

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26886003

研究課題名(和文) 六方晶窒化ホウ素層状ゲート絶縁膜の電氣的絶縁破壊挙動の解明

研究課題名(英文) Dielectric Breakdown of Hexagonal Boron Nitride Film for Gate Insulator

研究代表者

服部 吉晃 (Hattori, Yoshiaki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：90736654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：層状絶縁物質であるh-BNはグラフェンFETのゲート絶縁膜や積層型電子デバイスの基板として理想的な物質として広く認識されているものの、絶縁膜としての信頼性や破壊メカニズムは未解明であるので、絶縁性に関して基礎研究を行った。本研究では、特に結晶構造に起因した破壊の異方性に着目して研究を行った。c軸に平行な方向における絶縁破壊強さをコンダクティブAFMを使って測定すると12 MV/cmであり、既存のアモルファスシリコン酸化物に匹敵することがわかった。一方、h-BNの表面に電極を作成しc軸に垂直方向の破壊強さを測定すると、3MV/cm程度であり、破壊電界に異方性があることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Hexagonal boron nitride (h-BN) is considered as ideal substrate for 2D material devices. However, the reliability of insulating properties of h-BN itself has not been clarified yet. The anisotropic dielectric breakdown of h-BN has been studied. We have found that the dielectric breakdown in c axis direction using a conductive atomic force microscope proceeded in the layer-by-layer manner. The obtained dielectric field strength was ~12 MV/cm, which is comparable to the conventional SiO₂. On the other hand, metal electrodes were fabricated on the h-BN surface to measure the dielectric field strength in a direction perpendicular to c axis. The dielectric field strength was estimated to be 3 MV/cm, which is the smaller than that in c axis direction.

研究分野：ナノ構造物理

キーワード：h-BN 絶縁破壊

1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) はホウ素と窒素が交互に共有結合した層状物質であり、高移動度グラフェントランジスタのゲート絶縁膜として期待されているものの、絶縁膜としての信頼性や破壊メカニズムは未解明である。h-BN は 2 次元物質であるが故、絶縁破壊挙動は既存の 3 次元物質とは異なる可能性があり、実験だけでなく理論的にもいまだ研究されていない。本申請では h-BN の絶縁破壊電圧を実験的に求め、層状物質の絶縁破壊挙動に対して新しいモデルを構築し、グラフェン電子デバイスの信頼性向上を目的としている。

2. 研究の目的

層状絶縁物質である h-BN はグラフェン FET のゲート絶縁膜や積層型電子デバイスの基板として理想的な物質として広く認識されている。しかし、絶縁膜としての信頼性、特に、破壊メカニズムは未解明である。SiO₂ に代表される 3 次元物質の酸化絶縁膜では、パーコレーションモデルで破壊挙動が説明される。一方、2 次元絶縁物質においては、電気的ストレスによって形成される欠陥の増殖過程や挙動が 2 次元に拘束されて、3 次元物質とは異なったメカニズムで破壊が進行する可能性がある。

高品質な h-BN は剥離法によって得られるものに現状では限られるため、本研究でもそれらを対象とするが、サンプルが小さい問題があるので、従来の SiO₂ で行われた手法は適用できない。そこで、本研究では、コンダクティブ AFM (C-AFM) によって絶縁破壊を起こし、電気的、機械的に絶縁破壊の進行過程を調べ、新しい破壊モデルを提案することを目的とした。

また、h-BN は層状の結晶構造であるので、絶縁においても強い異方性があると考えられる。結晶構造に起因した絶縁破壊の異方性は 3 次元構造をもつ結晶とは異なる、本質的な特徴であると予想されるが、未だ明確となっていない。そこで研究が進んでいない c 軸に垂直方向の電界 (E_c) を h-BN に印加して破壊試験を行い、層状物質の異方的な絶縁破壊挙動を理解することを目的とした。

3. 研究の方法

c 軸に平行に関する破壊を調べるための C-AFM を利用した実験では、機械的劈開法によって剥離した h-BN を、平坦な (RMS < 0.2 nm) 電導性基板 Pt (50 nm)/Si に転写して試料を準備した。絶縁破壊は Rh でコーティングされた電導性のカンチレバー (曲率半径

100 nm) を使用して大気圧下で調べた。コンタクトモードで h-BN の膜厚を測定した後、プローブを任意のフレークの位置に移動させ AFM の針では挟みこむことにより、I-V 測定を行った。I-V 測定は外部から導入した半導体パラメーターを使って測定することにより、詳細に電気測定を行った。図 1 に実験装置の概略図を示す。

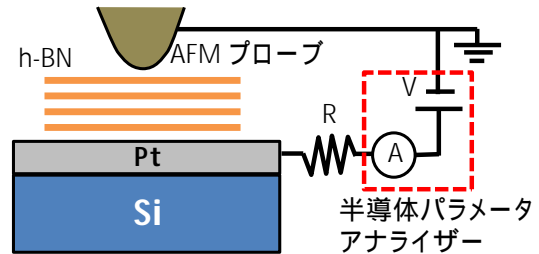


図 1 C-AFM を利用した実験装置の概略図

また、c 軸に垂直方向の破壊を調べる研究では、機械的劈開法によって剥離した厚さ 10-100 nm の h-BN を、平坦な (RMS=0.4 nm) 合成石英基板 (ES グレード) に転写した後、EB リソグラフィーによって結晶の表面上にギャップ間隔 100-1200 nm を有する一組の Cr/Au 電極を作成した。図 2 に実験装置の概略図を示す。破壊試験は、作成した電極間に 0 V から 210 V まで 1.25 V/s の上昇速度で破壊に至るまで電圧を印加して I-V 測定を行った。

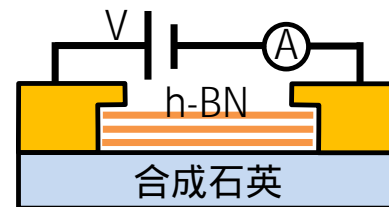


図 2 E_c 方向の絶縁破壊強さを調べるための実験装置の概略図

4. 研究成果

(4-1) c 軸並行方向の絶縁破壊

図 3 (a) に典型的な絶縁破壊後の AFM 像を示す。花びら形状に破壊した様子が観察できる。絶縁破壊時の I-V 測定においては、破壊電圧に達すると電流が急激に上昇する。図 4 に電流が上昇し始めた電圧 V_{BD} を基準とした I-V 特性を赤線で示す。比較として、熱酸化 SiO₂ の結果も図示した。h-BN の絶縁破壊にかかる時間は、約 300 ms であり、20 ms 以下の SiO₂ と比較して 10 倍以上ゆっくりと破壊が進むことが分かった。この特徴的な

過渡現象から、破壊の途中で強制的に印加電圧を止め(図 5 黒線)、その後観察した AFM 像及び断面プロファイルを図 3(b)及び(c)に示す。電流上昇途中で、すでに h-BN にくぼみが形成されているが、貫通していないことが分かった。

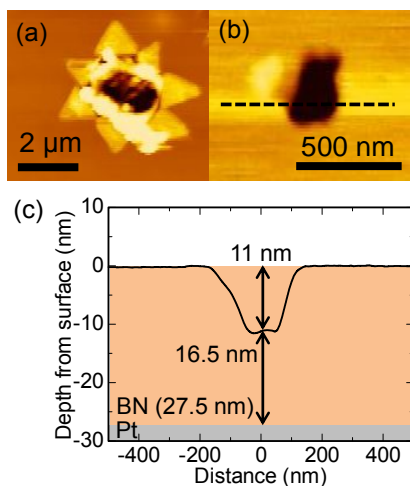


図 3 典型的な絶縁破壊後の AFM 像(a). 破壊途中で電圧を止めて観察した AFM 像(b)とその断面高さ図(c).

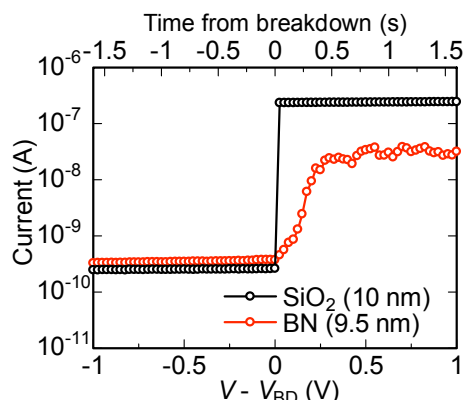


図 4 SiO₂と比較した I-V 特性

次に、くぼみの下に残された 50 層程度の h-BN の絶縁性を確認するため、I-V 特性を調べた。図 5 の赤線で示すように、絶縁破壊後に特徴的なリーク電流は見られないことから、残された層は電気的絶縁性を有していることが分かった。これらのことから、図 6 に示すような Layer-by-layer で表面から機械的・電気的な破壊が進行しているモデルが考えられる。h-BN は面内で共有結合、層間で分子間力という周期的な結合エネルギーであるため、表面から順々に破壊が進むと考えられる。

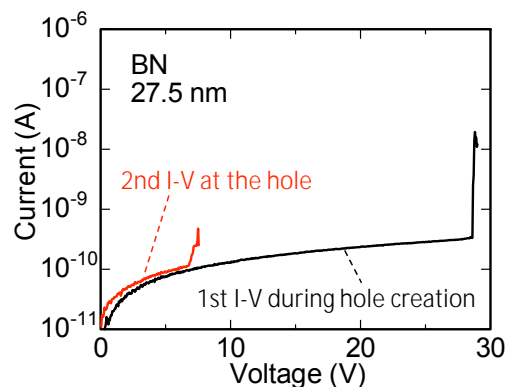


図 5 As-transferred (黒線)と図 3(c)のくぼみ

の下の層の I-V 特性

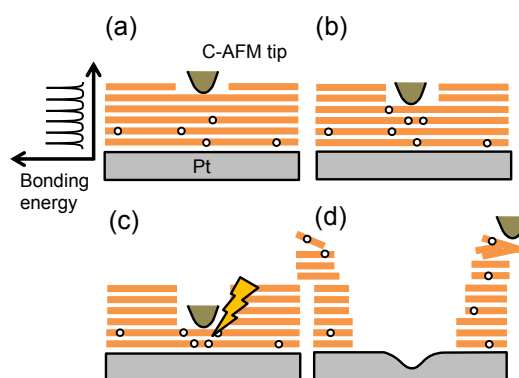


図 6 Layer-by-layer 絶縁破壊のメカニズムの概念図

(4 - 2) c 軸並行方向の絶縁破壊

E_c 方向の絶縁破壊強さを調べるための実験では C-AFM の実験とは異なり、h-BN の表面が存在するため、吸着水の影響を排除する必要がある。加湿器により湿度 68%一定時の絶縁破壊強度は~1 MV/cm であり、水の絶縁破壊強度に近い値を得た。吸着水除去のため、(i) 真空中測定、(ii) 200 真空加熱後の真空中測定、(iii) 絶縁油中(フロリナート)の 3 種類の条件で測定を行った。図 7 に示すように、いずれの結果も破壊電圧はギャップ間隔に比例し、破壊電界 ($E_{BD}=V_{BD}/gap$) は~3 MV/cm を示した。h-BN を転写せずに同様の試験を行い下地の合成石英基板の絶縁破壊強度を調べたところ~6 MV/cm を得たことから、図 7 に示す結果は h-BN 自身の破壊特性を示していると考えられる。

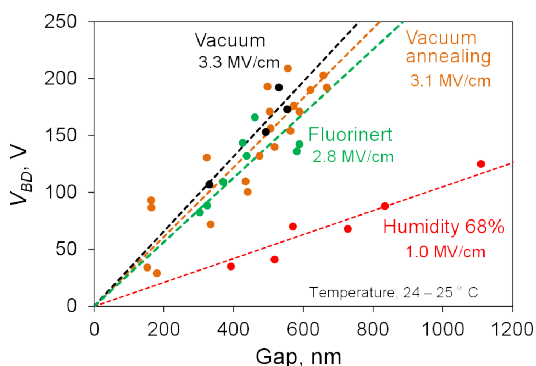


図 7 h-BN の絶縁破壊電圧

h-BN の絶縁破壊時に電流は急激に上昇し、強い発光が観測され、破壊時の過電流によって電極と h-BN の表面が大きく損傷する。図 8 に典型的な絶縁破壊後の AFM 像を示す。電極下およびギャップ間で表面から 10 nm 程度窪んでいる。電極の構成上、h-BN の表面ほど電界が強くなるため、h-BN の上部が優先的に破壊されたと考えられる。

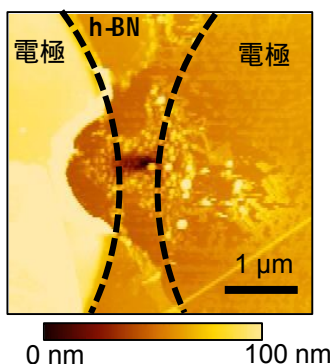


図 8 絶縁破壊後の AFM 像

$E_{BD,c} = \sim 3 \text{ MV/cm}$ の値は $E_{BD/c} = \sim 12 \text{ MV/cm}$ と比較して 4 分の 1 程度値である。グラファイトの電気伝導率は P_z 軌道の重なりによる異方性ゆえ 3 桁の違いがあるが、h-BN の絶縁破壊電界は電界の方向に依らず sp^2 結合を切る必要があるため、桁違いに大きな差が見られなかったと考えられる。図 9 に破壊電界と誘電率の関係を整理した。

一般的な 3 次元物質は破壊電界が誘電率に反比例することが知られているが、h-BN の誘電率の異方性は、他の常誘電体よりも大きく 1.5 倍程度の異方性を有するために、研究で得られた値は一般的な関係に従う結果となった。したがって、絶縁破壊の異方性は誘電率の異方性に起因していると考えられる。

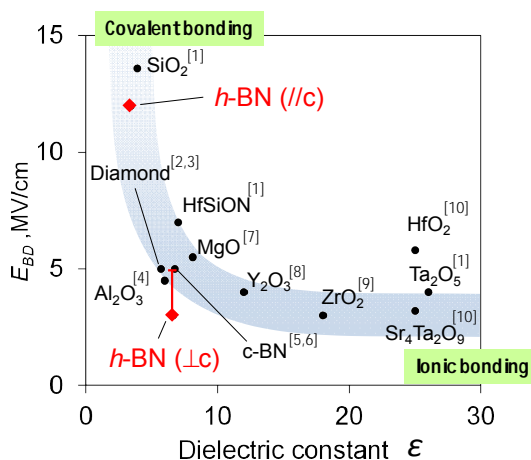


図 9 破壊電界と誘電率との関係

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Y. Hattori, K. Watanabe, T. Taniguchi, and K. Nagashio, "Layer-by-layer dielectric breakdown of hexagonal boron nitride", ACS Nano, 2015, 9, 916.

〔学会発表〕(計 8 件)

[1] 服部吉晃, 谷口尚, 渡邊賢司, 長汐晃輔, "単結晶六方晶ボロンナイトライドの絶縁破壊強度の異方性", 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会, (2016 年 3 月 19 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)).

[2] Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, and K. Nagashio, "Anisotropic Dielectric Breakdown of Hexagonal Boron Nitride Film", APS March meeting 2016, (March 14, 2016, Baltimore, USA).

[3] 服部吉晃, 谷口尚, 渡邊賢司, 長汐晃輔, "層状絶縁体 h-BN の電氣的絶縁破壊特性", 第 21 回電子デバイス界面テクノロジー研究会(2016 年 1 月 22 日, 東レ研修センター(静岡県三島市)).

[4] 服部吉晃, 谷口尚, 渡邊賢司, 長汐晃輔, "六方晶ボロンナイトライドの絶縁破壊プロセス", 第 34 回電子材料シンポジウム, (2015 年 7 月 15 日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県守山市)).

[5] Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, & K. Nagashio, "Anisotropic Dielectric Breakdown of Hexagonal Boron Nitride

Film", International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), (June 29, 2015, Nagoya University, Nagoya, Japan).

[6] 服部吉晃, 谷口尚, 渡邊賢司, 長汐晃輔, "h-BNのLayer-by-Layer絶縁破壊", 2015年第62回応用物理学会春季学術講演会, (2015年3月13日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)).

[7] Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, & K. Nagashio, "Layer-by-layer Dielectric Breakdown of Hexagonal Boron Nitride Film in Conductive AFM Measurement", APS March meeting 2015, (March 4, 2015, SanAntonio, USA).

[8] 服部吉晃, 谷口尚, 渡邊賢司, 長汐晃輔, "h-BN層状絶縁物質における電氣的絶縁破壊挙動", 2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会, (2014年9月18日, 北大(北海道札幌市)).

〔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://webpark1753.sakura.ne.jp/nagashio_lab/

6 . 研究組織

(1)研究代表者

服部 吉晃 (HATTORI Yoshiaki)
東京大学・大学院工学系研究科・研究員
研究者番号：90736654