

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02748

研究課題名(和文) 高圧法による高品位基板を用いた六方晶窒化ホウ素のホモエピタキシャル成長

研究課題名(英文) Homoepitaxial growth of hexagonal boron nitride on high quality HPHT substrates

研究代表者

渡邊 賢司 (WATANABE, Kenji)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：20343840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：高圧合成法による高純度剥離基板を用いた六方晶窒化ホウ素(h-BN)ホモエピタキシャル成長技術の開発研究において、将来的な低欠陥・高純度CVD成長を行うための成長基板評価技術、および高圧合成法における結晶ドメインの構造を明らかにし、その成長メカニズムを予測した。また、成長基板評価技術を駆使して熱CVD法により成長した成長膜の評価を行い、成長条件により高圧法基板単結晶に比べ結晶性の向上ができる可能性があることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

六方晶窒化ホウ素のc面内横方向成長(ラテラル成長)については、本研究でこれまで試行した限りにおいて、剥離転写基板の高さ調整、成長圧力条件、成長温度条件(900-1500℃)、基板種類(サファイア、モリブデン板、タングステン板)などで顕著な成長速度の増強はみられなかった。六方晶窒化ホウ素の大面积単結晶基板は将来的な2次元材料の応用だけでなく、六方晶窒化ホウ素自体の紫外発光材料応用や、赤外ナノフォトニクス応用においても重要である点に鑑み、今後さらなる研究が必要である。

研究成果の概要(英文)：We have studied homoepitaxial growth technique of hexagonal boron nitride (h-BN) on exfoliated h-BN substrates synthesized by high-pressure and high-temperature (HPHT) method. During the course of this research, the new characterization method for growth substrates based on photoluminescence imaging technique has developed. By employing the characterization system, we have given light of the 3D impurity/defect domain structure for h-BN grown by HPHT method, and confirmed that the crystallinity of the CVD layer can be improved compared with that of HPHT exfoliated substrates.

研究分野：結晶工学

キーワード：六方晶窒化ホウ素 結晶成長 気相成長 格子欠陥 原子層科学

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 (*h*-BN) はグラファイトと似た結晶構造を持つことで知られている。しかし、グラファイトとは異なりワイドバンドギャップ物質であり絶縁体である。結晶構造的に見ると *c* 面が完全な sp^2 平面構造を持ち、かつダングリングボンドを *c* 軸方向に持たず *c* 面表面は極めて安定であるという特長を持つ。これまで我々は六方晶窒化ホウ素の特異な性質に着目し単結晶成長技術開発を進めてきた結果、高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の育成に成功し非常に強いエキシトン効果や高効率な遠紫外発光特性などを見出してきた[1]。

さらに我々は上記の結晶構造的長特長を利用し、剥離法にて作製した六方晶窒化ホウ素を基板に用いたグラフェンにおいて極めて良好な電気伝導特性を示すことを見出した。従来、グラフェンは SiO_2 上に形成されていたが、基板の平坦性や不純物原子などの影響により本来の特性を達成出来なかった。しかし、六方晶窒化ホウ素を基板に用いたグラフェンの電気特性はサスペンド構造のグラフェンに相当し、基板として理想に近いものであることがわかった[2]。この成果はグラフェンと六方晶窒化ホウ素の間の電子的な非干渉性を利用したものであり、その後、従来基板との相互作用の点で懸念のあった多くの二次元電子系に関する重要問題が再検証され、新しい現象がつつぎと報告されている。また、逆にグラフェンとのわずかな格子不整合を利用したグラフェン電子構造の変調現象(ラテラル超格子)も観測されており[3]、多岐にわたる新しい応用展開がなされている。上述した比較例のサスペンド構造(中吊り構造)グラフェンは理想的とはいえ将来的なデバイス構造作製においては、作製プロセスの複雑化、デバイス構造の制限(例えば電流制御のために必要なゲート層などを自由に設置することが出来ない)などに関して問題がある。しかし、六方晶窒化ホウ素を基板に用いることができるならば、完全な平面基板を供給できるのみならず、六方晶窒化ホウ素の絶縁性を利用することにより種々のデバイス構造を自由に形成することが可能になる。加えて、近年では二次元遷移金属カルコゲナイドや黒燐原子層の基板としてもグラフェン同様の効果が見出されており、二次元原子層の基板としての六方晶窒化ホウ素単結晶の応用範囲は広大で計り知れない[4]。

しかしながら、これまでの報告においてはグラフェン作製同様に、六方晶窒化ホウ素自体も単結晶の剥離転写法による作製過程を経ねばならず、基板サイズは数十 μm に限定され、実用化には不向きである。特に気相成長による単結晶配向膜の成長はグラフェンのみならず他の機能性原子層材料のデバイス応用のための基板成長技術として極めて重要な課題のひとつであるが、現状ではドメインサイズはやはり数十 μm のオーダーであり、ドメインサイズの増大は最重要テーマの一つである。

一方、上述のように六方晶窒化ホウ素は高輝度紫外発光材料であるが、その発光機構は未解明である。多くの第一原理計算によると、そのバンド端は強いエキシトン効果で支配されることは実験とよく一致しているが、最低準位は双極子遷移が禁制であり予想発光効率は極めて低く実験との矛盾がある。この原因として格子との相互作用による対称性の低下が指摘されている。しかし、高圧成長による高純度結晶といえども高圧高温領域からの冷却にともなう温度圧力の不均一性からある程度の積層欠陥の導入は避けられず、第一原理計算との相違をもたらす結晶性の対称性の低下の原因が、強い電子・格子相互作用の結果なのか、それとも結晶の不完全性に起因するものであるのかわかっていない。この謎を解明するためには高圧からのクエンチ過程のない気相成長による高品位な結晶試料が必要であると考えられ、フランスを中心とした多くの光物性研究者が高品位の結晶を希求している。本提案では、多くの二次元物理現象を明らかにすることに成功している高圧法による六方晶窒化ホウ素単結晶の剥離転写原子膜を基板に用い、気相成長法ピタキシャル成長を試みる。六方晶窒化ホウ素の *c* 面高配向膜成長の問題点は、本物質が層状物質であり層間が極めて弱いファンデアワールス結合であり、配向したエピタキシャル成長が極めて困難である点である。しかしながら、良好に制御されたホモエピタキシャル条件においては高品位の積層構造が得られるための最適成長条件は比較的、容易に探索可能であると言える。

また、転写薄膜を起点にした横方向成長の促進により高品位大面積の配向薄膜の実現を目指す。横方向成長を促進するための諸条件として、原料ガス圧力、成長温度のみならず、剥離転写膜を載せる新しい原子層加工基板や基板材料を探索することにより、横方向(ラテラル)成長する結晶ドメインと相互作用を制御し成長速度向上を図り、ドメインサイズの増大を目指す。良好な結晶成長条件でおこなわれるならば、高圧成長法によるバルク単結晶よりも低欠陥の単結晶が得られることが期待される。最新のグラフェン研究では、グラフェンの繊細な二次元電子特性を調べる目的で、高圧法単結晶よりもさらに高品位な基板品質が求められている。本提案により、六方晶窒化ホウ素の電子励起状態の解明と転写したグラフェンなどの 2 次元材料の移動度をはじめとした諸特性の向上が期待される。

2. 研究の目的

高純度かつ低欠陥な六方晶窒化ホウ素単結晶エピタキシャル膜を成長するために、高圧法により成長した六方晶窒化ホウ素単結晶を保持基板に剥離転写し、これを基板とするホモエピタキシャル技術の開発を行う。本研究を基に、理論と実験の相違が著しい六方晶窒化ホウ素の電子励起状態の解明に関連する知見を得ると同時に、横方向(ラテラル)成長モードの促進による新しい配向性薄膜の大面積成長条件の探索をおこない、二次元原子層材料を用いた新しいデバイス

応用の創成のための基礎を形成する。

3. 研究の方法

(1) 剥離転写法に用いる高温高压法単結晶の評価

本研究では、前述のとおり低欠陥の高温高压法による薄膜単結晶を剥離転写法によりサファイア基板上に転写し、それを気相成長の初期基板として用いる。気相成長の初期状態がこの種結晶となる高压法薄膜単結晶に影響されると予想されることから、剥離単結晶の評価は非常に重要であると考えられる。そこで、高温高压法により成長した六方晶窒化ホウ素単結晶の観察をふたつの観点(①剥離基板の評価 ②結晶成長過程の評価)から行なった。

①剥離基板の評価

サファイア基板やシリコン基板上に、粘着テープにより転写した剥離基板は、実際にグラフェンやカルコゲナイド層状化合物の基板として多くの成果が報告されている[4]。このような剥離転写法には、高温高压法による六方晶窒化ホウ素単結晶が主に使われているが、高温高压法による単結晶は、215 nmに結晶由来の強いエキシトン発光を示す一方、320 nm近辺に炭素などの不純物に由来するといわれる不純物・欠陥発光を示す[5]。このような不純物・欠陥発光領域は、c面単結晶のほぼ中心近傍に局在していることが、カソードルミネッセンス(CL)法によりわかっている[6](図1)。この不純物・欠陥発光領域がグラフェンやカルコゲナイド層状化合物の電子・光物性に及ぼす影響については、町田らにより報告されており[7]、2次元電子物性を論じる上で重要であるが、本研究のように、高温高压法による六方晶窒化ホウ素単結晶を基板として用いた結晶成長にも影響を及ぼす可能性があると考えられる。本研究では、深紫外発光顕微鏡を製作し結晶試料の発する発光像を波長分解することにより剥離基板の結晶評価を行なった。深紫外発光顕微鏡は試料を非接触、非破壊で観測できるほか、カソードルミネッセンスのように試料を帯電させることがないので清浄な表面を保ったまま評価ができる点で優れている[6,7]。

②結晶成長過程の評価

前述の不純物・欠陥発光領域の結晶中での分布は、その成長機構とともによく分かっていない。高温高压法の結晶成長は、超硬材料よりなる大型の高压発生装置の内部で行われるので、その場観察などの手法を適用は難しく、結晶成長機構を解明するためには困難がともなう。しかし、生成した試料の成長セクターの発光分布などからその成り立ちを予想することができる。そこでc面に見られる特徴的な構造の立体的な像を観測するために、c軸に沿って、結晶をワイヤーソーにより切断し、その断面を前述の深紫外発光顕微鏡を用いて観察した。ワイヤーソーは比較的歪みの少ない切断ができるので、h-BNのような層状化合物の切断に適している。

(2) ホモエピタキシャル成長による結晶性の向上

大面積の高純度均質六方晶窒化ホウ素単結晶薄膜の実現のためには、初期核成長の抑制によるドメインサイズの拡大やドメイン上への薄膜の良好な成長が必須であると考えられる。薄膜ドメイン上への成長を観察することにより、成長メカニズムの制御や不純物取り込みの軽減などを図るための成長条件の最適化を検討した。基板としてあらかじめサファイア基板上に転写した高温高压法による六方晶窒化ホウ素剥離基板を用い、ジボラン(B_2H_6)およびアンモニアガスを原料ガスとした熱CVD法により単結晶薄膜の成長を行なった(図2)。このガスソースの組み合わせは、非常に危険な材料(可燃性/引火性ガスかつ毒性)であるが、半導体プロセス用途の高純度ガスが比較的low価格で入手可能なので、本研究の目的には最適である。これらのガスの使用に際しては、漏洩対策や排気の除害化などを適正に

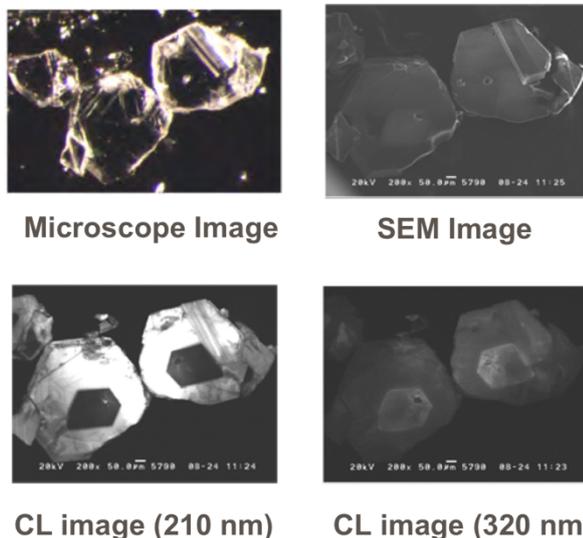


図1. h-BN単結晶の顕微鏡像、電子顕微鏡像、発光像(210nm:エキシトン発光、320nm:不純物発光)

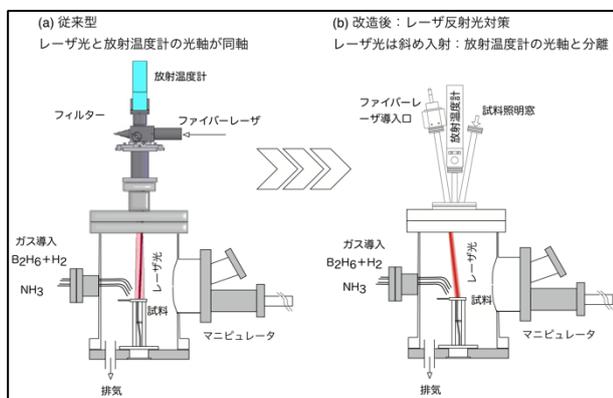


図2. レーザ加熱方式の変更: ガス導入系および試料保持方式に変更はない。

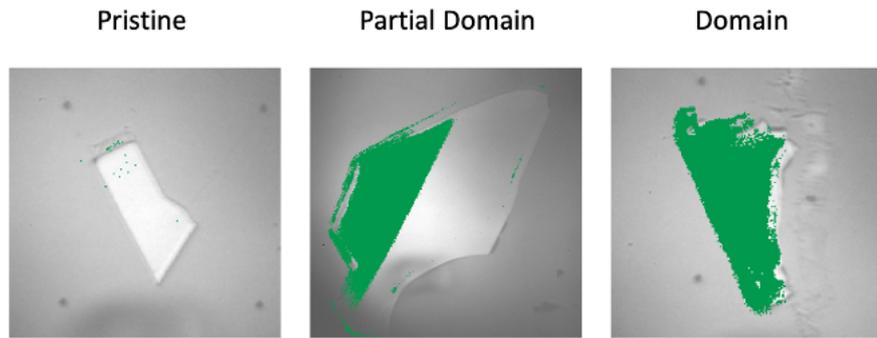


図 3. 六方晶窒化ホウ素剥離基板の評価例：緑色にマスクされた部分が紫外発光顕微鏡システムにより不純物・欠陥領域と診断された領域。左から高純度領域のみの薄片、不純物・欠陥領域を含む薄片、不純・欠陥領域のみの薄片

行うことにより安全に運用している。良好な成長条件として高温条件を要することがわかっているため、これまでに高出力ファイバーレーザー装置より出力された近赤外レーザー光を用いて高温加熱を行っていたが、従来の垂直入射方式（レーザー光と放射温度計の光軸が同一）ではレーザー反射光による放射温度計への影響や、レーザー装置自体への戻り光の悪影響などが、レーザー光軸調整の過程で引き起こされ、レーザー装置や放射温度計の損傷や、戻り光の局所加熱による光学窓の破損を原因とするガスリークなどの危険な状況が起こりうることを予期される。そこで図 2 に示すように、加熱用レーザー光軸を斜め入射とし、放射温度計の光軸と分離する改造を施した。ガス導入系および試料保持方式は従来通りとした。加熱レーザー光軸を図 2 のように傾けることによりレーザー反射光はレーザー入射方向に戻ってこないため従来のようなレーザー戻り光による放射温度計や光学窓等へのダメージの懸念は無くなった。本装置を用いて高温領域での良好な結晶成長ができる成長条件を探索した。

4. 研究成果

(1) 剥離転写法に用いる高温高压法単結晶の評価

①剥離基板の評価

ここでは六方晶窒化ホウ素を非接触非破壊非汚染で評価するための紫外発光顕微鏡について簡単に記述し、剥離基板の評価例を示す。図 3 は、紫外発光顕微鏡システムによりシリコン酸化表面上に剥離転写した六方晶窒化ホウ素剥離片の評価例である。紫外発光顕微鏡システムは、励起光波長に重水素ランプの分光光源（198 nm）を用いており、エキシトン発光像および不純物欠陥発光像の双方をフィルターで分離、観測できるようになっている。そのようにして得た発光像について、エキシトン発光強度と不純物欠陥発光強度を比較し、不純物欠陥発光の強い領域を閾値処理して作成した緑色のマスクを、顕微鏡像に相当する白色イメージの上に重ね書きすることにより評価結果を得ることができる。実際のグラフエナデバイス評価では、図 3 中央のような不純物・欠陥領域と高純度領域の境界を同一薄片に持つ試料を用い、境界を跨るように作成した同一デバイスにより不純物・欠陥領域の評価を行なうことができる。この装置を用いたグラフエナ電子特性評価の概要については、文献[7]に詳しく報告されている。

②結晶成長過程の評価

前述の方法により、断面観察をしてみると発光顕微鏡の不純物発光とエキシトン発光の強度比から不純物・欠陥領域は図 4 のようになっていることがわかった。不純物・欠陥領域の結晶面は概ね (10-10) とその等価面からなり、六角柱形状を持っていることがわかった。また、CL およびラマン散乱による c 面の観察から、この六角柱状の形状を持つ不純物・欠陥領域において、歪みの集中点およびすべり面と思われる構造が観察された。核生成の初期状態からミリ角単結晶への成長過程は生成された結晶の不純物・欠陥分布や晶癖などから、おそらくこの欠陥構造の生成機構に支配されていることが予想できる。このような観察により、高压法単結晶成長に際し、それぞれの応用目的に適した結晶成長条件を探索していくことで、結晶成長の高度化に貢献することが期待される。

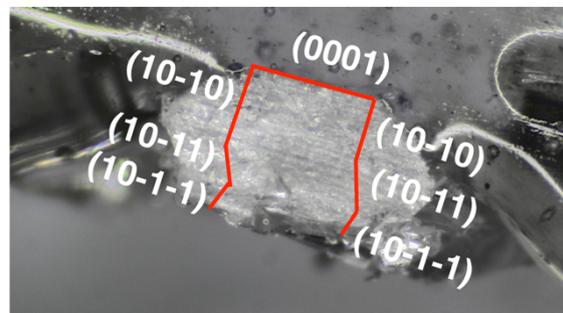


図 4 断面と不純物領域境界面(実線が不純物境界を表す)

(2) ホモエピタキシャル成長による結晶性の向上

これまでに良好な成長条件として成長温度 1300°C以上を要することがわかっているため図 2 に示すような抵抗加熱機構と赤外線高出力レーザーを用いた補助加熱により 2 次元成長する薄膜を得ている。図 5 (左) は、サファイア基板上に転写した高压単結晶基板上に気相成長した h-BN 薄膜の表面顕微鏡写真である。基板の欠陥や汚れを起点として線状の欠陥が見られるほかは良好に結晶成長が行われた。この試料を分光重水素ランプで励起して、発光表面の観察を行なった結果を図 5 (右) に示す。試料のエッジを除いた、緑色でマーキングした領域では、炭素などを原因とする不純物発光が弱く観測されている。熱 CVD により成長された気相成長薄膜（この場合は 0.5 μm 程度の厚み）により下地高压基板の不純物ドメインが覆われて、発光強度が弱くなっていることを示しており、熱 CVD 装置でのホモエピタキシャル成長により、膜質の改善ができることがわかった。

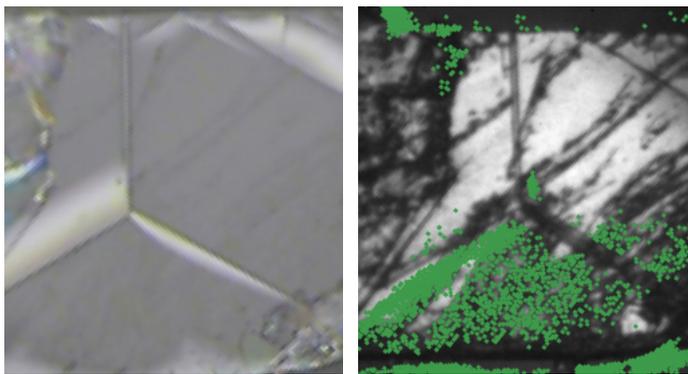


図 5 CVD 成長膜の例：顕微鏡写真（左）と発光顕微鏡による評価（緑色で示された領域は不純物発光領域）

(3) ラテラル成長について

c 面内の横方向成長（ラテラル成長）については、本研究でこれまで試行した限りにおいて、剥離転写基板の高さ調整、成長圧力条件、成長温度条件（900–1500°C）、基板種類（サファイア、モリブデン板、タングステン板）などで顕著な成長速度の増強はみられなかった。六方晶窒化ホウ素の大面積単結晶基板は将来的な 2 次元材料の応用だけではなく、六方晶窒化ホウ素自体の紫外発光材料応用や、赤外ナノフォトニクス応用においても重要である点に鑑み、今後さらなる研究が必要である。

まとめと今後の展望

高压合成法による高純度剥離基板を用いたホモエピタキシャル成長技術の開発研究において、将来的な低欠陥・高純度 CVD 成長を行うための成長基板評価技術、および高压合成法における結晶ドメインの構造を明らかにし、その成長メカニズムを予測した。また、成長基板評価技術を駆使して熱 CVD 法により成長した成長膜の評価を行い、成長条件により高压法基板単結晶に比べ結晶性の向上できる可能性があることを見出した。本提案の最終的な目的である、ラテラル成長による単結晶薄膜の大面積化は、これまでの結果からは残念ながら見ることができなかった。六方晶窒化ホウ素基板を貼り付ける材料などにさらなる工夫と探索が今後の研究に必要である。

参考文献

- [1] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, “Direct-Bandgap Properties and Evidence for Ultraviolet Lasing of Hexagonal Boron Nitride Single Crystal,” *Nat. Mater.* 3 404–409 (2004).
- [2] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C.-H. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nat. Nanotech.* 5 722–726 (2010).
- [3] C. R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. L. Shepard, J. Hone, and P. Kim, “Hofstadter’s butterfly and the fractal quantum Hall effect in moire superlattices,” *Nature* 497 598–602 (2013).
- [4] M. Yankowitz, Q. Ma, P. Jarillo-Herrero, and B. J. Leroy, “van der Waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride,” *Nat. Rev. Phys.* 1 112–125 (2019).
- [5] T. Taniguchi, and K. Watanabe, “Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN Solvent,” *J. Cryst. Growth* 303 525–529 (2007).
- [6] K. Watanabe, and T. Taniguchi, “Far-UV photoluminescence microscope for impurity domain in hexagonal-boron-nitride single crystals by high-pressure, high-temperature synthesis,” *npj 2D Mater. Appl.* 3 40 (2019).
- [7] M. Onodera, K. Watanabe, M. Isayama, M. Arai, S. Masubuchi, R. Moriya, T. Taniguchi, and T. Machida, “Carbon-Rich Domain in Hexagonal Boron Nitride: Carrier Mobility Degradation and Anomalous Bending of the Landau Fan Diagram in Adjacent Graphene,” *Nano Lett.* 19 7282–7286 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1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 1件）

1. 著者名 Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi	4. 巻 3
2. 論文標題 Far-UV photoluminescence microscope for impurity domain in hexagonal-boron-nitride single crystals by high-pressure, high-temperature synthesis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 npj 2D Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 40-1, 40-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41699-019-0124-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 六方晶窒化ホウ素の発光特性と応用展開
3. 学会等名 電気学会パワー光源応用システム調査専門委員会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 Observation of Impurity Incorporated Domain in h-BN Single Crystals for Improvement of Crystal Quality
3. 学会等名 International Workshop TOPOLOGY（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 高温高圧法により成長した六方晶窒化ホウ素単結晶の発光像観察
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 Observation of impurity incorporated regions in hexagonal boron nitride single crystals by high-pressure, high- temperature synthesis
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 Observation of impurity incorporated domain in h-BN single crystals
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019[CSW2019] (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 六方晶窒化ホウ素 (h-BN) の光物性と応用展開
3. 学会等名 第148回結晶工学分科会研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 Deep UV photoluminescence microscopysystem for exploring luminous properties of hexagonal boron nitride crystals
3. 学会等名 3rd EU-JP Flagship Workshop on Graphene and 2D Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊賢司
2. 発表標題 Visualization of resonant second order Raman modes for n-GaN wafer bys patial mapping method
3. 学会等名 第37回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 賢司, 谷口 尚
2. 発表標題 六方晶窒化ホウ素の光物性と応用展開
3. 学会等名 グラフェンコンソーシアム第14回研究講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡邊 賢司, 谷口 尚
2. 発表標題 六方晶窒化ホウ素の発光機構解明のためのホモエピタキシャル成長
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 賢司, 谷口 尚
2. 発表標題 Raman spectroscopy study of homoepitaxially grown hexagonal boron nitride
3. 学会等名 International Workshop on UV Materials and Devices IWUMD-2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

窒化ホウ素の研究
http://www.nims.go.jp/personal/BN_research/index-j_BNR.html
Boron Nitride Research
http://www.nims.go.jp/personal/BN_research/index-e_BNR.html
物質・材料研究機構 研究者情報
http://samurai.nims.go.jp/WATANABE_Kenji_AML-j.html
物質・材料研究機構 研究者情報(英語)
http://samurai.nims.go.jp/WATANABE_Kenji_AML-e.html

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
研究協力者	谷口 尚 (TANIGUCHI Takashi)		