

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286025

研究課題名(和文) 配向性六方晶窒化ホウ素薄膜成長のための基板探索

研究課題名(英文) Study of substrates for h-BN single crystal growth by chemical vapor deposition method

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) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はグラフェンなどの原子層物質を応用した電子デバイスのための基板技術を提供することを目的とし、原子層基板として剥離法で多くの成果をもたらしている六方晶窒化ホウ素単結晶の結晶成長技術を、高温高圧法から量産化に有利な化学気相成長法へと展開した。成長用基板の探索を行う過程において、基板として高温高圧法による六方晶窒化ホウ素単結晶を用いたホモエピタキシャル技術を開発し、現在得られる最高品位の高温高圧法による単結晶よりも欠陥の少ない気相成長膜を得た。この技術を応用することにより六方晶窒化ホウ素のバンド端の電子状態の解明が期待される。

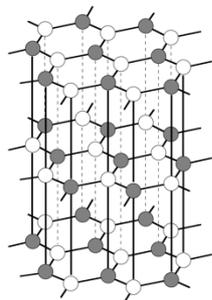
研究成果の概要(英文)：In this study, we have examined the various kind of substrates for the single crystal growth of hexagonal boron nitride (h-BN) by employing the chemical vapor deposition (CVD) method. Among various kind of substrates, h-BN substrates successfully gave high quality h-BN thin films, which showed similar or higher crystallinity than the one for the crystals grown by high temperature-high pressure (HT-HP) technique. These homoepitaxial films were examined by confocal Raman depth mapping and UV-photoluminescence microscope. The depth profiles of the width of the Raman mode showed the significant decrease and the exciton luminescence near the band edge showed a single narrower band. These results imply the decrease of defects of the epitaxial h-BN layers.

研究分野：結晶工学

キーワード：六方晶窒化ホウ素 原子層科学 結晶成長 気相成長 格子欠陥 電子デバイス

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もつ層状化合物である。グラファイトとはやや異なる積層構造を持ち、グラファイトが半金属であるのに対し、六方晶窒化ホウ素は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面はsp²結合からなる平面構造を持ち、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(図1)。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いだしてきた。



● ホウ素原子
○ 窒素原子
図 1: h-BN の結晶構造

【K. Watanabe (代表者)他, “Direct-Bandgap Properties and Evidence for Ultraviolet Lasing of Hexagonal Boron Nitride Single Crystal,” Nature Materials 3 404-409 (2004).】

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いだした。従来、グラフェンは SiO₂ 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ド(架橋)構造のグラフェンの特性に相当し、基板として理想に近いものであることがわかった。【C. R. Dean、他(代表者 K. Watanabe を著者に含む), “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” Nature Nanotechnology 5 722-726 (2010)】この成果はグラフェンと h-BN 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、新しい現象が次々と報告されている。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も観測されており【C. R. Dean、他(代表者 K. Watanabe を著者に含む)“Hofstadter’s butterfly and the fractal quantum Hall effect in moire superlattices,” Nature 497, 598 (2013).】、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ド構造(架橋構造)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、ほぼ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、六方晶窒化ホウ素は格子定数がグラファイトに近く将来的なグラフェン気相成長の基板としても好適な材料と考えられ、グラフェンの絶縁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。しかしながら、これまでの報告においては高品質のグラフェン作製的手法と同様に、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、実用を目的としたデバイス応用には、まだまだ多くの問題をクリアしなければならない。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。

また、一方において六方晶窒化ホウ素自身を光・電子機能デバイス材料に応用するためには、基本的な材料の知見として、電子構造の解明が重要である。しかし、バンド端における電子励起状態の詳細は理解されていない。例えば前述の遠紫外領域における高効率なエキシトン発光のメカニズムは第一原理による理論計算の結果では禁制遷移であり、なぜ強いエキシトン発光が起こるかよくわかっていない。格子振動との強い相互作用による対称性の低下に起因する発光特性の活性化が指摘されているが、現状で最高の結晶性の得られる高温高压法による結晶であっても積層欠陥による外因性の対称性低下の可能性が排除できないので、光物性解明のためにさらに高品質の単結晶が望まれている。

2. 研究の目的

以上の状況に鑑み、本研究では、2次元原子層材料としての将来性、および新しい機能デバイスの創製のための物性解明の二つの観点から六方晶窒化ホウ素の気相成長技術の開発をすすめた。すなわち、本研究はグラフェンなどの原子層物質を応用した電子デバイスのための基板技術を提供することを目的とする。原子層基板として剥離法で多くの成果をもたらしている六方晶窒化ホウ素単結晶を高温高压法から量産化に有利な化学気相成長法へと展開するための成長用基板の探索を行い、最適成長条件を調べ高配向性六方晶窒化ホウ素成長膜を得ることにより機能性原子層材料と六方晶窒化ホウ素基板間相互作用による諸特性のゆらぎを解決する。本研究により得られた技術はファンデアワールス力による剥離機構を利用した新しいヘテロエピタキシャル成長技術による新しいデバイスプロセス開発にも寄与する。

3. 研究の方法

これまで2次元原子層材料としての大面積化を目指した六方晶窒化ホウ素の結晶成長技術に関する多くの報告例では、多核発生を抑制することにより、核密度を減少させ隣接する成長核との界面をより広くとる方法で大面積の単結晶を実現しようとしている。最近では適当な触媒上に結晶成長を展開するなどの方法も行われている。このようなヘテロエピタキシャル法では、主に二つの問題がある。ひとつは、単結晶の領域を大きくするために基板上で核発生密度をできるだけ低く取る必要があるため成長速度は極めて抑えられており、2層目以降の成長速度が遅い。次に、多層膜が得られたとしても基板との格子不整合に由来する積層欠陥を多く含むので、物性解明には不向きである。そこで、我々は種々の基板を施行した上で、窒化ホウ素基板自体を用いる

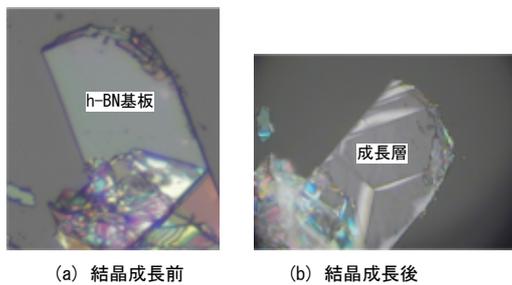


図2 エピタキシャル成長の様子

ホモエピタキシャル成長を研究することがもっとも目的に即していると判断し、高温高压法による高品位な窒化ホウ素単結晶を基板に持ちいてホモエピタキシャル成長条件の最適化を行った。基板として的高温高压法による結晶基板はホウ窒化バリウムを溶媒とする高压法 (4.5~5.5 GPa, 1500~1700 °C) にて数十時間程度の結晶成長を行なうことにより得られた。この結晶を剥離転写法によりc面サファイア基板上に置き (図2(a)) レーザアシステッド熱CVD法にて成長を行った。原料ガスは B_2H_6 およびアンモニアである。それぞれ危険なガスであるが、適正な処置を行うことにより安全に研究を進めることができた。成長圧力は10 Pa程度、原料ガスのV族とIII族比は30程度で行った。1時間程度の成長で、膜厚 $0.5\mu m$ を得た。

基板に用いている六方晶窒化ホウ素も高温高压法によって育成されたもので、現在得られる結晶ではとりわけ高品位なものと言える。その上に積層した気相成長層を評価するのは一般に難しい。我々は、成長層の評価技術として、共焦点系を用いた顕微ラマン散乱分光装置による深さ方向のマッピング法を採用した。光学的装置であるので深さ方向の分解能は $1\mu m$ 程度であるが、マッピング法を用いることにより基板との区別が可能である。ラマン散乱分光に用いた励起光源はArイオンレーザー $514.5nm$ であり、液体窒素冷却CCDを搭載した焦点距離 $640mm$ の分光器により薄膜試

料のラマン散乱スペクトルを測定した。本装置は、高温高压法に育成された基板の結晶性の評価にも用いている。

研究の基板となる高压法による結晶成長における不純物を含む成長セクタの評価にカソードルミネッセンス法を用いる予定であったが、励起に用いる電子線による基板試料の電荷蓄積による汚染が深刻であることがわかった。そこで、帯電汚染の少ない評価方法として、光励起による紫外領域における発光顕微鏡を新たに開発した。本装置では紫外対応高感度CCDカメラにより発光像のみを効率よく取得できる。励起光源として分光した重水素ランプを採用し、最短励起波長 $198nm$ から用いることができる。発光はすべて鏡光学系を用いており、色収差なしで紫外から赤外までの発光像を測定することができる。

4. 研究成果

基板温度 $900^\circ C$ では3次元成長にともなう異常粒子成長が見られたが、 $1300^\circ C$ 近辺で、良好な薄膜成長が行われることを見出した (図2(b))。サファイア基板上に成長した六方晶窒化ホウ素は多結晶であり、ラマン散乱スペクトルは、不均一な格子歪みの影響を受けて比較的、広い半値幅を示しているが、ホモエピタキシャル膜上では高温高压法単結晶のそれと同等程度の半値幅であり、一見、区別はつかない。しかし、深さ方向のマッピングデータは表面近傍で半値幅の急激な減少を見せ、エピタキシャル膜の高い結晶性をしめしている。これにより、六方晶窒化ホウ素の気相成長によるホモエピタキシャル成長に

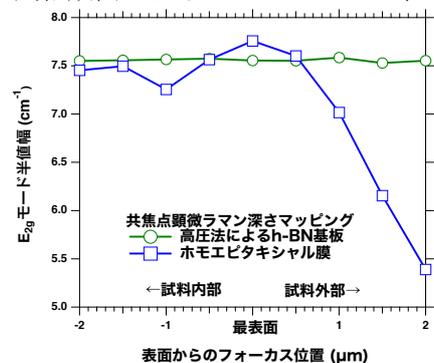


図3 顕微ラマン半値幅の深さマッピング

において積層欠陥の減少を図ることができる可能性を示した。

得られた基板のバンド端の光学特性を前述の紫外顕微鏡により評価した。筋状の転位を含まない透明なエピタキシャル成長がなされた場所においては、単峰性のエキシトン発光を示した。この発光スペクトルラインの発光半値幅は、室温でも高温高压法による結晶のものよりも狭く、また、スペクトルピーク位置の高エネルギー側へのシフトが見られた。このシフトはストークスシフトの減少とみなすことができるので、このエキシトン発光は自己束縛的であるという報告を裏付けるものと考えられ、今後の物性解明が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 8 件)

① 渡邊 賢司、"六方晶窒化ホウ素ホモエピタキシャル膜のラマン散乱マッピング"、第 30 回ダイヤモンドシンポジウム、2016 年 11 月 16 日、「東京大学駒場リサーチキャンパス (東京都・目黒区)」

② 渡邊 賢司、"Raman spectroscopy study of homoepitaxially grown hexagonal boron nitride"、第 35 回電子材料シンポジウム、2016 年 7 月 7 日、「ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県・守山市)」

③ 渡邊 賢司、"マルテンサイト変態によるウルツ鉱型窒化ホウ素の偏光ラマン散乱測定"、第 29 回ダイヤモンドシンポジウム、2015 年 11 月 17 日、「東京理科大学 (東京都葛飾区)」

④ 渡邊 賢司、"Polarized Raman Scattering of martensitic transformed wurtzite BN"、第 34 回電子材料シンポジウム、2015 年 7 月 16 日、「ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県・守山市)」

⑤ Kenji Watanabe、"Polarized Raman Scattering of martensitic transformed w-BN"、9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2015)、2015 年 5 月 26 日、「グランシップ静岡 (静岡県・静岡市)」

⑥ 渡邊 賢司、"高純度窒化ホウ素単結晶研究の現状と新しい応用展開" 日本学術振興会

将来加工技術第 136 委員会 平成 26 年度第 5 回研究会、2015 年 1 月 16 日、「弘済会館 (東京都・千代田区)」 (招待講演)

⑦ Kenji Watanabe、"Single crystal growth of Boron Nitride and new applications"、18th International Symposium on Boron Borides and Related Materials、2014 年 9 月 2 日、「Hawaii Prince Hotel Waikiki (Honolulu, U.S.A)」 (招待講演)

⑧ 渡邊 賢司、"Raman image of cleaved crystal in hexagonal boron nitride grown by temperature gradient method"、第 33 回電子材料シンポジウム、2014 年 7 月 10 日、「ラフォーレ修善寺 (静岡県・伊豆市)」

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等
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

http://samurai.nims.go.jp/WATANABE_Kenji_AML-e.html

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

谷口 尚 (TANIGUCHI, Takashi)

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・超高压グループ・グループリーダー

研究者番号：80354413