

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656013

研究課題名(和文)超平坦六方晶窒化ホウ素単結晶マクロテラスアレイおよびマクロウォールアレイの作製

研究課題名(英文) Fabrication of hexagonal boron nitride single-crystal macro-terrace and wall arrays with atomically flat surfaces

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) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：高品質な六方晶BN(h-BN)結晶を得るための技術として、h-BNの自立結晶を選択成長により作製することを目的として研究を進めた。化学気相法によるc面サファイア基板上へh-BN薄膜の成長では、発光特性と結晶性には強い相関があることを示して作製条件の最適化を行った結果、減圧成長により低温で大幅に結晶性を向上できることを明らかにし、厚膜のh-BN薄膜としては初めて面内配向の明確な単結晶の成長に成功した。また、剥離した薄膜への高温再成長も、大面積の高品質h-BN結晶を作製するための有力な手段であることを示した。

研究成果の概要(英文)：This study has been carried out in order to develop the technique that grows the standalone high-quality hexagonal BN (h-BN) crystals by selective growth. The h-BN films were grown on c-plane sapphire substrates by chemical vapor deposition. It has been found that the structural and luminescent properties are strongly correlated with each other. The low pressure growth successfully yielded the thick films with a unique in-plane orientation for the first time. The lateral growth was also enhanced under the reduced pressure. The re-growth at high temperatures on the separated films was also proven to be a promising technique to yield the large-area crystals with higher structural properties.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：六方晶窒化ホウ素 化学気相法 薄膜 単結晶 ルミネッセンス

### 1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、ホウ素および窒素の  $sp^2$  結合からなる原子シートが積層したグラファイト様の結晶構造をもつ。近年、高品質な h-BN 単結晶が、電子線励起により極めて良好な励起子発光(ピーク波長 215 nm)を示すことが明らかにされ、これが契機となり h-BN は発光材料としても注目されるようになった。より最近では、グラファイト類似の結晶構造をもつことから、グラフェン用の基板材料としての期待も高い。すでに、h-BN 単結晶の原子レベルで平坦な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。このように、h-BN は従来型の電子材料にはない多くの優れた特徴をもつが、その一方で、現在の技術で作製できる単結晶のグレインサイズは 1 mm 程度であり、デバイス開発には適さない。また、既存の単結晶基板上へのエピタキシャル成長も研究されているが、現時点では結晶性・平坦性共に十分ではない。以上のような背景の下、産業的にデバイス開発を加速し得る新しい形態の h-BN 単結晶を提供することが重要と考えられた。

申請者のグループでは h-BN の深紫外蛍光体応用を目指し、化学気相法(CVD)により粉末試料の作製を進めていたが、その過程で数  $\mu\text{m}$  径の良質な平板状単結晶粒子を得た。この知見から、基板からの結晶構造や熱膨張の違いなどの影響を極力受けない形態でエピタキシャル成長を進行させることができれば、デバイス開発に十分な有効面積をもちながら高品質な h-BN 結晶を作製できると考え、本提案を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、h-BN の高品質単結晶の作製を、新しい形態の結晶成長プロセスにより達成しようとした。目的とする結晶形状は、h-BN の結晶学的特性を活用した選択成長によりサファイア基板上に作製されるマクロテラスアレイとマクロウォールアレイである。産業応用に対応できる面積をもたせながら、原子レベルで平坦な表面と高い結晶品質を実現することを目標とした。

### 3. 研究の方法

目的の h-BN のマクロテラスアレイとマクロウォールアレイ結晶を、以下に説明する(1) h-BN の薄膜成長 (2) (1) の試料のパターニング (1') h-BN の再成長のプロセスに、より作製することを目指した。

#### (1) h-BN 単結晶薄膜の成長

h-BN の薄膜の試料作製には、主に化学気相法(CVD)や分子線エピタキシー法が用いられていた。我々は、良質な h-BN 結晶を作製するためには 2000 °C に近い高温が必要との予測から、工業的に pyrolytic BN (PBN) の作製に利用されている  $\text{BCl}_3$  と  $\text{NH}_3$  を原料とする高

温化学気相法(CVD)に着目した。

まず始めに、この CVD による h-BN の薄膜作製法の確立を目指した。用いた成長装置は、BN 製反応管(内径 40 mm)と管状炉(上限: 2000 °C)により構成される。炉のヒーター部には、劣化防止のために Ar ガスを流している。基板としては c 面サファイアを用いた。基板は、有機溶媒による超音波洗浄の後に、 $\text{BCl}_3$  ガスノズル先端から 30 mm 下流の位置に、ガスの流れに正対するように設置される。ガスの流れに平行な配置での成長も行ったが、上述の配置の方が、結晶性が優れていた。原料ガスは  $\text{BCl}_3$  (0.03 % -  $\text{N}_2$  希釈) および  $\text{NH}_3$  (99.99997 %) である。

成長は、 $\text{N}_2$  を雰囲気ガスとして、常圧または 20 kPa の減圧下で行われた。成長温度( $T_0$ )については、1200 ~ 1800 °C の間で変化させた。成長は以下に述べる手順で行われた。まず、成長開始前に成長温度で  $\text{N}_2$  中にて 30 分保持し、次いで  $\text{NH}_3$  を 10 分間流して基板表面を窒化した。基板窒化時の  $\text{NH}_3$  供給量は 500 sccm である。成長時における代表的な原料ガス供給量は、常圧成長では  $\text{BCl}_3$ 、 $\text{NH}_3$  供給量がそれぞれ 0.03、240 sccm であり、減圧成長ではそれぞれ 0.05 sccm、240 sccm である。総ガス流量は 5 slm である。成長時間は 2 時間であり、常圧および減圧成長のそれぞれにより、典型的に約 1.0 および 0.8  $\mu\text{m}$  厚の薄膜が得られた。

#### (2) パターニング

まず、フォトリソグラフィ用の、直径 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、ピッチ 20  $\mu\text{m}$  のドットパターン用のフォトマスクを作製した。パターニングのマスク材としては、レジスト (OFPR800LB) またはスパッタ形成した  $\text{SiO}_2$  を利用した。エッチングには、 $\text{BCl}_3$  ガスおよび  $\text{Cl}_2$  ガスを用いる誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング(ICP-RIE)を利用した。

#### (3) 試料の評価

作製した試料について、out-of-plane および in-plane 配置の  $\theta$ -2 $\theta$  法 X 線回折法(XRD)から結晶構造の解析と結晶性の評価、走査型電子顕微鏡(SEM)の観察から表面モフォロジーおよびエッチング形状の評価、カソードルミネッセンス(CL)測定から発光特性の評価をそれぞれ行った。CL 測定の励起には、加速電圧 10 kV、電流密度 6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電子線を用いた。

### 4. 研究成果

(1) サファイア基板上への h-BN 単結晶薄膜の成長

#### 常圧成長

成長温度を 1300 から 1700 °C まで変化させて薄膜を作製した。out-of-plane XRD 測定からは、 $T_0 = 1300$  °C の試料において、基板からの回折の他に h-BN(002)回折が観測された。その強度は非常に弱かったが、成長温度の上

昇に従い増大した。特に 1500 °C では、回折強度が劇的に増大し、線幅も小さくなることから、この温度で飛躍的に結晶化が促進し、結晶性も向上することがわかった。しかし、 $T_g = 1550$  °C に上昇させると、h-BN(002)回折はほとんど消失し、代わりに h-BN(002)回折の低角度側に非常に弱くブロードな乱層型 BN(t-BN)からの回折のみが観測された。一方でこの温度付近では、AlN からの回折(主として(002))の強度が増加し始めることから、基板表面の窒化が顕著となることがわかった。さらに、1700 °C まで成長温度を上昇させると、h-BN(002)回折が再び現れるが、t-BN からの回折も同時に観測された。また、AlN の回折強度もさらに増大し、表面窒化もさらに進行したことがわかった。以上の結晶構造および結晶性の成長温度依存性から、実験を行った範囲では、成長温度の上昇に伴い h-BN の結晶化は促進されるが、約 1550 °C 以上では基板表面の過度の窒化が結晶性の向上を妨げている可能性が示唆された。1800 °C においては、さらに分解が著しくなり、表面に数 $\mu\text{m}$  の大きさのピットが形成された。

以上の out-of-plane 配置の XRD 測定からは、薄膜が c 軸に配向して成長していることがわかったが、単結晶であるかを判定するためには、基板面内の配向性に関する情報も必要であった。そこで、out-of-plane XRD 測定の結果から最も結晶性の良好であった 1500 °C で作製した試料について、in-plane 測定を行った。この測定では h-BN{100}面を検出した。測定されたパターンは、 $\phi$ に依存しない一様な回折が支配的であったが、微弱ではあるが、60 deg. 毎に現れるピークも観測された。この結果は、薄膜の大部分の領域は特定の面内配向のないグレインから構成される多結晶であるが、部分的には基板の結晶対称性を反映した面内方位にそろって成長していることを示している。

SEM による表面観察では、いずれの成長温度の試料においても、特定の面内配向をもたないグレインが集まったような表面モフォロジーが観察された。グレインサイズは成長温度の上昇に従い大きくなり、前述に示した XRD の結果と相関があることがわかる。特に  $T_g = 1500$  °C の試料表面には対称性のあるファセットが現れており、他の成長温度の試料と比較して、良好な状態で成長したことがうかがえる。

高温成長における結晶性の悪化の原因については、その一つとして、サファイア基板表面の過度の窒化が挙げられる。実際に、成長前の窒化時間が結晶性に与える影響を調べたところ、長時間の窒化過程により結晶性が悪化することがわかった。また、h-BN の成長中にも基板の窒化が進行することを示唆する結果も得られており、それにより発生する酸素が膜質に悪影響を及ぼしていることも推測される。

CL 測定において、典型的に観測された発光

は、320 nm 付近の特徴的な構造をもつ発光バンドと、350 nm 付近を中心とするブロードな発光バンドであった。前者は酸素不純物が関係した発光と同定できるが、後者の起源は明らかになっていない。CL 特性の成長温度依存性については、1300 °C の試料では、弱い 350 nm 帯発光のみが観測されたが、成長温度の上昇とともに 320 nm 帯の発光が増大し、1500 °C ではこの発光が支配的になった。しかし、 $T_g = 1600$  °C の試料では 350 nm 帯の発光のみとなり、1700 °C において再び 320 nm 帯の発光が確認された。

このような CL 特性の成長温度依存性と、前述した結晶学的特性には、強い相関があることがわかった。即ち、結晶性の良好な試料からは、不純物発光ではあるものの、h-BN からの明確な発光が観測されるが、明瞭な h-BN の XRD を示さない試料または t-BN の回折を示す試料からは、起源不明のブロードな発光が得られた。現時点では、バンド端発光を示す試料は得られていないが、以上の結果からは、結晶性の向上が発光特性の向上に結びつくものと考えられる。また、起源が不明であった 350 nm 付近のブロードな発光は、結晶構造の乱れに起因しているものと推測される。

#### 減圧成長

$T_g = 1200 \sim 1500$  °C の範囲で薄膜作製を行ったところ、成長温度が高い場合には結晶性、発光特性共に悪化するという常圧成長と同様の成長温度依存性が観測されると共に、結晶性と発光特性との強い相関があることが確認された(図 1)。その一方で、常圧成長との大きな違いとして、結晶性と表面モフォロジーが大幅に改善されること、およびこれらが達成される成長温度が 1200 ~ 1300 °C まで大幅に下がることが明らかになった。

結晶性については、out of plane XRD 測定の結果から c 軸配向性がより強まることが示された。さらに  $T_g = 1200$  °C の試料においては、in-plane XRD 測定で h-BN{100}面からの回折が 60 deg. 毎に明瞭に観測された(図 2(a))。このことは、基板の結晶対称性を反映した方位に面内配向した単結晶の薄膜が作製されたことを示している。基板の{110}回折角との比較から、方位関係は、 $\{100\}_{\text{h-BN}} // \{110\}_{\text{sapphire}}$  と決定できる。また、同じ試料の表面モフォロジーには、横方向成長により表面平坦化が促進された様子も観測された(図 2(b))。この結果も、単結晶化と関連付けて説明することができる。

その一方で、in-plane XRD 測定における薄膜の h-BN{100}と基板のサファイア{110}回折との $\phi$ の差は 2.35 deg. であったが、両者の格子定数から見積もられる 1.93 deg. とは異なる。これらの値の違いから、作製された薄膜には、 $\Delta a/a = -1.9\%$  の歪があることが計算される(基板は無歪と仮定)。このような大きな圧縮歪は、h-BN とサファイアと

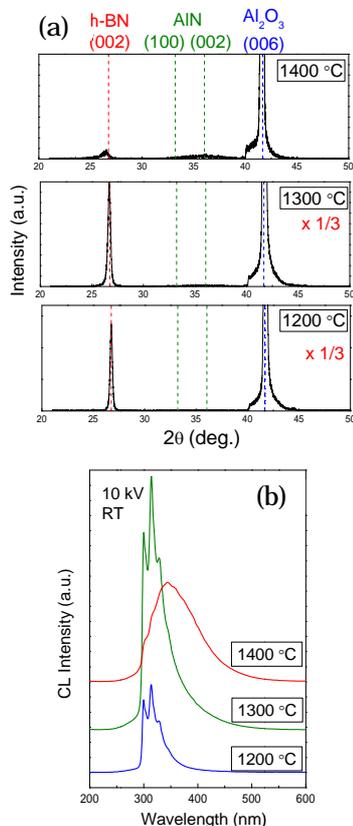


図1 20 kPaにおいて、異なる成長温度で作製した試料の(a) out-of-plane XRDパターン、および(b) CLスペクトル

の熱膨張係数の違い (a 軸方向の熱膨張係数は h-BN:  $-2.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、サファイア:  $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) に起因している。

### (2) 剥離した薄膜への h-BN の再成長

上記(1) で述べたように、サファイア基板上への薄膜作製においては、基板窒化および分解の影響が顕著となり、成長温度を上昇させることが困難であった。また(1) では、

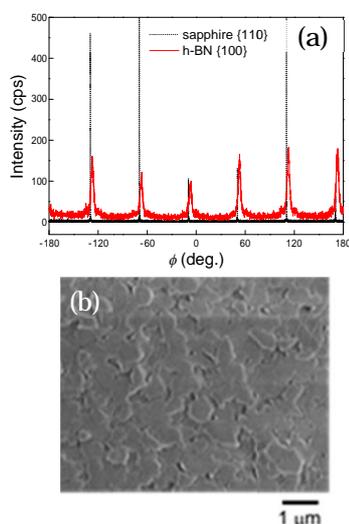


図2 20 kPa、1200 °C で作製した試料の(a) in-plane XRD パターン、および(b) 表面 SEM 像



図3 剥離した h-BN 薄膜の外観。厚さは約 4 μm である。

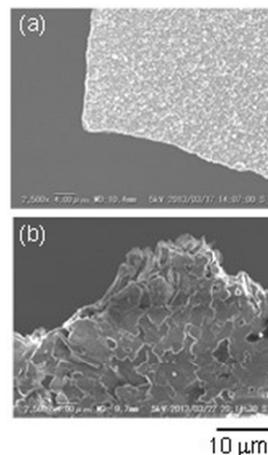


図4 (a) 剥離した h-BN 薄膜、および(b) 再成長後の試料の表面 SEM 像

作製した薄膜が大きな歪を含むことも明らかになった。この歪みにより、基板より薄膜を容易に剥がすことができた。本研究で目的とする結晶成長は、サファイア基板上への選択成長であるが、そのための予備実験として、剥離した h-BN 薄膜へ、サファイアでは成長が難しい高温において成長を試みた。

始めに、常压下、 $T_0 = 1600 \text{ °C}$  で成長した試料から、メスにより薄膜を切り離した(図3)。次いで、この薄膜を薄膜作製装置に装填し、 $T_0 = 1800 \text{ °C}$  で再成長を行った。再成長後の試料の端部には、一部ではあるが、層状に結晶が成長した様子が見られた(図4)。このことは、再成長前の試料の大部分は多結晶であるが、一部の単結晶領域を結晶核として横方向(a 軸方向)に結晶成長が進んだものと推測される。さらに発光特性については、再成長前の試料からは 350 nm 帯の CL のみが観測されたが、再成長後の試料の層状成長が生じた領域においては、微弱ではあるが 225 nm のバンド端発光が観測された(図5)。以上の結果は、本研究の方針である h-BN 薄膜端部からの再成長が、h-BN 結晶の高品質化に有効であることを示している。

### (3) h-BN およびサファイアのパターニング

h-BN のマクロテラスアレイとマクロウォールアレイ結晶を作製するためのプロセスとして、サファイア基板上に h-BN 薄膜を成長した試料の ICP-RIE によるパターニングが含まれる。始めに、このプロセスの条件を決定するためのデータとして、h-BN と c 面サフ

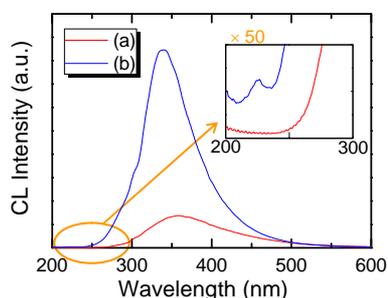


図5 (a) 剥離した h-BN 薄膜、および (b) 再成長後の試料の CL スペクトル

ファイアのエッチングの各種パラメータ依存性を調べた。これらのうち h-BN のエッチングの調査では、厚膜の h-BN を準備することが難しいため、多結晶ではあるが c 軸に配向している PBN シートを用いた。

これらの試料のエッチング速度の比は、特に  $\text{BCl}_3$  と  $\text{Cl}_2$  ガス供給比に依存することを明らかにした。具体的には、ICP/BIAS: 800 W/450 W、圧力: 0.6 Pa、エッチングガス:  $\text{Cl}_2 + \text{BCl}_3 = 55$  sccm の条件において、h-BN/サファイアのエッチング速度の比は、 $\text{BCl}_3$  比率が 5 % のときの約 10 から 95 % のときの約 2 までの制御が可能であった。 $\text{BCl}_3$  比率が 5 % のときのエッチング速度は、約 150 nm/s であり、目的に構造を作製するために十分な値である。

#### (4) 研究の総括と今後の展望

##### 研究の総括

本研究の最終目標は、選択成長により h-BN のマクロテラスアレイとマクロウォールアレイ結晶を作製することであったが、第 1 プロセスの薄膜作製における単結晶化に予想以上の時間がかかり、そこまで到達することができなかった。しかしながら、薄膜成長においては、提案した構想に基づく今後の研究の進展と、関連技術分野に波及が期待される成果が得られた。これらは以下の通りまとめることができる。

- ・ h-BN 薄膜の発光特性と結晶性には強い相関があることを示した。試料の発光特性にはまだ改善の余地があるが、結晶性のさらなる向上が発光特性の向上に結びつくものと予想される。
- ・ 20 kPa の減圧成長により、結晶性が改善される成長温度を常圧成長の約 1500 °C から約 1200 °C まで大幅に低下させることができた。
- ・ 減圧成長により、厚膜の h-BN 薄膜としては初めて面内配向の明確な単結晶成長を達成した。この条件では、テラスやウォール形状の結晶を作製する上で不可欠な横方向成長が促進されることも示した。
- ・ 剥離した薄膜へ  $T_0 = 1800$  °C で再成長を行った結果から、本質的には高温成長が膜質の向上と横方向成長に有効であることを示した。

#### 今後の展望

本研究の当初の構想の一つは、高温成長による結晶性の改善であったが、サファイアを基板に用いる場合は、表面窒化や分解の影響が膜質に与える深刻であった。しかし、サファイアを利用可能な温度においても、良質な h-BN 薄膜を作製できる見込を得た。また、目的とするテラスやウォール形状の結晶では、基板と接する領域が小さいため、より基板の影響を避けられると期待される。その一方で、剥離した薄膜への高温再成長も、大面積の高品質 h-BN 結晶を作製するための有力な手段として期待される。これらの新たな知見を加え、現在本構想に沿って研究を進めている。

#### 5. 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計 1 件)

梅原直己, 桑原伊織, 李 惠映, 光野徹也, 小南裕子, 中西洋一郎, 原 和彦, 高温 CVD により成長した六方晶 BN 薄膜の発光特性、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、vol. 113、2014、pp.25-28

##### 〔学会発表〕(計 8 件)

梅原直己, 桑原伊織, 李 惠映, 光野徹也, 小南裕子, 中西洋一郎, 原 和彦, 高温 CVD により成長した六方晶 BN 薄膜の発光特性、第 61 回応用 物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 18 日、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県)

桑原伊織, 梅原直己, 光野徹也, 小南裕子, 中西洋一郎, 原 和彦, CVD によりサファイア基板上に成長させた六方晶窒化ホウ素薄膜の結晶構造評価、第 61 回応用 物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 18 日、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県)

梅原直己, 桑原伊織, 李 惠映, 光野徹也, 小南裕子, 中西洋一郎, 原 和彦, 高温 CVD により成長した六方晶 BN 薄膜の発光特性、発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会、2014 年 1 月 24 日、新潟大学駅南キャンパス(新潟県)

K. Hara, Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride and its luminescence property in the UV spectral region、International Workshop on Luminescent Materials 2013 (招待講演) 2013 年 11 月 15 日、京都大学芝蘭会館別館(京都府)

李 惠映, 梅原直己, 桑原伊織, 光野徹也, 小南裕子, 中西洋一郎, 原 和彦, 六方晶窒化ホウ素薄膜のサファイア基板上への高温化学気相成長における  $\text{BCl}_3$  供給量依存性、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 17 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府)

K. Hara, H.-Y. Lee, T. Kouno, H. Kominami, Y. Nakanishi, High

temperature growth of hexagonal boron nitride films by chemical vapor deposition、10th International Conference on Nitride Semiconductors、2013年8月28日、Gaylord National Hotel and Convention Center, Washington D.C., USA

李 惠映, 光野徹也, 小南裕子, 中西洋一郎, 原 和彦、六方晶窒化ホウ素薄膜のサファイア基板上への高温化学気相成長、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月28日、神奈川工科大学(神奈川県)

K. Hara、CVD of group-III nitrides for their phosphor applications、2012 Symposium on Nanovision Technology (招待講演) 2012年10月19日、国立台北工科大学(台湾)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ny7084.rie.shizuoka.ac.jp/active-display/>

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし