(b) hBN 上の $Fe_3O_4$ 薄膜のラマンスペクトル。右上：表面 AFM 像。

を図3 (a), (b) のインセットにそれぞれ示す。hBN 上の $VO_2$ 薄膜では平均490 nmの大きさの結晶粒（グレイン）が観察され、これはよく薄膜成長に利用される $Al_2O_3$ 基板上の $VO_2$ 薄膜のそれと比較して約1桁大きく、hBN による格子歪み緩和に伴う良質な結晶成長が示唆された[6]。hBN 上の $Fe_3O_4$ 薄膜に関しても、$VO_2$ 薄膜ほどの大きさではないがグレイン構造が観察された[7]。なお、hBN 上での $Fe_3O_4$ と $VO_2$ の成長方位は透過型電子顕微鏡（TEM）像から同定を行った。結果、hBN(001) 面に対して $VO_2$ は正方晶 [110] 軸方向、$Fe_3O_4$ は立方晶 [111] 軸方向にそれぞれ成長していた[6, 7]。$VO_2$(110) 面と $Fe_3O_4$(111) 面はそれぞれの表面最安定結晶面で、hBN(001) 面とそれぞれ最低でも10%、25% もの格子不整合を持つと推定されるが、このような成長様式は hBN が格子不整合によらずに薄膜成長可能な基板である可能性を示す。$VO_2$/hBN 細線と $Fe_3O_4$/hBN 細線の電気伝導特性の結果、両者で MIT に伴う数桁の抵抗変化が観測され、それぞれの転移温度は 340 K（バルク単結晶と同じ）と 116 K であった[6, 7]。$VO_2$ 薄膜の転移温度は特に基板からの格子歪みに大きく依存するため、この結果も格子歪み緩和の影響を支持するものである。

## 酸化物薄膜を用いたフレキシブル素子適用の可能性

$VO_2$/hBN フレークも $Fe_3O_4$/hBN フレークも共に、単結晶 hBN フレークと同様に様々な場所に転写可能である。転写方法の一例としては、水蒸気に暴露させた高分子ポリマーを用いて、転写元の基板から剥離し、その後別基板（ここでは $SiO_2$/Si 基板）に接着させてフレークを任意の場所に転写する[6, 7]。

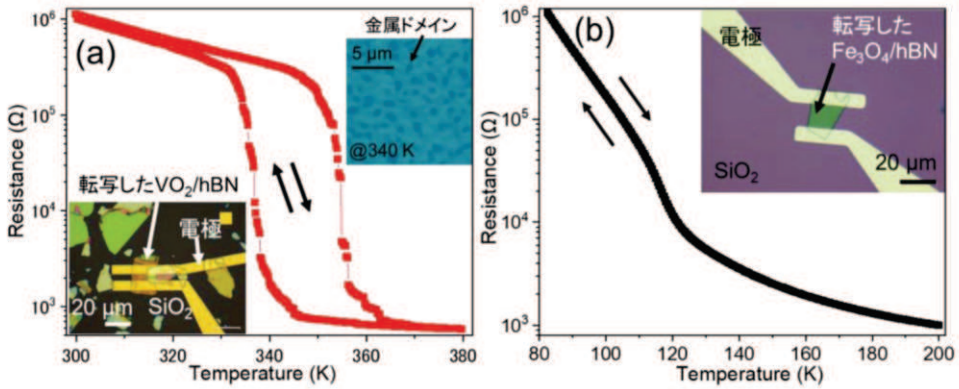


図4　(a) 転写後の $VO_2$/hBN フレークの電気伝導特性。左下：転写後の $VO_2$/hBN フレークの光学顕微鏡像。
右上：340 K における $VO_2$/hBN フレークの光学顕微鏡像。黒点が金属ドメインに対応する。
(b) 転写後の $Fe_3O_4$/hBN フレークの電気伝導特性。右上：転写後の $Fe_3O_4$/hBN フレークの光学顕微鏡像。

図4 (a)の左下インセットと図4 (b)のインセットは、それぞれ転写後の$VO_2$/hBNフレークおよび$Fe_3O_4$/hBNフレークの光学顕微鏡像で、図4 (a), (b)はそれぞれのフレークの電気伝導特性である。両者とも転写前後で抵抗変化率、転移温度はほとんど変化せず、転写後もMIT特性が維持されている点は特筆に値する。これらの結果は、MIT特性を用いたフレキシブル素子等への展開を期待させ、hBNが自由自在な薄膜成長の場のみならず酸化物エレクトロニクスの新奇展開も可能なフレキシブル基板であることを示す。

また、$VO_2$/hBNフレークにおける電気伝導特性で、階段状の電気抵抗の跳躍変化が見られたことも注目に値する。MITは絶縁体領域中に金属ドメインと呼ばれる空間的単位が不均一に出現することで発現し、その挙動はドメインと素子のサイズによって決定される。例えば、$Al_2O_3$基板上の$VO_2$薄膜では金属ドメインサイズは50−70 nmであり、ナノ細線加工により初めて少数ドメインの捕捉に起因する階段状の電気抵抗の跳躍変化が見られる[8]。一方、$VO_2$/hBNフレークでは金属ドメインサイズは平均500 nm程度であり、MITの様子が光学顕微鏡によりその場観察できる（図4 (a)の右上インセット）[9]。このドメインサイズは$Al_2O_3$基板上の$VO_2$薄膜と比較して1桁程度大きいため、マイクロスケールでも階段状の急峻な電気抵抗変化を引き出せる。こうした特性は、スイッチ素子等での素子応用上有用である。

## まとめと今後の展望

本研究では、hBNフレーク上で2種類の異なる酸化物材料の薄膜成長とMIT特性評価からhBNのユニバーサル基板としての検討を行い、さらに転写によるフレキシブル素子展開の可能性を紹介した。現状の課題として、薄膜/hBNフレークの転写効率向上やhBNの大面積化などが挙げられる。これらに対する解決策としては、現在バブルフリー転写法と呼ばれるポリマー積層スタンプを用いた転写法や化学気相成長による大面積hBNシートの活用などを行っており、さらなる研究を計画している。

## 謝辞

本研究は、大阪大学の大坂 藍 特任助教、服部 梓 准教授、関西大学の山本 真人 准教授との共同研究であり、一部のTEM像の取得は九州大学の村上 恭和 教授のご支援のもと行われた。バルク単結晶hBNは物質・材料研究機構（NIMS）の渡邊 賢司 主席研究員、谷口 尚 フェロー・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）拠点長よりご提供頂いている。薄膜/hBNフレークの転写ではNIMSの岩崎 拓哉 博士、中払 周 主幹研究員、若山 裕 グループリーダーよりご指導および有益な助言を頂き感謝申し上げる。本研究は日本学術振興会 特別研究員奨励費（Grant No. 20J21010）、日本板硝子材料工学助成会、大阪大学ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けて行われた。

なお著者の玄地は、現在大阪大学博士課程リーディングプログラムの「インタラクティブ物質科学・カデットプログラム」の履修生であり、本研究はプログラム中の国内研修にて大きく推進できた。また、2019年には生産技術振興協会の海外論文発表奨励賞を頂き、国際学会Materials Research Society（ボストン）での学会発表を経験できたとともに、今回の研究ノート執筆の機会をいただき関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

1) Y. Zhang *et al.*, Nanomaterials **11**, 338 (2021).
2) E. J. W. Verwey, Nature **144**, 327 (1939).
3) X. Wang *et al.*, J. Mater. Sci. Technol. **34**, 1259 (2018).
4) A. G. F. Garcia *et al.*, Nano Lett. **12**, 4449 (2012).
5) G.-H. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 243114 (2011).
6) S. Genchi, H. Tanaka *et al.*, Sci. Rep. **9**, 2857 (2019).
7) S. Genchi, H. Tanaka *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **3**, 5031 (2021).
8) H. Takami, H. Tanaka *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 023104 (2014).
9) S. Genchi, H. Tanaka *et al.*, Appl. Phys. Lett. **120**, 053104 (2022).