

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04231

研究課題名(和文) 六方晶窒化ホウ素のウエハ状大型単結晶を作製するための基本プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of basic process for fabrication of large single crystals of hexagonal boron nitride in wafer shape

研究代表者

原 和彦 (Hara, Kazuhiko)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：80202266

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)：六方晶窒化ホウ素(h-BN)のウエハ状単結晶作製のためのプロセス開発という観点では、薄膜のグレイン構造が目標レベルまで改善されず、最終的な目的の達成には至らなかった。一方、サファイアおよびSiを基板とするh-BN薄膜としては、世界最高レベルの発光特性を示すまで高品質化が図られたことは学術的に有意義と言える。具体的に本研究の成果は、(1)成長圧力の制御による高品質バルク結晶と同等のバンド端発光を示す試料の作製、(2)化学気相成長装置をコールドウォール型に改良することによる薄膜への炭素不純物混入の大幅な低減、および、(3)Si基板上的薄膜としては初めて固有励起子発光の観測、とまとめられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

サファイアおよびSiを基板とする六方晶窒化ホウ素(h-BN)薄膜としては世界最高レベルの発光特性を示すまで高品質化が図られたことは学術的に有意義と言える。h-BNは2次元材料電子デバイスの他に深紫外光源への応用が期待されている。発光材料としての特徴は、215 nmにシャープな発光を示すことであるが、この波長域の紫外光源は人体に無害な殺菌用のランプとして、昨年からの世界的な新型コロナウイルス感染症の拡大のなか大きな注目を浴びている。本研究で得られた知見により、h-BN薄膜の発光特性をさらに向上できれば、使用しやすいフラットパネル型の殺菌用深紫外光源などの開発に結び付くことが期待される。

研究成果の概要(英文)：In terms of process development for the fabrication of hexagonal boron nitride (h-BN) single crystals in wafer form, the final goal has not been achieved because the grain structure of the thin film was not improved to the target level. On the other hand, it is considered technologically significant that the quality of h-BN thin film on sapphire and Si substrates have been improved to the point where it shows the world's highest level of luminescence properties. Specifically, the results of this research can be summarized as follows: (1) fabrication of a sample that shows band-edge luminescence equivalent to that of high-quality bulk crystals by controlling the growth pressure, (2) significant reduction of carbon impurities in the thin film by improving the CVD equipment to a cold-wall type, and (3) the first observation of intrinsic exciton emission from a thin film grown on a Si substrate.

研究分野：結晶工学

キーワード：六方晶窒化ホウ素 化学気相法 薄膜 エピタキシャル成長 固有励起子発光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素(以降、h-BN)は、グラファイトに類似した層状の結晶構造をもつ物質である。その耐熱性や化学的安定性から、これまでは高温構造材やルツボ材などとして利用されてきたが、近年、エレクトロニクス材料としても注目されるようになった。その切掛けとなったのは、高温高压溶液法により作製された高品質な単結晶が、深紫外域において極めて良好な自由励起子発光(波長 215 nm)を示すことが明らかにされたことであり、この試料を用いた深紫外光源も試作されている。また、ほぼ同時期のグラフェン研究の高まりから、グラファイト類似の結晶構造に加えて非常に高い電気的絶縁性をもつ h-BN に、グラフェンデバイス用の基板としての注目も集まった。実際に、上述の高品質 h-BN 単結晶の原子レベルで平坦な c 面の“へき開面”に転写された単層グラフェンにおいて、電子移動度の大幅な向上が達成されている。さらに最近では、単層であっても半導体として機能する、同じく六方晶の層状物質である WS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub> などの遷移金属カルコゲナイドを、h-BN、グラフェンと組み合わせた電子デバイス(2次元物質デバイス)の開発に向けた提案・研究も精力的に進められている。このような新規エレクトロニクス創出の観点からも、h-BN 結晶に対する期待は高まっている。

その一方で、現在の技術で作製できる h-BN 単結晶の横方向のサイズは 1 mm 程度であり、これを基板として高性能なデバイスが開発されたとしても、将来的な量産化・産業化は難しい。逆に、半導体プロセスに適用可能な h-BN のウエハ状単結晶があれば、現在は基礎研究のフェーズにある 2次元物質デバイス研究を実用化研究のフェーズへも加速させることができるはずである。そのような h-BN 結晶を作製するための基本プロセスを確立させたいというのが本研究の動機である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、提案する結晶成長方法により、h-BN のウエハ状単結晶を作製するための基本的なプロセスを確立することである。提案する結晶成長方法は、次のプロセスからなる。

- (i) サファイア基板上への低温エピタキシー(約 1200 °C)
- (ii) 基板からの薄膜の剥離: これにより、高温成長における基板由来の悪影響(熱膨張の不整合、基板の熱分解)を排除する。
- (iii) 剥離した自立薄膜への高温・高速再成長(約 1600 °C 以上を想定): 高温で原料分子の表面拡散を促進することにより、平坦な層状成長保ちつつ成長の高速化を実現する。

本研究開始までに、BCl<sub>3</sub>と NH<sub>3</sub>を原料とする減圧 CVD による c 面サファイア基板上への h-BN のエピタキシャル成長を達成していたが、その成果を活用して目的の達成を目指した。そのためには、次に挙げる課題を解決する必要があった。

- ・ 一様な層状成長を実現するための成長方法の改善と成長条件の最適化
- ・ 提案する成長プロセスによるウエハ状単結晶作製ための高温再成長プロセスの確立
- ・ 原子レベルで平坦な表面を有する試料を得ること。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料作製方法とその特徴

これまで実績を積んできた、BCl<sub>3</sub>と NH<sub>3</sub>を原料とする減圧 CVD を使用した。この原料の組合せを採用した理由は、この方法により高純度の多結晶 h-BN である熱分解 BN(pyrolytic BN (PBN)、成長温度: 約 1800 °C) が工業的に生産されていること、また Ni 基板上ではあるが明確な自由励起子発光を示す高品質な h-BN が作製されていることである。他に比較的特性の良好な h-BN 薄膜が得られる作製法としては、アンモニアボラン単一原料の CVD、トリエチルホウ素(TEB)と NH<sub>3</sub>を原料とする有機金属気相法(MOCVD)が研究されている。しかし、前者については原料蒸気圧の低さから供給量に制限があり、高速成長には適さない。また、後者については、中性子検出素子の試作、サファイア基板から GaN 系デバイスを分離するための剥離層形成に利用されるなど応用の実績もあるが、非常に高い成長温度では気相中での TEB の熱分解が著しく、炭素不純物混入の観点から反応の制御が困難と推測される。一方 BCl<sub>3</sub>については、実験的に 1300 °C 程度までは単独での熱分解がほとんど起こらないことを確認している。従って、特に本研究で必要とされる高速成長と高温成長の観点で他の CVD との差異化を図れると考えられる。

#### (2) 研究方針と方法

本研究開始時において得られていた薄膜は柱状グレイン構造となり、表面平坦性を改善することが課題であった。この課題については、無秩序な配向の結晶核が正しい配向をもつ柱状グレインの横方向成長とその後の合体を阻害し、層状の薄膜が得られていないことがわかった。そのような無配向核は、気相中での BCl<sub>3</sub>と NH<sub>3</sub>との反応により生じると考えられる。この課題を解決するための方法として、成長圧力の制御および基板加熱方式の変更を実施した。前者については、成長圧力を低下させることにより、原料分子の分圧の低下とガス流速の増加により、ノズルから導入された原料分子が基板に間の会合頻度が下がり、原料分子同士の気相反応が抑制されると期待される。後者については、反応管を従前の反応管全体を加熱するホットウォール型から、基

板のみを局部的に加熱するコールドウォール型に変更ことにより、反応管内のガス温度を下げ、原料分子間の気相反応の抑制を図る。その予備実験として、反応管全体加熱と基板局所的加熱を併用するハイブリッド型加熱方式を使用した結晶成長も試みた。また、後述するように、本研究を推進する上で、提案する結晶成長プロセスのうち、第一段階の膜の平坦化の達成が不十分であったことから、新たな基板として Si (111)ウエハを用いる h-BN 薄膜の成長も試みた。

#### 4. 研究成果

本研究の目的であったウエハ状単結晶作製のためのプロセス開発という観点では、薄膜のグレイン構造が最後まで改善されなかったことから、最終的な目的の達成には至らなかった。しかしながら、本研究を進める過程で、サファイアおよび Si を基板とする h-BN 薄膜試料としては世界最高レベルの発光特性を示すまで高品質化が図られたことは本研究の有意義な成果と言える。以下に得られた成果をまとめる。

##### (1) 成長圧力の制御による膜特性の向上

成長圧力をそれまでの研究よりも低い 20 から 5 kPa まで範囲で変化させて、それぞれの圧力においてその他の成長条件を最適化した結果、5 kPa で最も良好な発光特性を得た。そのカソードルミネッセンス (CL) スペクトルは主に、215nm 付近のバンドエッジ領域にあるシャープな発光と、300~400nm に広がるブロードな発光の 2 つのグループから構成される (図 1)。ブロードな発光が依然として支配的であるものの、215 nm での顕著な発光が観測されたことに注目する。図 1 の挿入図に示したバンド端発光は、215 nm に位置するピークと 220 nm 付近のショルダーから構成されていた。この発光の起源を明らかにするために、高圧高温溶液法で成長された高品質バルク単結晶で観測された CL スペクトルと比較した。文献 [1] では、215nm の発光は固有励起子の再結合、220nm と 227nm の発光は転位や積層欠陥などの結晶欠陥の影響を受けた励起子の再結合とされていた。この特徴は今回作製した薄膜でも同様であり、本試料で観測された 215nm の発光は、h-BN の固有励起子に由来することが確認できた。さらに、そのスペクトル幅 (半値幅 5nm) は、バルク結晶で測定されたものとはほぼ同じであり、さらに 215nm のピークと 220nm のショルダーの強度比は、本研究の試料のほうが高い。これらの結果は、今回の試料のバンド端発光の品質が、高品質なバルク試料と同等であることを示している。なお、MOCVD などの他の方法でサファイア基板上に成長させた h-BN 膜では、このようなバルク的な発光は得られていない。このことは、本研究で使用した  $\text{BCl}_3$  が CVD のホウ素原料として優れていることを示している。

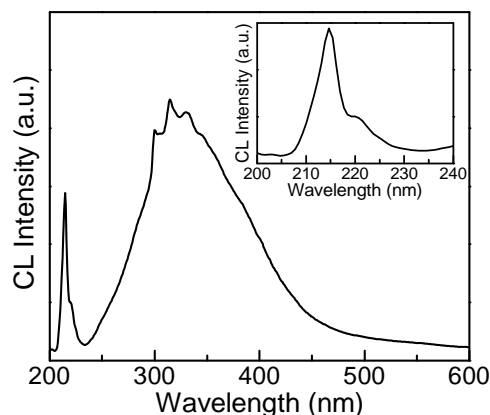


図 1 5 kPa で成長した試料の室温 CL スペクトル。挿入図は、バンド端領域を拡大したもの。

さらに、膜構造と発光特性の相関関係を明らかにするために、膜表面の CL 分布を測定した。図 2(a), (b), (c) は、試料表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像と、同じ領域を 215 nm と 350 nm でモニターして得られた CL 像をそれぞれ示している。図 2(a) と (b) を比較すると、固有励起子の再結合に相当する 215 nm の発光が、柱状結晶粒が存在する領域からのみ観測されていることが明確にわかる。このような分布が観測されたことから、柱状結晶粒は欠陥密度が低く、高い結晶性を有していたことがわかる。一方、図 2(c) に示すように、350 nm のブロードな発光バンドは表面全体から観測されたが、ランダムに配向したグレインが形成されている柱状グレイン間の谷間の領域から比較的高い強度が観測された。この結果は、ランダムに配向したグレインが深い準位を介した発光の主な発生源であることを示している。この試料の X 線回折測定では、乱相 BN が形成されている証拠は得られなかったが、ランダム配向グレインにはそのような乱れた相が含まれている可能性が高い。このような膜構造と発光特性の関係から、h-BN 薄膜の結晶成長モードを制御して均一な膜を成長させることが、発光特性のさらなる向上のための重要な課題であることを示した。

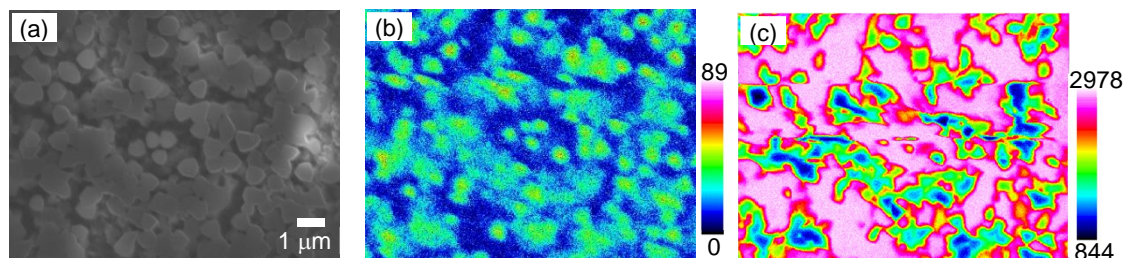


図 2 図 1 に示した試料の (a) 表面 SEM 像、および、同じ領域で測定された (b) 波長 215 nm と (c) 350 nm の CL 像。

## (2) 気相中での原料ガス間の反応の制御

まず予備実験として、従前の反応管周囲からの基板加熱に局所基板加熱を併用することにより、反応管中のガス温度の低下が原料ガスの気相反応に与える影響を調べた。その結果、周囲温度を下げることで膜を構成する柱状グレインのサイズが増大した。これは、横方向成長を妨げる気相反応生成物の発生が抑制された効果の現れと考えられ、ガス温度の低下が膜質改善につながることを示した。一方、ガス流速が高い場合は、成長圧力を下げても逆に表面状態が悪化することもわかった。これは、基板に到達した原料ガスの跳ね返りのためと考えられることから、ガス温度に加えガス流を制御することも膜成長の最適化のための重要な要素であることを示した。これらの知見を基に、新規のコールドウォール型 CVD 装置用の基板加熱機構を設計した。基板加熱方法としては、本研究の計画段階では誘導加熱方式を検討していたが、より確実に高い温度まで昇温させるためにタングステンヒーターを用いる抵抗加熱型を採用した。さらに、ガス流に対する基板の角度を精密に設定できる機構も加えた。基板設置角度依存性を調べた結果、基板傾き角が 10~90 度（ガス流に対して垂直）の範囲では、角度が 15°のときに表面状態、発光特性とも向上し、ガス流制御の改善が図られた。

膜厚が 1 μm 程度の試料を改良前と比較すると、比較的高い基板温度（1300 °C）で作製した薄膜において表面モフォロジーが顕著に改善されたことから、新装置では気相反応生成物の発生が抑制されることを確認した。しかしながら、依然柱状グレインからなる膜構造であったこと、より高い基板温度では成長条件の調整が必要であったことが課題として残されている。一方、副次的な効果として、ヒーター材をグラファイトからタングステンへ変えたことに起因して炭素不純物混入が大幅に低減した。エネルギー分散 X 線解析（EDX）による面分析によると、ホットウォール型装置で成長した試料では、柱状グレインの間のランダム配向グレインの領域で炭素濃度が高かったが、コールドウォール型装置で作製した試料では、この部分も含めた全領域で炭素濃度が大幅に減少したことがわかった。CL スペクトルをホットウォール型装置で成長した試料と比較して示すと（図 3）、300~400 nm 域の深い準位からの発光に、これまでに見られなかった微細構造が明確に現れ、高純度化の効果が確認された。

## (3) Si (111)基板上への h-BN 薄膜成長

提案するウエハ状単結晶作製プロセスの第一段階として、c 面サファイアに代えて Si(111)基板上への h-BN 薄膜の成長を試みた。Si の融点は 1414 °C であることから、高温での成長には使用できないが、膜中への酸素混入の心配がなく、高純度化の観点から種結晶の高品質化が期待される。また、将来的には Si デバイスとのハイブリッド化による高機能化を実現するための基本技術としても重要と言える。

成長条件の最適化を図った結果、Si 基板上においてもサファイア基板と同等の膜構造の c 軸配向した h-BN の成長が確認された。CL 測定では、Si 基板上の薄膜としては初めて固有励起子発光を観測し、Si 基板上へも良質な h-BN 薄膜を作製できることを示した。一方、Si 基板上の薄膜に期待された酸素不純物の低減については確認できず、不純物低減の観点でも Si 基板を用いることによる明らかな優位性は認められなかった。

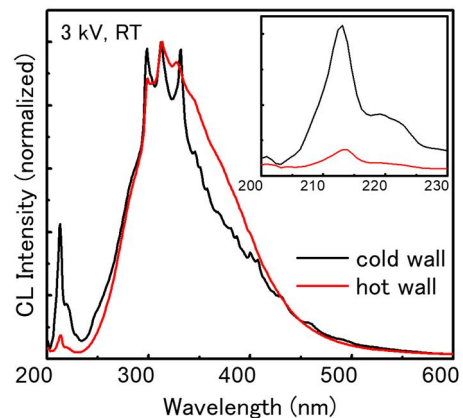


図 3 ホットウォール型装置で作製した試料（赤線）とコールドウォール型装置で作製した試料（黒線）の CL スペクトル。成長圧力は 15 kPa である。

## 参考文献

- [1] K. Watanabe, T. Taniguchi, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 8, 977 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naoki Umehara, Takuro Adachi, Atsushi Masuda, Tetsuya KOUNO, Hiroko KOMINAMI and Kazuhiko Hara	4. 巻 -
2. 論文標題 Room-temperature intrinsic excitonic luminescence from a hexagonal boron nitride thin film grown on a sapphire substrate by low-pressure chemical vapor deposition using BC13 as a boron source	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac093f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 原 和彦、小南 裕子	4. 巻 48
2. 論文標題 深紫外蛍光材料の開発動向	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 342-347
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Kazuhiko Hara, T. Nakama, K. Matsushita, T. Watanabe, H. Kominami
2. 発表標題 Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride thin films on a Si substrate
3. 学会等名 6th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 泰良, 松下 一貴, 田中 佑樹, 吉岡 陸, 増田 克仁, 小南 裕子, 原 和彦
2. 発表標題 コールドウォール反応管を用いた減圧化学気相法による c面サファイア基板上への六方晶窒化ホウ素薄膜の成長
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko Hara, Naoki Umehara, Kohei Shima, Kazunobu Kojima and Shigefusa F. Chichibu
2. 発表標題 Improvement in the luminescence property of hexagonal boron nitride grown by CVD on a c-plane sapphire substrate
3. 学会等名 The 4th International Conference on Physics of 2D Crystals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 名嘉眞 朝泰、松下 一貴、渡邊 泰良、小南 裕子、原 和彦
2. 発表標題 六方晶窒化ホウ素薄膜のCVD成長におけるグレイン成長と結合
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下 一貴、名嘉眞 朝泰、渡邊 泰良、小南 裕子、原 和彦
2. 発表標題 減圧化学気相法を用いたSi (111)基板上への六方晶窒化ホウ素薄膜成長
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 名嘉眞 朝泰・松下 一貴・渡邊 泰良・小南 裕子・原 和彦、
2. 発表標題 c面サファイアおよびSi (111)基板上への六方晶BN薄膜のCVD成長
3. 学会等名 2020年発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 Kazuhiko Hara, Naoki Umehara
2 . 発表標題 Low-pressure CVD and characterization of hexagonal boron nitride thin films
3 . 学会等名 5th Int'l Conf. on Nanoscience and Nanotechnology (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Shigefusa F. Chichibu Naoki Umehara, Kohei Shima, Kazunobu Kojima, and Kazuhiko Hara
2 . 発表標題 Luminescence dynamics of indirect excitons in h-BN epitaxial films grown by BC13-NH3 chemical vapor deposition on a c-plane sapphire substrate
3 . 学会等名 International Workshop on Nitride Semiconductors 2018 (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 K. Hara, Y. Masuda, W. Kunieda, H. Kominami
2 . 発表標題 Chemical vapor deposition of GaN films using gallium vapor as a gallium source on a c-plane sapphire substrate
3 . 学会等名 17th Int'l Conf on Global Research and Education (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 S. F. Chichibu, N. Umehara, K. Shima, K. Kojima and K. Hara
2 . 発表標題 LUMINESCENCE SPECTRA OF HEXAGONAL BN THIN FILMS GROWN BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION ON A c-PLANE Al2O3 SUBSTRATE
3 . 学会等名 The 3rd International Conference on Physics of 2D Crystals (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 名嘉真 朝泰、川原崎 匠、松下 一貴、小南 裕子、原 和彦
2. 発表標題 CVD成長六方晶窒化ホウ素薄膜の高品質化に向けた基板加熱方法の検討
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋父 重英、嶋 紘平、梅原 直己、小島 一信、原 和彦
2. 発表標題 サファイア基板に気相成長させたh-BN薄膜の発光ダイナミクス
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018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