

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600088

研究課題名(和文) RF-MBE法によるグラフェン上へのエピタキシャルBN成長

研究課題名(英文) Growth of BN on graphene by RF-MBE

研究代表者

牧本 俊樹 (Makimoto, Toshiki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50374070

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：MBE法を用いてグラフェン上にAlNを成長した。そして、成長温度を低下させることにより、AlN表面の平坦性が向上し、グラフェン表面由来のステップを観測することができた。また、低温でAlNを成長させることによって、電子の移動度の低下とシート電子濃度の上昇をある程度抑制できた。次に、800℃においてグラフェン表面に窒素プラズマを照射した。そして、高温で窒素プラズマをグラフェンに照射することによって、グラフェンがダメージを受け、グラフェンの構造が破壊されていることを明らかにした。さらに、グラフェン上にBNを低温で成長した。そして、電子の移動度の低下とシート電子濃度の上昇をある程度抑制できた。

研究成果の概要(英文)： We focused on the wide-bandgap nitride semiconductors as an insulating thin layer for epitaxial graphene on SiC to fabricate graphene electronic devices. First, a thin AlN layer was grown on the graphene by RF-MBE. It was found that the AlN surface became smooth at lower growth temperatures and that the atomic steps formed on the graphene surface was observed. It was also found that the lower temperature suppressed a decrease in electron mobility and an increase in electron concentration to some extent. Next, the N₂-plasma was irradiated to the graphene surface at 800℃. It was found that the N₂-plasma broke the graphene structure at high temperatures. Then, BN was also grown on the graphene at a lower temperature. It suppressed the decrease in electron mobility and increase in electron concentration to some extent.

研究分野：結晶工学

キーワード：グラフェン 窒化物半導体 AlN BN

1. 研究開始当初の背景

我々の研究グループでは、有機金属気相成長法(MOVPE)法を用いて、サファイア基板上に高品質の AlN 層[1]や BN 層[2],[3]をエピタキシャル成長することに成功している。特に、BN 層がグラファイト型結晶構造を持つ層状物質であることに着目して、窒化物半導体エピタキシャル層をサファイア基板から剥離する方法を開発した。この方法を使うことにより、タンデム型太陽電池、発光ダイオード(LED)やトランジスタの高出力化・高機能化を初めとして、窒化物半導体デバイスの応用先が大きく拡大することが期待されている。

グラフェンは、高い移動度を持ち、理想的な 2 次元系を構成するので、ポスト Si デバイス用の材料の候補の一つである。そこで、我々の研究グループでは、低速電子線回折(LEED)で SiC 表面を観察しながら、高温で Si 原子を選択的に蒸発させることにより、SiC 基板の上に大面積で高品質のグラフェンを成長させることに成功した[4]。このグラフェンを使ったデバイスを作製するためには、グラフェン上に高品質の絶縁膜を作製する必要がある。本研究では、この絶縁膜の候補として、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物半導体薄膜に注目し、AlN 層と BN 層をグラフェン上にエピタキシャル成長することに挑戦することにした。特に、BN 層はバンドギャップエネルギーが大きく、グラフェンと同様な層状物質であり、グラフェンと BN の格子定数差が小さい(1.6%)ことから、グラフェン/BN 構造が注目を集めつつある。現在のところ、層状物質である BN 結晶から BN 薄膜を剥がし、この BN 薄膜をグラフェン上に貼り付ける転写プロセスによって、グラフェン/BN 構造が作製されている。[5]この転写プロセスでは、BN 薄膜を一時的に転写した基板から探だし、さらにその BN 膜を透明膜に転写して、位置合わせをさせた上でグラフェン層に重ね合わせている。このため、効率が悪く、大面積化も難しいという問題がある。このようなことから、グラフェンを用いてポスト Si デバイスを作製する意味でも、グラフェン上にバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体薄膜をエピタキシャル成長する方法が強く望まれていた。

現在のところ、高品質の BN エピタキシャル成長層は MOVPE 法でしか得られていない。この MOVPE 法では、キャリアガスとして水素ガスを使用し、BN の原料ガスであるアンモニアが分解した際に水素が放出される。我々が成長した高品質の BN 層は化学的に安定なサファイア基板に成長されており、BN 層の成長中に使用する水素ガスはサファイア基板に対して悪影響を及ぼさない。次に、我々は MOVPE 法を使ってグラフェン上へ BN 層を成長した。しかしながら、BN 層の MOVPE 成長中に使用する水素ガスがグラフェンと SiC 基板の界面に入り込むことにより、グラフェン層が

劣化し、キャリアの移動度を大幅に低下させることが明らかにしている。

2. 研究の目的

ポスト Si デバイスの作製を念頭におき、SiC 基板の上にエピタキシャル成長した大面積のグラフェン上に、高品質の窒化物半導体エピタキシャル層を成長することを本研究の目的とする。そして、理想的な界面を持つグラフェン/窒化物半導体構造の基本物性を明らかにすることも目指す。

3. 研究の方法

まず、大面積で高品質のグラフェンを得るために、SiC 基板を高温で加熱して、Si 原子を選択的に昇華させることによって、SiC 上にグラフェンをエピタキシャル成長した。この際、LEEM での観察により、1 から 2 原子層のグラフェンを作製した。

次に、グラフェン上に高品質の窒化物半導体層を成長するエピタキシャル成長法は、水素ガスが関与しない必要があるため、その有力な候補は分子線エピタキシャル成長(MBE)法となる。現在のところ、MBE 法で窒化物半導体層を成長する方法として、2 つの方法がある。一つは、V 族源としてアンモニアを用いる方法であるが、この方法を用いる場合には、アンモニアが分解した際に水素ガスが発生するので、今回の研究には適していないと考えられる。そこで、V 族源として RF プラズマを用いて活性化した窒素ガスを利用して窒化物半導体を成長する RF-MBE 法を用いた。この装置で窒化物半導体層を成長する際には、III 族源として金属元素、および、V 族源として RF プラズマを用いて活性化した窒素ガスを使用するので、グラフェンを劣化させる水素ガスを使用せずに窒化物半導体層の成長を行うことができる。

4. 研究成果

(1) 2015 年度は以下の研究成果を得た。

固体 B ソースと RF プラズマを用いて活性化した窒素ガスを用いた RF-MBE 法によって成長した B を含む窒化物半導体薄膜に関する報告はほとんど例が無い。このため、BGaN 層、BAIN 層、BN 層の 3 種類の窒化物半導体薄膜を c 面サファイア基板に成長して、これらの層の評価を行った。

まず初めに、成長温度を 600、700、800 に変化させて 0.5 μm の BGaN 層の成長を行った。反射高速電子回折(RHEED)像は、基板温度 800 ではストリークパターン、700 で回折パターンが少しぼやけ、600 ではぼやけたハローパターンとなった。X 線回折(XRD)測定を行ったところ、BGaN 層中の B 組成が低いことが明らかとなった。また、ホール測定を行った結果、基板温度 800 で成長した BGaN は n 型であり、高いキャリア密度($3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)を示した。これに対して、700 以下で成長した BGaN 層は高抵抗であっ

た。

次に、成長温度を 600、700、800 に変化させて 0.5 μm の BA1N 層の成長を行った。AlN 層の RHEED 像はスポットパターンであるのに対して、BA1N 層の RHEED 像はぼやけたハローパターンとなった。XRD 測定から、BA1N 層中の B 組成が低いことが明らかとなった。また、すべての BA1N 層は高抵抗を示した。

XRD 測定によってエピタキシャル成長層に含まれる B 濃度を判定することができなかつたので、サファイア基板上に 700 において 3 時間の BN 成長を行い、AlK 線を用いた X 線光電子分光 (XPS) によって BN 層の評価を行った。確認できた XPS ピークは、C 元素、O 元素、N 元素、B 元素、Al 元素に由来するピークであった。これらの元素について、試料表面付近に存在する元素の物質質量比を推定したところ、表面付近の B 元素の量は約 50% に及ぶことが分かった。B 元素の割合と O 元素、N 元素の割合から、 B_2O_3 や BN として存在しうる以上の B 元素が存在し、他の元素と結合せず、B 原子として表面に付着している可能性を示唆している。

(2) 2016 年度は以下の研究成果を得た。

まず、半絶縁性 4H-SiC(0001) を真空中で加熱し、Si 原子を選択的に昇華させることにより、SiC 基板表面にグラフェンをエピタキシャル成長した。そして、これらの SiC 上のグラフェンに対して、ラマン分光およびホール効果測定による評価を行うことにより、1 から 2 原子層のグラフェンが形成されていることを確認した。

次に、このグラフェン上にバンドギャップエネルギーの大きな AlN 層を RF-MBE 法で成長した。そして、グラフェン上に成長した厚さ 5 nm の AlN の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) と反射高速電子回折 (RHEED) によって評価した。この結果、グラフェン上に AlN 層を成長

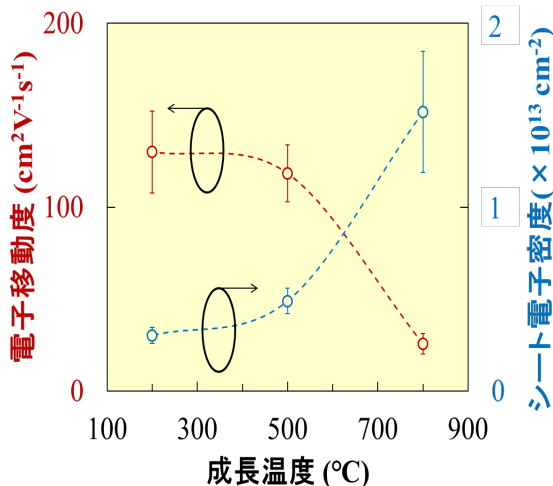


図 1: 電子移動度とシート電子密度の AlN 成長温度特性

する際の温度を低下させることにより、AlN 層表面の平坦性が向上することを明らかにした。AFM による評価では、500 以下で成長を行うことにより、グラフェン表面由来のステップも観測することができた。また、RHEED による評価では、AlN(0-110)のパターンが確認できた。

また、上記の SiC/グラフェン/AlN 構造に対して、室温におけるホール効果測定を行った結果を図 1 に示す。図 1 に示したように、低温で AlN 層を成長させることによって、電子の移動度の低下とシート電子濃度の上昇をある程度抑制できることを明らかにした。

さらに、現在の BN 層の成長速度が遅いので、高温セルにより B 原子を多く蒸発させる必要がある。そこで、B 用セルの温度を限界まで高くして、RF-MBE 法を用いて AlN 表面上へ BN を成長した。そして、100 ほど低い従来の B 用セル温度で BN 成長をした場合に比べて、AlN 層に対する RHEED 像が早くぼやけることを確認し、B 用セルの温度を高くすることにより、BN 層の成長速度が高くなったことに対応している。

(3) 2017 年度は以下の研究成果を得た。

まず、ラマン分光スペクトルにおいて、炭素の sp^2 結合に起因する G' バンド (2700cm^{-1}) のピーク強度を用いて、5 nm の AlN 層を成長したグラフェンの評価を行った。成長前のグラフェンは、はっきりとした G' バンドを観測することができた。これに対して、200 で AlN 層を成長すると、G' バンドを観測することはできるが、そのピーク強度が小さくなる。さらに高温で AlN 層を成長すると、G' バンドの強度が徐々に減少した。そして、800 で AlN 層を成長したグラフェンでは G' バンドが消失した。以上のことから、AlN 層の成長温度を高くすることにより、グラフェンへのダメージが増加することを明らかにした。

次に、窒素プラズマによるグラフェンへのダメージを評価するために、グラフェンに 800 で窒素プラズマを照射した。このグラ

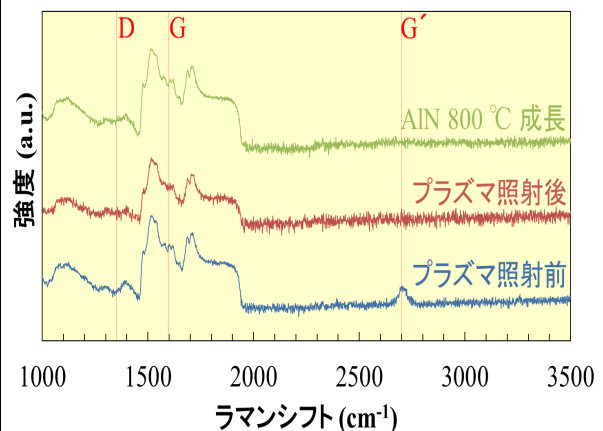


図 2: 窒素プラズマによるダメージの評価

フェンに対して、ホール効果測定とラマン分光スペクトルを用いて評価した。ホール効果測定を行ったところ、800 で窒素プラズマをグラフェン表面に照射することにより、グラフェンの移動度は大きく減少した。一方で、図2に示すように、窒素プラズマを照射したグラフェンに対しては、G'バンドが消失していた。これらのことから、高温で窒素プラズマをグラフェンに照射することによって、グラフェンがダメージを受け、グラフェンの構造が破壊されていることを明らかにした。

以上のように、グラフェン上に窒化物半導体をMBE法で成長する際には、窒素プラズマのダメージを減少させることが必要であるので、低温での成長が必要になることを明らかにした。

最後に、グラフェン上にBN層を200において成長した。この構造に対して、ホール測定を行ったところ、図1で示した200で成長したAIN層と同様な結果が得られた。つまり、800の高温で成長したAIN層に比べて、電子の移動度の低下とシート電子濃度の上昇をある程度抑制できることを明らかにした。しかしながら、AIN層およびBN層を成長した後のグラフェンの電子の移動度は、成長前に比べて大きく減少している。今後は、これらの窒化物半導体薄膜の成長条件のさらなる最適化が望まれる。

<引用文献>

- [1] Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto, "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres", nature 441, 325 (2006).
- [2] Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka, and T. Makimoto, "Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices", Nature, vol. 484, pp. 223-227 (2012).
- [3] T. Makimoto, K. Kumakura, Y. Kobayashi, T. Akasaka, and H. Yamamoto, "A Vertical InGaN/GaN Light-Emitting Diode Fabricated on a Flexible Substrate by a Mechanical Transfer Method Using BN", Appl. Phys. Express, vol. 5, no.7, 072102 (2012).
- [4] H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno, and H. Kageshima, "Growth and electronic transport properties of epitaxial graphene on SiC(0001)", J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 154008 (2012).
- [5] J. Park, H. Kang, D. Chung, J. Kim, J. Kim, Y. Yun, Y. H. Lee, D. Suh, "Dual-gated BN-sandwiched multilayer graphene field-effect transistor fabricated by stamping transfer method and self-aligned contact", Current Appl. Phys. 15, 1184 (2015).

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1件)

山崎隆弘、畑泰希、山根悠介、関根佳明、前田文彦、日比野浩樹、藤田実樹、牧本俊樹、『RF-MBE法によるエピタキシャルグラフェン上へのAIN成長』、第76回秋季応用物理学会講演会、14p-PB12-15、名古屋国際会議場(2015年9月14日)。

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

牧本 俊樹(MAKIMOTO, Toshiki)
早稲田大学・理工学術院・電気・情報生命工学科・教授
研究者番号: 50374070

(2)研究分担者

堀越 佳治(HORIKOSHI, Yoshiji)
早稲田大学・理工学術院・名誉教授
研究者番号: 60287985

藤田 実樹(FUJITA, Miki)
一関工業高等専門学校・電気情報工学・准教授
研究者番号: 60386729

日比野 浩樹(HIBINO, Hiroki)
日本電信電話株式会社N T T物性科学基礎研究所・物質科学研究部・部長
研究者番号: 60393740

前田 文彦(MAEDA, Fumihiko)
日本電信電話株式会社N T T物性科学基礎研究所・物質科学研究部・主幹研究員
研究者番号: 70393741

関根 佳明(SEKINE, Yoshiaki)
日本電信電話株式会社N T T物性科学基礎研究所・物質科学研究部・研究主任
研究者番号: 70393783