

サファイア基板上へ成長した六方晶窒化ホウ素薄膜 の高品質

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 静岡大学 公開日: 2018-06-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 梅原, 直己 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00025232

静岡大学博士論文

サファイア基板上へ成長した
六方晶窒化ホウ素薄膜の高品質

梅原 直己

大学院自然科学系教育部
ナノビジョン工学専攻

2017年12月

博士論文目次

第1章 序章	-----	3
1.1 本研究の背景	-----	3
1.2 h-BNの結晶構造および特性	-----	4
1.2.1 窒化ホウ素の概略	-----	4
1.2.2 h-BNの結晶構造	-----	5
1.2.3 h-BNの基礎物性	-----	9
1.3 電子材料として期待される応用分野	-----	12
1.4 h-BNの結晶成長に関する研究動向	-----	17
1.5 本研究の目的と方針	-----	22
1.6 本論文の構成	-----	24
第2章 試料作製装置および評価方法	-----	25
2.1 試料作製に用いたCVD装置概略	-----	25
2.2 サファイア基板の前処理と設置方法	-----	29
2.3 成長プロセス	-----	30
2.4 評価方法	-----	31
2.4.1 X線回折(X-ray diffraction)測定	-----	31
2.4.2 カソードルミネッセンス測定	-----	32
2.4.3 走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)	-----	34
2.4.4 触針式段差形状測定	-----	34
2.4.5 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)	-----	34
2.4.6 集束イオンビーム装置(Focused Ion Beam: FIB)	-----	34
第3章 各種成長条件が膜質に与える影響	-----	35
3.1 大気圧成長と減圧成長の比較	-----	35
3.1.1 大気圧成長での成長温度依存性	-----	35
3.1.2 減圧(20 kPa)での成長温度依存性	-----	41
3.2 発光特性改善に向けた成長条件探索	-----	49
3.2.1 減圧成長における原料ガス供給量依存性	-----	49
3.2.2 成長圧力が発光特性に与える影響	-----	58

第 4 章	詳細な膜質評価	62
4.1	評価に使用した試料の作製条件	62
4.2	結晶性評価	63
4.2.1	XRD 測定による結晶性評価	63
4.2.2	AFM および SEM による形状・膜構造評価	66
4.3	発光特性評価	69
4.3.1	室温での CL 特性評価	69
4.3.2	低温での CL 特性評価	70
4.4	膜構造と発光特性の関連性	72
4.4.1	ミクロスコピックな CL 測定	72
4.4.2	膜構造と発光特性に関する考察	74
第 5 章	膜形成過程の解明および膜質改善の試み	76
5.1	薄膜形成過程の解明	76
5.1.1	h-BN 薄膜形成の成長時間依存性	76
5.1.2	膜形成過程の NH ₃ 供給量依存性	84
5.1.3	成長前基板窒化処理が薄膜成長に与える影響	90
5.1.4	膜形成過程のモデル化	98
5.2	CVD 装置の改良および気相反応の影響	100
5.2.1	加熱機構の検討	100
5.2.2	加熱機構の改良	100
5.2.3	加熱機構改良後の成長プロセス	102
5.2.4	試料作製と装置改良の効果	103
第 6 章	総括	106
6.1	本研究のまとめ	106
6.2	今後の展望	109
	謝辞	110
	参考文献	111
	本研究に関する論文等	115

第 1 章 序章

1.1 本研究の背景

近年、日常生活のあらゆる場面で、使用される機器の情報化や省エネルギー化が急速に進んでいる。情報化という面では、スマートフォンや PC などの家電製品などにとどまらず、最近では、あらゆるものをインターネットでつなぐ **Internet of Things (IoT)**、それに伴うビッグデータなどの処理を行う **AI**、自動車運転の自動化など、新たな領域へと急激に発展し社会を大きく変えようとしている。また、機器の省エネルギー化という点においては、2014 年にノーベル賞を受賞した青色 **LED** をベースとした白色 **LED** が急速に普及し、液晶ディスプレイにおけるバックライトや自動車用ランプ、照明など、日常生活のあらゆる場面で欠くことのできない存在となった。

このような機器の高性能化は、そのハードウェア面において、機器を構成する半導体デバイスの発展によって支えられている。代表的な半導体である **Si** は、その特性や資源が豊富で安価、技術体系が確立されているなどの利点から、集積回路やセンサなどに幅広く普及している。その一方で、ムーアの法則に則った高密度集積による高性能化の限界や動作環境からくる性能限界が指摘されるなど、半導体デバイスおよびその関連技術の研究開発は新たな段階に移りつつある。また、省エネルギー化の代名詞といえる **LED** は 1960 年代に赤色、黄緑色、1970 年代に黄色が開発され、そして 1990 年代に **GaN** に代表される窒化物半導体を用いた青色 **LED** が実用化されたことで、可視光域がほぼすべてカバーされ爆発的に普及が進んだ。可視光域の発光素子の実用化後は、より短波長の深紫外域(波長 200 ~ 300 nm)の発光素子の開発が進められているが、**p** 型伝導性制御や結晶欠陥などの問題により妨げられている発光効率の向上が課題となっている^{1,2)}。

以上に述べたように、機器の情報化および省エネルギー化が急速に進む中で、より高性能かつ多機能な半導体デバイスが求められているが、その特性や性能は材料特性やデバイス構造からくる限界に達しつつあり、従来のスキームに則った性能向上が難しくなりつつある。そのため既存のデバイスに代わる、または、その性能を引き上げる、デバイスの創出や新規材料の開発が急務となっている。

このようなデバイスの高性能化に向けた新規材料として、窒素化合物の一種である六方晶窒化ホウ素(hexagonal-boron nitride: **h-BN**)が世界的に注目されている。**h-BN** はグラファイトに類似した層状の結晶構造を有し、グラファイトのもつ導電性と真逆の絶縁性を有することから「白いグラファイト」とも呼ばれる。主な応用例として、**Si** を凌駕する電導特性を有するグラフェンなど、同様の結晶構造をもつ「2次元層状材料」群から構成される **Van der Waals heterostructures** を利用した次世代デバイスにおける基板や絶縁層としての使用が期待されている。また、固有の発光特性として、励起子に由来する高効率な深紫外発光が、室温で波長 215 nm に報告されており、かつ **p** 型化が容易という報告があることから、

既存の窒化物半導体と組み合わせた深紫外発光素子としての応用などが期待されている。

一方で、デバイスの設計やその作製という観点からみると、物質本来の特性が明らかにされてから日が浅い。電子材料としての優れた特性が見いだされたのは、2004年の高純度バルク結晶作製以後である。しかし、このように作製されたバルク結晶は、サイズ等の制限から実用的なデバイス応用に向かないことから、薄膜成長技術の研究開発が進められている。これまでに、h-BN 薄膜については金属、Si やサファイアなどの基板上への成長が報告されている。しかしながら、報告されている薄膜は、特に発光特性に関して、不純物や欠陥の影響により室温での固有の深紫外発光を示さないなど、電子材料として十分な特性を有しているとは言えず、電子デバイス応用が可能な h-BN の薄膜作製技術の確立が急務となっている。

本研究では、将来的な電子デバイスの実用化・量産に向けて、この応用に適した、より不純物や欠陥が少ない高品質な薄膜成長技術の確立を目標に、塩化物原料を用いる CVD 法による h-BN 薄膜成長を行い、さらにその高品質化に取り組んだ。

1.2 h-BN の結晶構造および特性

本節では、窒化ホウ素に関する概略を述べた後、本研究で扱う h-BN に関してその結晶構造および基本的な特性に関して述べる。

1.2.1 窒化ホウ素の概略

窒化ホウ素は窒素とホウ素からなる III-V 族化合物の一種で、様々な結晶構造をもつことが知られている。その合成が初めて示されたのは 1842 年の W. H. Balmain の論文³⁾までさかのぼり、その後も様々な報告がなされている。比較的広く知られている構造として、グラファイト類似構造の六方晶窒化ホウ素(h-BN)および立方晶系閃亜鉛鉱型構造の立方晶窒化ホウ素(cubic boron nitride: c-BN)があり、その他に六方晶系ウルツ鉱型構造(wurtite boron nitride: w-BN)や三方晶系菱面体構造(rhombohedral boron nitride: r-BN)、乱層型構造(turbostratic boron nitride: t-BN)などが存在している。h-BN は低温低圧で安定な相、c-BN は高温高圧で安定な相⁴⁾で、これは、炭素における黒鉛(低温低圧で安定)とダイヤモンド(高温高圧で安定)の関係性によく似ている。一般的な用途で比較すると、ダイヤモンドに次ぐ硬度かつ難燃性を有する c-BN は、焼結体が主に鉄系材料向けの切削具や工具などが工業分野において利用され、高温でも安定で人体に無害な h-BN は、高温構造材や乾式潤滑剤、身近な例では化粧品などの日常で使用される製品も含め幅広い分野において利用されてきた。一方で、h-BN・c-BN ともに高品質な結晶の作製が難しく、特に h-BN に関しては高純度結晶作製の報告が 2004 年と、電子材料として認知されるようになったのは比較的最近のことである⁵⁾。

1.2.2 h-BN の結晶構造

図 1.1 に h-BN の結晶構造を、図 1.2 に比較としてグラファイトの結晶構造を示す。図 1.1 に示すように、h-BN はグラファイトに類似した層状の結晶構造を有する。個々の原子層は、ハニカム構造の各六角形の頂点を窒素原子とホウ素原子が交互に占有する構造をもち、平面方向へこの構造が連続することで層を形成している。窒素原子とホウ素原子は共有結合(sp² 混成)によって結ばれ、残る 2 つの価電子が電気陰性度の高い窒素に束縛されることから、金属中の自由電子のような役割を果たすものがなく、単層でも電氣的に絶縁である。窒素およびホウ素原子の原子間距離(最近接原子間距離)は 0.145 nm であり、0.142 nm のグラファイトとほぼ同じ値をもつ。縦方向の層間にはファンデルワールス力のみが働いているため簡単に劈開することが可能である。縦方向の原子の位置関係で見ると、窒素とホウ素が交互に同一線上に並んでおり、積層の周期でみると ABAB(原子の位置がずれた層を B とする)となる。層間距離は 0.334 nm とこちらもグラファイト(0.335 nm)とほぼ同様の値である。また、h-BN と関連した結晶構造として、積層周期が 3 層で一周期(ABCABC)の結晶構造をもつ r-BN や、積層構造の乱れた t-BN が存在している。t-BN については次ページ以降で簡単に解説する。

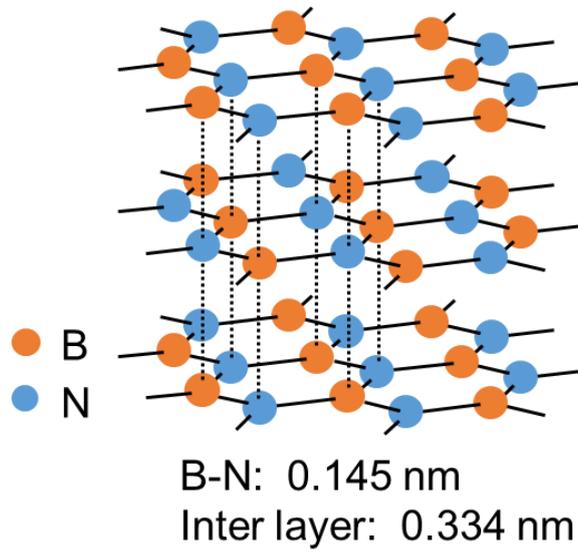


図 1.1 h-BN の結晶構造

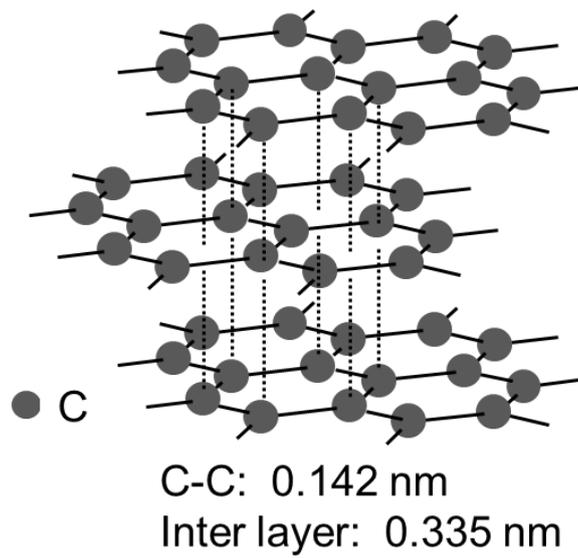


図 1.2 グラファイトの結晶構造

図 1.3 に先行研究で Kobayashi らによって報告された、6H-SiC 基板の上に FME(flow-rate modulation epitaxy)で作製された t-BN を透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope: TEM)で評価した断面像を、図 1.4 に FME(上段)および MOVPE(metalorganic vapor phase epitaxy: 下段)により作製された試料の X 線回折測定(x-ray diffraction: XRD)による評価結果を示す。断面からその構造を見ると t-BN は部分的には原子シートが積層したような構造を有するが、広い範囲でみると原子シートが積層した塊が無秩序に集合したような、非常に不規則な構造をもつ。XRD 測定の結果と合わせて h-BN(002)の低角側、25 ~ 26 °付近のブロードなパターンが t-BN からの回折であることが報告されており、評価を行う際には考慮する必要がある⁶⁾。

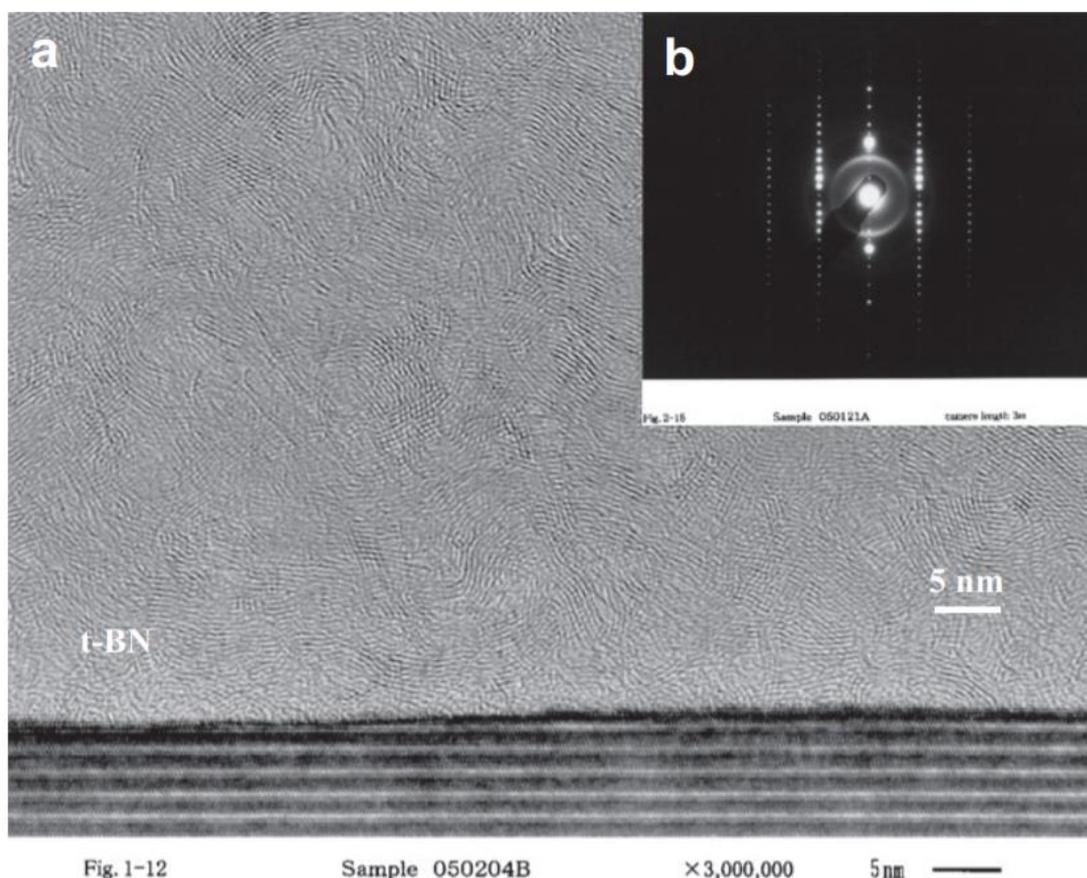


図 1.3 6H-SiC 基板の上に FME で作製された t-BN の断面 TEM 像⁶⁾

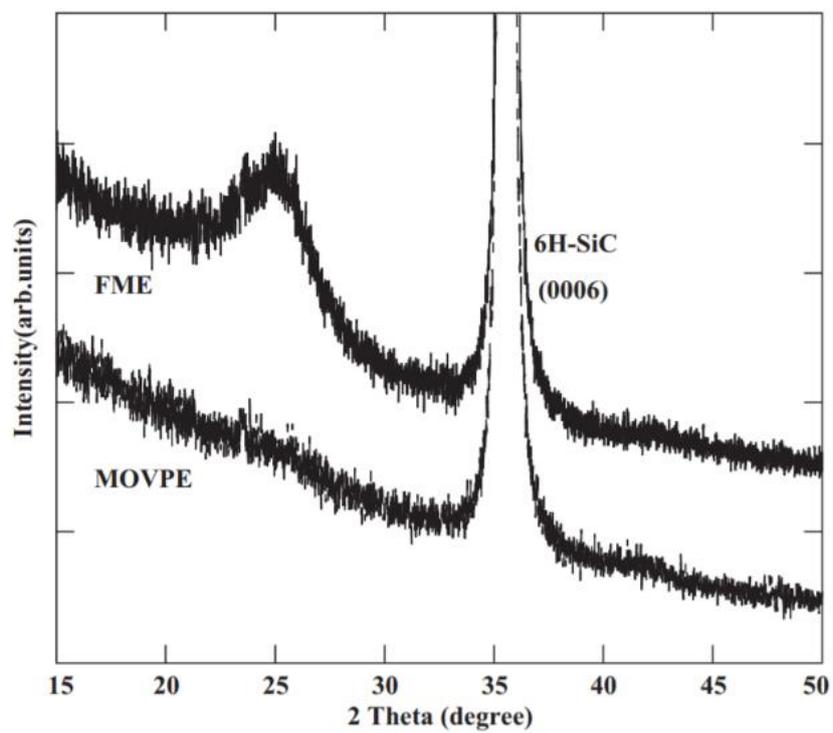


図 1.4 6H-SiC 基板上 t-BN の XRD パターン(上:FME, 下:MOVPE)⁶⁾

1.2.3 h-BN の基礎物性

表 1 に基本的な h-BN の物性パラメータをまとめて示す^{7~14)}。本項では、h-BN のもつ各特性に関して、従来から使用されてきた代表的な応用と併せて述べる。

● 熱的・化学的な特性

h-BN は水に不溶、酸・アルカリに侵されない、不活性雰囲気下であれば 2000 °C 以上の高温でも安定な優れた熱的・化学的安定性を有する。また、優れた熱伝導特性を示すことでも知られており、異方性があるものの a 軸方向で 400 W/mK と銀に匹敵する、ダイヤモンドを除くと絶縁材料中トップクラスの熱伝導率をもつ⁷⁾。さらに人体に対しても無害であることも長所である。このような特性から、従来から主に工業分野において様々な用途に応用されている。代表的な例では、成型体が研究用の反応炉などの高温構造材や坩堝、放熱用のヒートシンク、微粉末が乾式潤滑材、化粧品などに利用されている^{15, 16)}。

● 電氣的な特性

高い抵抗率をもち絶縁性を示す。デバイスへの応用を考慮するうえで重要となる誘電率および絶縁破壊強度に関しては、表 1 に示すような異方性を示すことが計算およびバルク結晶を用いた実験から報告されている^{13, 14)}。また、図 1.5 にこれらの値とともに一般的な絶縁材料の絶縁破壊電圧(E_{BD})と誘電率の関係を示す¹⁴⁾。a 軸方向に電界をかけた場合の絶縁破壊電界は ~ 3 MV/cm とイオン結合をもつ高誘電率材料と同等の値を示す。一方で、a 軸に対して垂直に電界をかけた場合の絶縁破壊電圧は ~ 12 MV/cm と非常に大きな値をもち、SiO₂に匹敵する特性を有する。現状このような特性はバルク結晶からのみ観測されており、CVD 成長した薄膜では 2 \sim 5 MV/cm と、バルク結晶と比較してその特性は十分ではない^{17~19)}。絶縁破壊のメカニズムに関しては、バルク結晶を用いた先行研究から、h-BN 中の炭素ないし酸素不純物や積層欠陥、粒界、熱膨張係数の違いから導入されたひずみによるしわ等を起点とした¹⁷⁾、層毎に順次に進行する絶縁破壊モデルが提案されている^{17, 20)}。

● 光学的な特性

h-BN は約 6 eV の大きなバンドギャップをもち¹²⁾、可視光領域での吸収がないため本質的に無色透明であり、粉末は白色を呈する。バンド構造に関しては、長らく計算から間接遷移型^{8, 21~24)}、実験的に直接遷移型^{5, 25, 26)}の両方の報告がなされ議論されてきたが、2016 年に示されたバルク結晶の分析結果から、間接遷移型であるとの結論に決着しつつある¹²⁾。図 1.6 に、計算から求めた h-BN のバンド構造を示す²³⁾。図中の黒線と紫色のプロットは 2 種類の異なる計算方法で算出された結果を示しており、紫色のプロットがより実験値に近い値を示している。価電子帯の頂が K 点付近に、伝導帯の底が M 点に存在しており、実際

のバンド間遷移は図中の赤線のような遷移過程を経ると考えられる。また、h-BN 固有の発光特性として、バルク結晶の実験から電子線励起により波長 215 nm の深紫外領域に強い発光を示すこと、電子線励起によるレーザー発振が報告されている⁵⁾。そのほかの h-BN に特徴的な発光として、300 ~ 400 nm 帯の発光が報告されている。この発光帯に関しては、複数の発光が報告されているが、一般的に不純物発光としてひとくくりにされることが多く、またその起源に関して定量的な分析を行った報告はほとんどないが、バルク結晶の元素分析から、少なくとも 320 nm 付近に特徴的なシャープなピークをもつ発光が、h-BN 中の窒素サイトを占有した、炭素ないし酸素が形成する準位を介した発光であると報告されている²⁷⁾。

表 1 h-BN の基礎的な物性パラメータ

h-BN の物性パラメータ一覧	
結晶構造	Hexagonal ($P6_3/mmc$)
格子定数 (nm)	a = 0.250 c = 0.666 ⁷⁾
密度 (g/cm ³)	2.27 ⁸⁾
モース硬度	1.5
融点 (K)	2600 ⁹⁾
熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /K)	-2.9 (<i>//c</i>) 40.5 ($\perp c$) ¹⁰⁾
熱伝導率 (W/mK)	1 ~ 3 (<i>//c</i>) 400 ($\perp c$) ¹¹⁾
バンドギャップ (eV)	5.955 ¹²⁾
誘電率	3.38 (<i>//c</i>) 6.61 ($\perp c$) ¹³⁾
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	12 (<i>//c</i>) 3 ($\perp c$) ¹⁴⁾

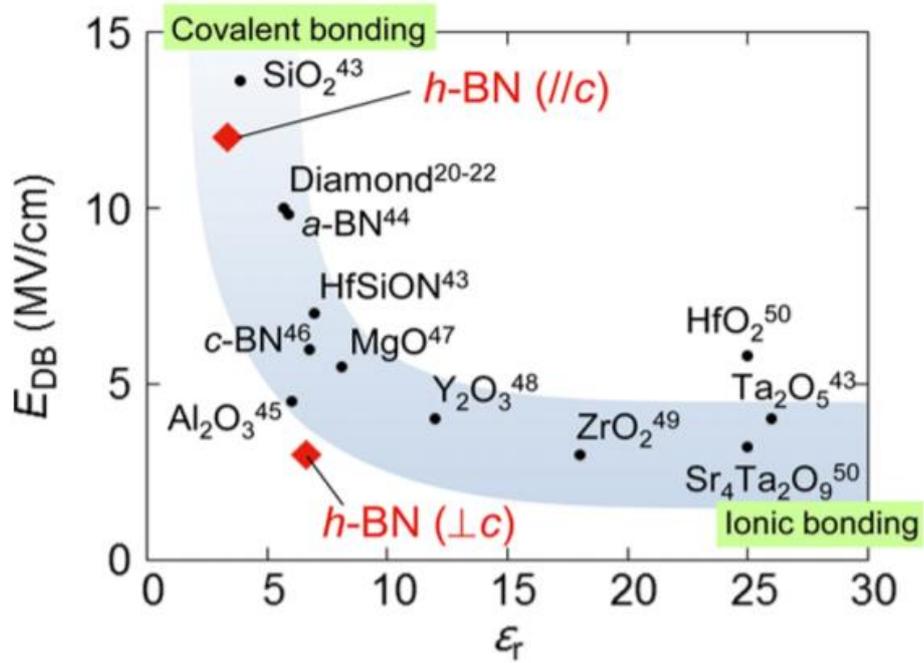


図 1.5 絶縁破壊と誘電率の関係¹⁴⁾

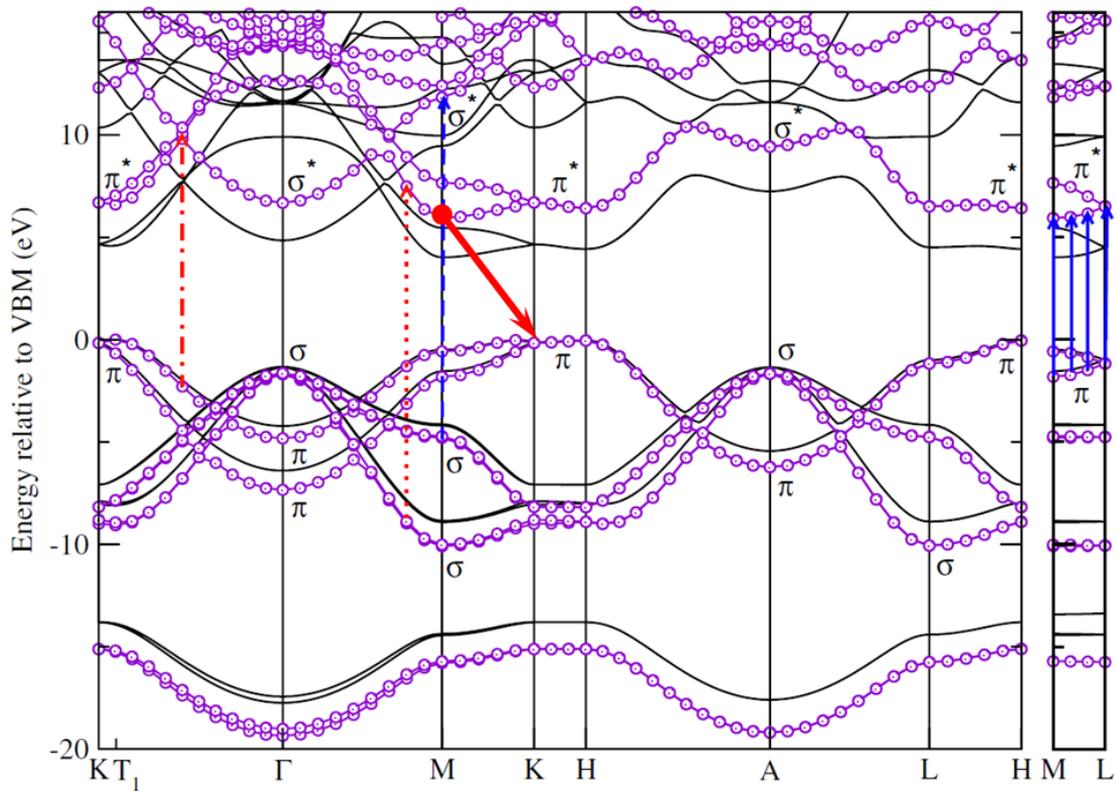


図 1.6 h-BN のバンド構造(計算)²³⁾

1.3 電子材料として期待される応用分野

1.2 で述べたように h-BN は多様な特性をもち様々な用途に利用されてきた。一方で、結晶成長技術の向上に伴い、高純度な結晶の作製が可能となったことで、新たに電子材料として有用な特性が見出された。本項では、そのような特性を活用した h-BN の電子材料としての応用について代表的なものを示したのち、それらの応用に求められる品質、形態などについてまとめた。

(1) 期待される応用

● 次世代デバイス向け絶縁基板および層間絶縁層への応用

その優れた熱的・化学的安定性や絶縁性、特有の結晶構造から、Si 系デバイスにかわる次世代デバイスへの応用が期待されている。代表的な例として、一般にグラフェン系デバイス²⁸⁾や Van der Waals heterostructures²⁹⁾と総称されるデバイスや構造への応用が世界的な注目を集めている。図 1.7 に Van der Waals heterostructure の概念図を示す。この図に示すように Van der Waals heterostructure では、導電性の材料であるグラフェン、MoS₂ などに代表される遷移金属半導体、そして絶縁材料の h-BN、の異なる特性をもつ 2 次元層状材料をレゴブロックのように積み重ねデバイスを作製する。これにより、バルクや厚膜では発現しなかった新たな機能や、低消費電力、フレキシブルなどの特徴をもつ新規デバイスの創出が期待されている。h-BN はグラフェンとの格子不整合が極めて小さい(a 軸の格子不整合が 1.7 %)こと、原子レベルで平坦であること、空間電荷が少ないことからグラフェンの電子状態に干渉しない理想的な基板や層間の絶縁層として期待されている。実際に、h-BN を基板としてグラフェンの電子移動度を測定した結果からは、h-BN を用いることで、電子の移動度が飛躍的に向上し、SiO₂ 基板上の値と比較して一桁から二桁以上高い値が報告されている^{30~32)}。最近の報告では、h-BN を基板としたグラフェンなどの 2 次元層状材料とのヘテロ構造の作製や^{33~38)}、既存の Si 系デバイスとグラフェンとを組み合わせる際の絶縁層やスペーサーとしての応用など³⁹⁾、デバイス試作も報告され始めている。

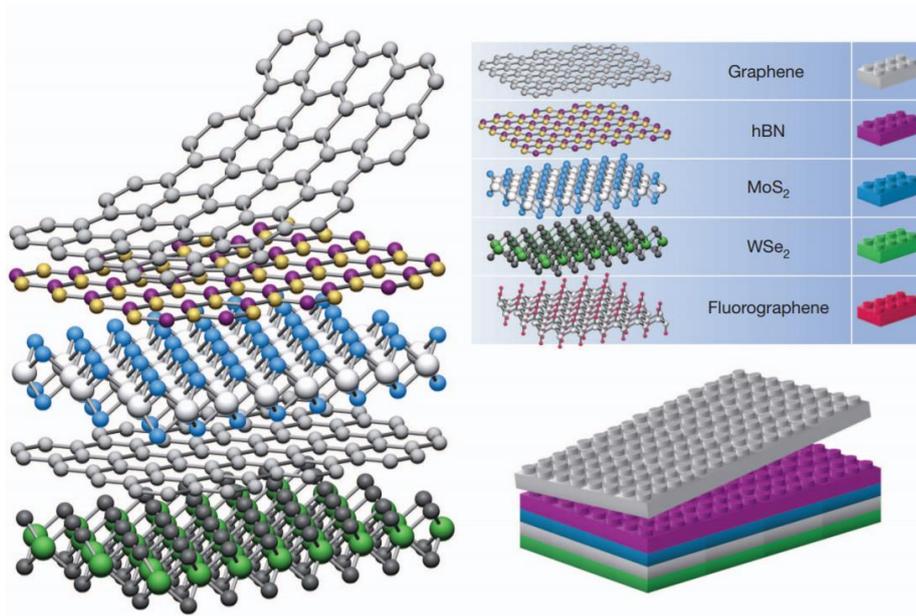


図 1.7 Van der Waals heterostructures の概念図²⁹⁾

● 深紫外発光・受発光素子への応用

従来より h-BN は波長 300～400 nm の発光を示すことが報告されていたが、2004 年に高温高压法(high pressure and high temperature method: HPHT 法)により作製された高純度結晶を電子線励起することにより、波長 215 nm に非常に強い発光を示すことおよび室温レーザー発振を示すことが報告され、h-BN が深紫外域に特徴的な発光特性を有することが明らかとなった³⁾。大きなバンドギャップをもつ h-BN を励起する手段は多くないが、フィールドエミッターアレイ(FEA)などを用いた、電子線励起による素子作製が期待されている。実際に、バルク結晶を用いた波長 225 nm に出力を示す電子線励起型発光デバイスの作製が報告されている(図 1.8)ほか⁴⁾、300～400 nm 付近の特徴的な発光を利用し、一般に市販されている h-BN 粉末とカーボンナノチューブ(CNT)FEA を使用した波長 350 nm 付近に発光を示すデバイスの作製(図 1.9)が報告されている⁴⁾。

また、h-BN 薄膜の電気伝導をドーピングにより制御し、既存の GaN、AlGaIn 系材料と組み合わせることによる発光素子作製が期待されている。実際に Mg ドープによる p 型化や h-BN/AlGaIn p-n 接合の作製が報告されるなど、p 型化による伝導性制御が実証されている⁴⁾。将来的には p 型 AlGaIn を代替する電子ブロック層や p コンタクト層などへの応用が期待されているが、実際に発光デバイスを作製した報告はない。



図 1.8 フィールドエミッションアレイを励起源に使用した
電子線励起型深紫外発光デバイスの外観図 40)

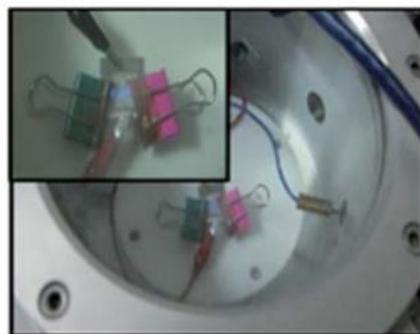
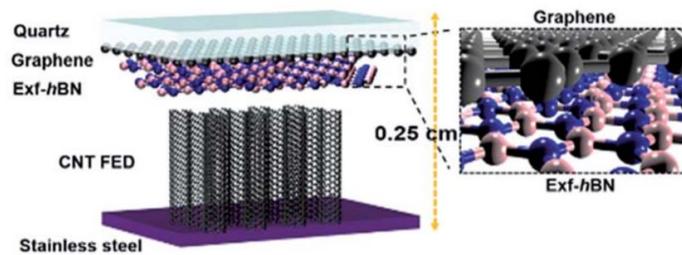


図 1.9 h-BN 粉末と CNT フィールドエミッタを使用した発光デバイス
上図：デバイスの概略図 下図：デバイス外観 41)

(2) デバイスに求められる h-BN の品質、形態

代表的な応用例を踏まえ、h-BN の電子デバイス応用に求められる品質および形態を以下にまとめる。

● 次世代デバイスにおける基板および絶縁層

結晶性：積層欠陥・不純物が極めて少ない単結晶

膜厚：数モノレイヤー～数 nm

サイズ：デバイスのサイズ等に依存するが、試作には数十 μm 、量産化を視野に入れた場合ウェハサイズ以上

● 発光素子

結晶性：積層欠陥・不純物が極めて少ない単結晶

発光特性：深紫外領域の固有の励起子発光を室温で示す

膜厚：電子線が貫通しない程度（加速電圧によるが、数百 nm～1 μm 以上）

サイズ：ウェハサイズ以上

以上のようにデバイス応用の観点からみると、h-BN をデバイスへ応用するには、高品質かつ大型、任意の膜厚を有する h-BN 結晶が求められる。このことから各デバイスへの応用が可能な結晶成長技術を開発することがデバイスの実用化に必要な不可欠であるといえる。

1.4 h-BN の結晶成長に関する研究動向

h-BN に関連した先行研究のうち、比較的良好な結晶成長が報告されている手法を以下に示す。まず、現在最も高品質な結晶の作製が報告されているバルク結晶成長についてその試料特性と併せて示し、その後薄膜成長について述べる。また、それぞれの成長法の特徴について表 2 にまとめた。

● バルク結晶

2004 年に、物質・材料研究機構の研究グループから HPHT 法によるバルク結晶の作製が初めて報告された⁴³⁾。HPHT 法は成長温度 1600 °C、成長圧力数 GPa で、原料を溶かした金属溶媒(Ba-BN)に温度勾配を設けることで結晶を析出させる手法で、高温高压で安定な c-BN を作製する過程で発見された。図 1.10 に電子線励起により得られたバルク結晶の発光スペクトルを、挿入図にバルク結晶の写真を示す⁴³⁾。バルク結晶は 2×4 mm 程度のサイズで、無色透明で六角形状のグレイン(1×1 mm)から構成される。この結晶は電子線励起により、非常にシャープな固有の励起子由来の発光スペクトルを波長 215 nm に室温で示す。

この手法による極めて高品質なバルク結晶の成長は、h-BN および関連した研究を飛躍的に進展させる契機となった。一方で、デバイス応用の観点からみると、結晶の大型化が難しい、大規模かつ高価な装置が必要、加えてグラフェン系デバイスなどで基板や絶縁層として使用するためには劈開、転写プロセスが必要などの課題を有する。装置に関しては、研究が進められ金属触媒の探索(Ni-Cr)によって常圧で析出させたバルク結晶の作製が報告されているが、サイズは 2 mm 程度と問題の解決には至っていない^{44,45)}。その他に、HPHT 法を応用し金属溶媒(Ni-Mo)中の a 面サファイア基板の上にバルク結晶を析出させた報告があるが、結晶サイズの大型化は報告されていない⁴⁶⁾。

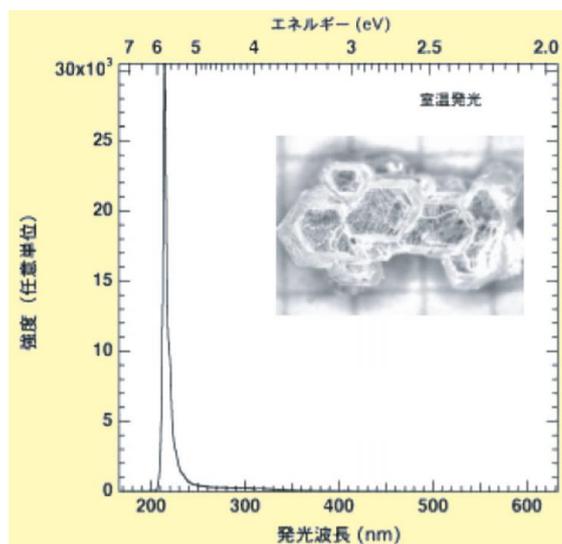


図 1.10 バルク結晶の室温電子線励起スペクトル、挿入図はバルク結晶の写真⁴³⁾

次に薄膜成長技術について金属基板上への薄膜成長、Si や SiC、サファイアなどの基板上への薄膜成長の順に示す。

● 金属基板上への薄膜成長

金属基板を使用した薄膜成長は現在最も報告例が多く、薄膜成長の実績もある。成長手法としては化学気相法(chemical vapor deposition: CVD)や分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy: MBE)などの原料供給の制御性に優れた手法が採用されている。金属基板を使用する利点としては、HPHT 法で報告された金属触媒による高品質な薄膜成長が可能な点にある。詳細な成長メカニズムは明らかになっていないが、薄膜の成長プロセスは基本的にはグラフェンなどにみられる、温度による固溶度の変化を利用した析出により薄膜が形成されていると考えられる。しかしながら、金属であっても窒素を固溶しない Ni や Co 基板でも薄膜の析出・成長が報告されており、形成プロセスの解明が進められている。

使用される金属基板としては、Co⁴⁷⁾、Rh⁴⁸⁾、Pt⁴⁹⁾、Ni^{50, 51)}、Cu^{52, 53)}、Fe¹⁷⁾などの単結晶金属基板や、最近では 2 種の金属からなる合金(Cu-Ni)⁵⁴⁾を用いての薄膜成長が報告されている。原料としては、アンモニアボラン(borazane, NH₃-BH₃)^{47, 49, 52 ~ 54)}、ボラジン((HBNH)₃)^{48, 50, 17)}などの単一原料が採用されている。また、そのほかにアモルファス窒化ホウ素(a-BN)を固体前駆体として堆積させたのち、アニーリングすることで薄膜成長を行う手法も報告されている⁵¹⁾。これらの手法で得られる薄膜は主にラマン分光などの手法により h-BN であることが確認されている。また、図 1.11 に示すように、作製された薄膜からは h-BN の原子シートが積層している様子が観察されている¹⁷⁾。金属基板上へ成長した薄膜の厚さは 1 原子層 ~ 数十 nm で、Ni を除くと μm 厚の厚さをもつ薄膜の報告はない。これは、成長の進行に伴い基板表面に薄膜が形成されることで、基板への原料供給が行えなくなることが主な原因であると考えられている。成長した薄膜のグレインサイズは、数年前までは数十 μm 程度であったが、研究の進展により基板のサイズまで拡大し、単結晶金属基板であれば 3×3 cm¹⁷⁾サイズの基板上への作製が報告されている。

これらの薄膜は基本的に薄いため発光特性に関する報告はほとんどないが、Ni 基板上に FME および CVD 法を用いて成長した薄膜からそれぞれ、積層欠陥に束縛された励起子に起因した波長 227 nm の発光⁶⁾、および固有の励起子に起因した波長 215 nm の発光⁵⁵⁾が室温で報告されているが、後者に関しては原料ガスと基板との反応によるダメージにより、作製された薄膜は表面平坦性に劣ると報告されている。使用された原料はそれぞれトリエチルボロン((CH₃CH₂)₃B : TEB)と NH₃、BCl₃ と NH₃ である。また、本研究開始後の 2015 年には Fe 上に成長した薄膜(5 ~ 15 nm)から波長 214.9 nm(5.77 eV)に固有の励起子発光が報告されているが、しわの形成によりそのほかの絶縁破壊電界などの特性低下が示されている¹⁷⁾。

※より詳細な金属基板上への薄膜成長については参考文献 56 に詳しくまとめられている。

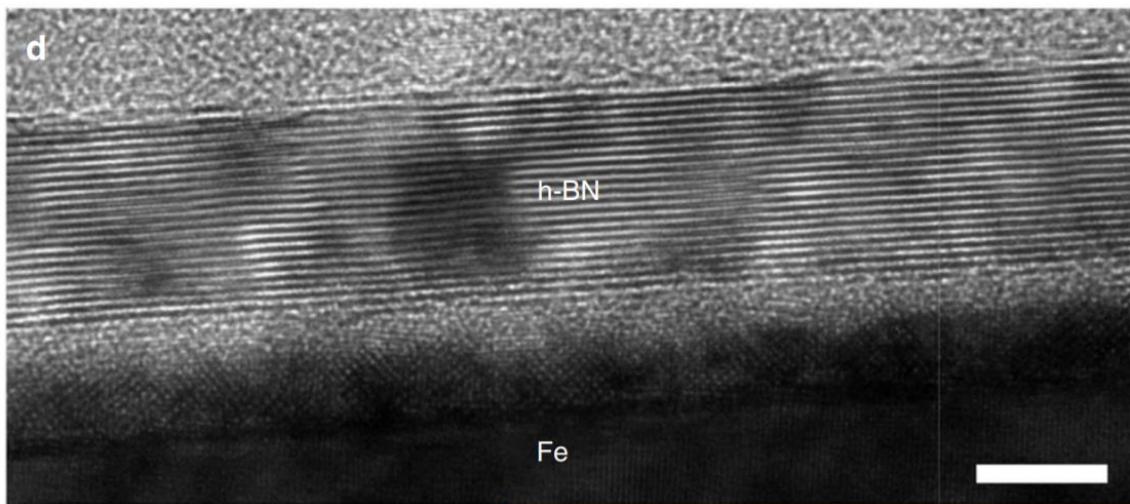


図 1.11 Fe 基板上に成長した h-BN 薄膜の断面 TEM 像(スケールバーは 5 nm)¹⁷⁾

● Si、SiC およびサファイア基板上への薄膜成長

金属基板上に比べ報告例は少ないが、Si⁵⁷⁾や SiC^{6, 58~60)}、サファイア基板上^{61~70)}への薄膜成長が報告されている。参考文献 67(アンモニアボランを使用)と 69 を除く参考文献 6、57~70 はすべて原料にトリエチルボロン(TEB)と NH₃ の組み合わせを使用している。成長方法に関しては、参考文献 69(MBE 法)以外 MOVPE(MOCVD)法が採用されている。以下に代表的な結果について示す。

Si および SiC 基板上に成長した薄膜に関しては報告例自体が少ないが、h-BN 薄膜の成長が研究されている。Si 基板上へは膜厚 1.6 および 45 μm の薄膜成長が達成されているが、面内の結晶配向性や発光特性の評価が示されていないなど、その特性については不明な部分が多い⁵⁷⁾。また、SiC 基板上へは面内の結晶配向性評価など詳細な結晶性が明らかでないが、膜厚約 0.5 μm の h-BN 薄膜が作製されている。しかしながら、発光特性の評価から波長 221 nm(5.6 eV)に発光スペクトル(積層欠陥に束縛された励起子発光)を示すことを踏まえるとその特性は十分ではないと考えられる⁵⁸⁾。

サファイア基板上に作製した薄膜に関しては、テキサス工科大のグループから複数の報告がなされている^{61~65)}。パルス制御による原料の完全交互供給により作製された薄膜(~数十 μm)は、面内の結晶配向性に関する言及はないが、h-BN(002)のロックングカーブの半値幅が 385 arcsec と良好な結晶性を有すると報告されている。また、薄膜の成長速度は 0.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、表面平坦性に関しては、AFM による評価から薄膜表面の RMS 値が約 0.2 nm であると報告されている。発光特性に関しては低温(10 K)での測定から波長 216.2 nm にバルク結晶の値(215 nm)に近い、固有の励起子と思われる発光が観測されているが、室温では波長 225.5 nm 付近にブロードな積層欠陥に束縛された励起子に起因すると考えられる発光が観測されている。

その他、MOVPE 成長した薄膜(3~60 nm)からは、TEM により薄膜の構造評価が行われ

ているが、基板と薄膜の熱膨張係数の差から導入されるひずみによる薄膜のしわが確認されている。また発光特性からは、77 K での測定で微弱な固有の励起子発光が波長 216.5 nm に観測されているものの、積層欠陥由来および炭素ないし酸素不純物を介した発光が支配的で、室温での測定結果は示されていない⁶⁸⁾。

またそのほかに、メカニズムは明らかになっていないが、TEB と NH₃ を原料とした MOCVD 成長した薄膜において 2 次元的に成長した薄膜(数原子層厚)が、自己終端によりその成長を停止することが報告されている⁷¹⁾など、同一基板同一原料を使用しているにもかかわらず、成長条件により異なる成長形態の報告がある。

● 結晶成長手法まとめ

これまでの先行研究について、手法および特性を表 2 に、基板の特徴を表 3 に示す。

表 2 代表的な h-BN 成長法の特徴

手法	装置	結晶サイズ	成長速度	結晶性	発光特性	特記事項
高温高圧 溶液法	特殊・大型 ×	~ 2 mm ×	————	◎	◎	○高純度
MBE	汎用 ○	Si、SiC Sapphire	数 ML ~ 数 nm / h △	△	△	
CVD (有機 B)		○	~ 0.5 μm / h ○	△	△	×積層欠陥 ×C 不純物
CVD (単一原料)		単結晶金属 ○	数 ML ~ 数 nm / h △	1 ~ 数 ML ○	報告なし ×	
Ni 基板への CVD(BCl ₃)			15 nm / h △	△	○	

表 3 h-BN 薄膜成長用基板の特徴

手法	サイズ	価格	安定性	膜特性
金属	~ 3 mm	×	基板に依る	結晶性 ○ 発光特性 —
Si	~ 16” 径	◎	融点 1414 °C	結晶性 △ 発光特性 —
SiC	~ 6” 径	△	分解点 2545 °C 融点 2700 °C	結晶性 △ 発光特性 △
サファイア	~ 6” 径	○	融点 2050 °C	結晶性 △ 発光特性 △

1.5 本研究の目的と方針

これまでに述べてきたように、近年の研究の進展から h-BN が電子材料としての優れた特性を有していることが明らかとなり、2次元層状材料からなる次世代デバイスにおける基板や絶縁層、発光素子応用など、半導体デバイスの高性能化に大いに貢献することが期待される。一方で、その作製手法をみると、量産化に適した基板上の薄膜の特性は十分ではなく、この問題の解決が h-BN を用いたデバイスの実現を大きく進展させると考えられる。

以上の背景から、本研究では h-BN を用いたデバイス開発に向けて、量産に適用可能かつ高品質な h-BN 薄膜作製技術の確立を目的とすることとした。

このような目標達成のために、まず、h-BN の薄膜成長に関して、特に以下の点を考慮して作製手法の検討を行い、原料に BCl_3 および NH_3 を用いる c 面サファイア基板上への CVD を採用した。

- 発光特性低下につながる積層欠陥や不純物(炭素・酸素)の低減
- 2次元層状材料デバイス用の下地形成および発光素子応用に適した厚膜成長

この成長方法に期待される点として以下の事項があげられる。

- 基板：c 面サファイア
 - 大面積基板の入手が容易
 - 高温での結晶成長に適用可能
- 成長手法：CVD 法
 - 大面積への成長可能かつ原料の制御性に優れる
 - 既存の化合物半導体デバイスの作製プロセスで広く利用
- 原料： BCl_3 および NH_3
 - 先行研究で使用されていた有機原料と異なり炭素を含まないことから、欠陥または不純物由来の特性の低減が見込まれる
 - 金属基板上(Ni)ではあるが、研究開始時において唯一固有の励起子発光を室温で示す結晶成長が報告されている
 - 工業的に pBN(pyrolytic BN)の作製に利用され、高速成長が見込まれる

また、高品質化の目安となる、薄膜特性の具体的な達成目標として、以下の項目を目標に設定した。

- 結晶性：単結晶薄膜
- 発光特性：固有の励起子発光を波長 215 nm に室温で示す
- 表面平坦性：原子レベルで平坦
- 成長速度：0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上

最後に、本研究を進めるにあたって、これまでに報告されていない成長手法であることを踏まえ、薄膜の高品質化を達成するための研究方針を以下のように定め、研究を開始した。

- 原料の表面拡散の促進
 - 単結晶化、表面平坦化の達成

1.6 本論文の構成

第 1 章では、背景として h-BN のもつ特性および期待される応用について述べた後、先行研究についてまとめ、本研究の目的および本研究で採用した薄膜作製手法について述べた。第 2 章では、試料作製方法・使用した装置および評価方法についてまとめた。第 3 章では、薄膜の成長条件依存性を調査し、減圧成長の有効性を明らかにするとともに、成長条件の最適化による高品質化について述べた。第 4 章では、本研究で作製した高品質な薄膜について、詳細な評価を行うとともに、膜構造と発光特性の関連性を明らかにすることで、さらなる高品質化に向けた検討を行った。第 5 章では、より一層の高品質化に向けた薄膜の形成過程の解明および薄膜形成の制御に向けた取り組み、反応炉の改良について述べた。最後に第 6 章に、本研究で得られた結果の総括と今後の展望をまとめた。

第 2 章 試料作製装置および評価方法

本章では、試料作製に使用した装置および成長プロセス、作製した試料の評価方法について述べる。なお、本研究では研究の過程で試料作製装置の改良を行った。この装置の改良に関しては、第 5 章で述べる。

2.1 試料作製に用いた CVD 装置概略

図 2.1 および図 2.2 に CVD 装置の外観写真および反応炉部の外観写真を示す。また、図 2.3 には反応炉内の模式図を示す。実際のガスの流れは図左側を上流部とし右側の下流部に向けて流れる。図 2.3 に示すように、本装置は BN 製横型反応管(長さ 520 mm × 内径 40 mm)と反応管を覆う横型管状炉(上限：2000 °C)により構成されるホットウォール型 CVD 装置である。炉のヒーター部はグラファイトで構成されており、試料作製時に原料ガスが拡散しヒーターと反応することでヒーター自体が分解、劣化するのを防止するためヒーターが動作している間不活性ガスである Ar ガスを流している。また、本装置は水冷機構を備えており、試料作製時は常時水が循環している。

薄膜成長に使用する原料ガスには、 BCl_3 (0.03 および 0.11 % - N_2 希釈)および NH_3 (99.99997 %)を使用した。これらのガスは同心円状のガス供給ノズルを通して反応管内に導入される。ガス供給ノズルは内側から BCl_3 ガス、 N_2 ガス、 NH_3 ガスの順に区分けされており、原料ガスを反応管内の基板から 30 mm の位置に導入する。 N_2 ガスは原料ガスが基板到達前に反応するのを防ぐ役割をもつ。また、反応炉の排気系には大気圧での排気ラインにロータリーポンプを介した排気ラインが併設されており、成長前後の真空引きや成長時の炉内圧力の調整等に使用した。

成長時の温度設定には、図 2.4 の温度コントローラを用いた。反応炉内の基板温度は構造上成長中に直接観測することが難しいため、反応炉外壁に設置されたビューポートを介して反応管温度をパイロメーターで直接測定しながら、温度コントローラで制御を行った。また、試料作製時のガス供給に関しては図 2.5 に示すタッチ式コントロールパネルを介し、ガス弁の開閉、マスフローコントローラの流量設定を行った。

また、原料ガスの流量を変更する場合は、ガス種が異なるため厳密ではないが、各ガスラインに希釈用に流している N_2 ガスの流量と原料ガスを合わせた総流量を一定に保つように流量設定を行った。加えて、 BCl_3 ガスについては N_2 希釈されたガスを使用しているため、成長条件を表記する場合は双方を記載し、結果や考察時には実供給量で表記を行うこととした。

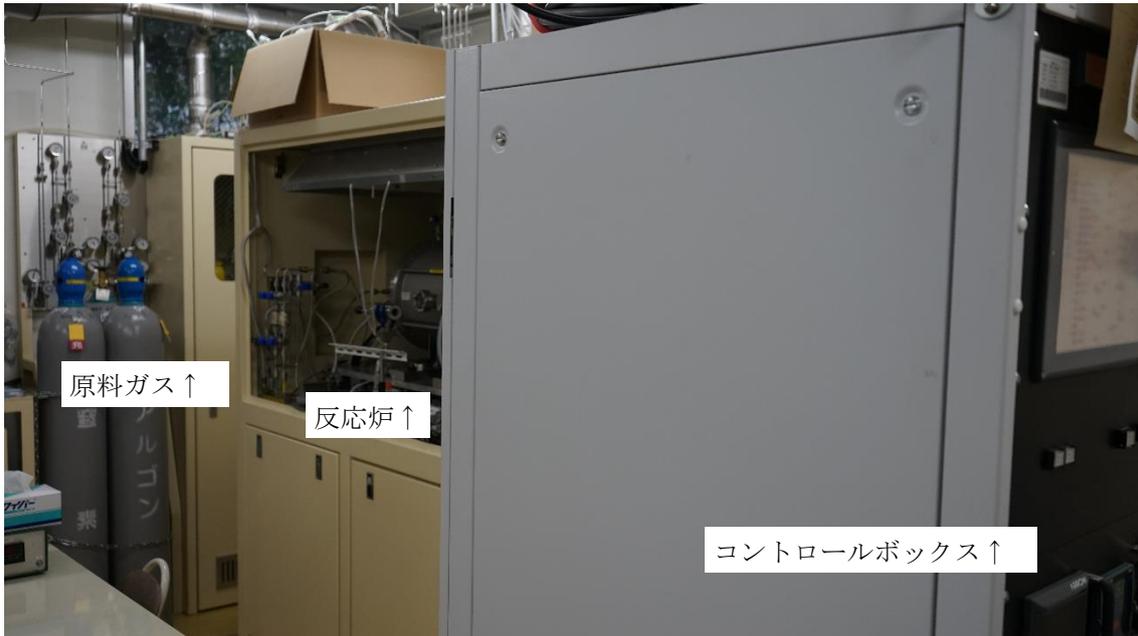


図 2.1 CVD 装置の外観



図 2.2 反応炉付近の外観図

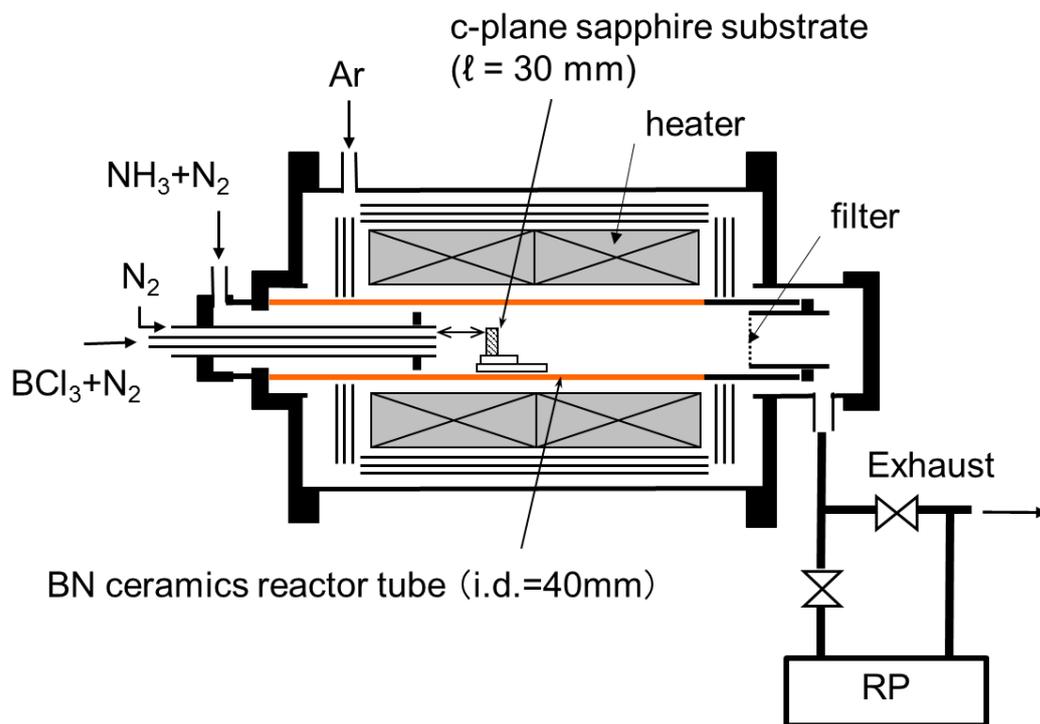


図 2.3 反応炉の模式図



図 2.4 温度コントローラ図

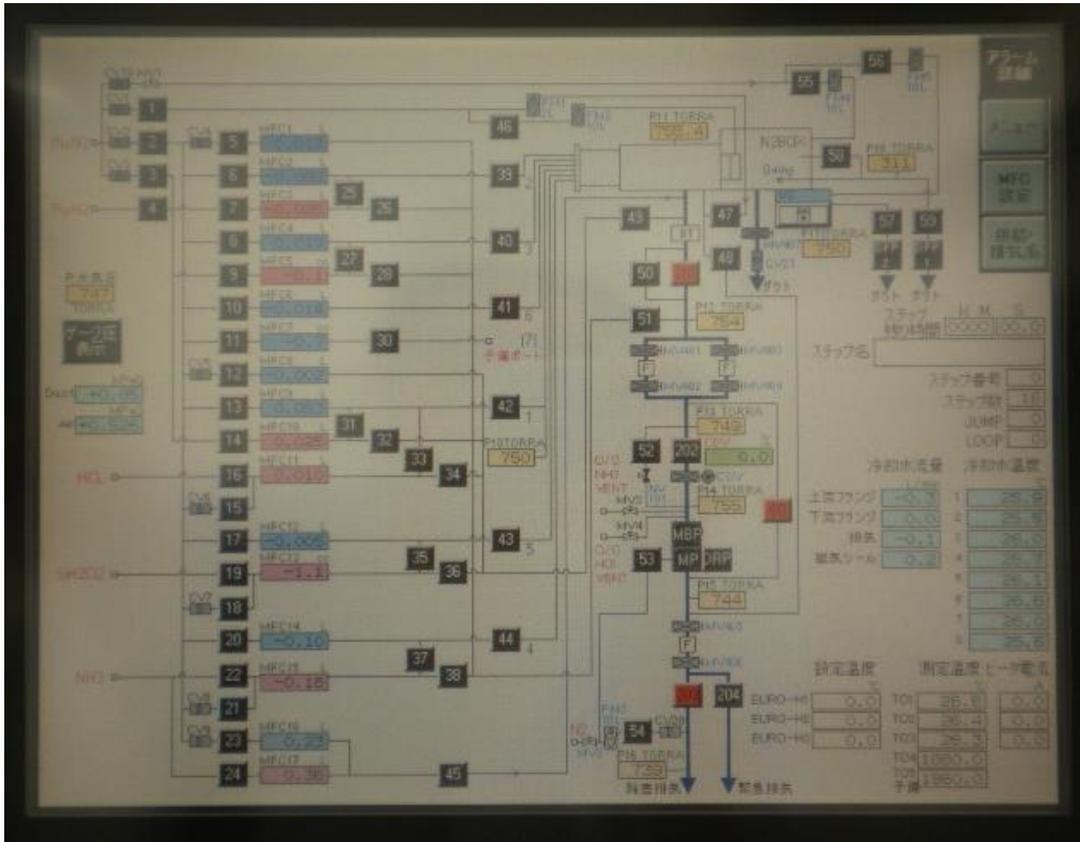


図 2.5 タッチ式コントロールパネル

2.2 サファイア基板の前処理と設置方法

基板には、京セラ社の(001)方位をもつ c 面サファイアウェハ($\phi 50.8 \times 0.35t$)を切り出したものを使用した。サイズは反応管内に収まり、かつガスの流れを極力妨げないよう約 $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ とした。基板の固定および移動に使用した基板ホルダは BN の焼結体を加工したもので、土台となる長方形のブロックと基板を設置する正方形のブロックからなる。正方形のブロックにはスリットが設けてあり、スリット部に基板を差し込み固定する。反応炉内に設置する際は、基板部分がガス流に対して正対するように設置した。基板の向きに関しては、ガス流に対し平行な向きが結晶成長に適していると考えられるが、ガス流に対し平行に基板を設置すると、ガスのあたる部分が安定せず再現性が得られなかったため、ガス流に対し成長面が正対するように設置した。また、基板ホルダに設置した際の薄膜が成長する面のサイズは約 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ である。

すべての試料は成長前処理として、基板を基板ホルダに固定する前にアセトンをつけた綿棒で基板表面のほこりを除去し、その後、アセトン 5 分 $\times 2$ 回、イソプロピルアルコール 5 分 $\times 2$ 回の超音波洗浄を行い、ほこりや重金属の除去を行った。洗浄後サファイア基板を基板ホルダに設置した際の様子を図 2.6 に示す。

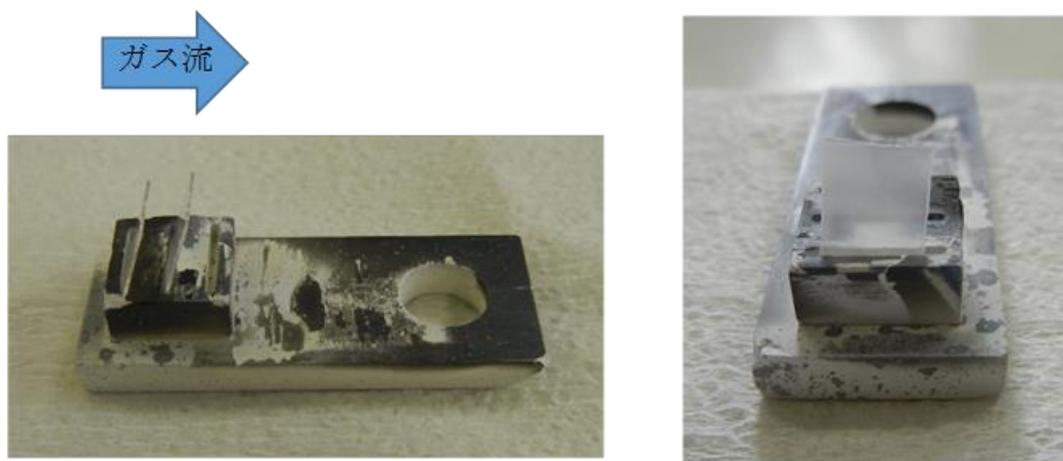


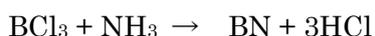
図 2.6 BN 製基板ホルダに基板を設置した時の側面、正面写真

2.3 成長プロセス

代表的なプロセスを以下に示す。

- ① 基板洗浄を行った後、基板ホルダに固定し反応炉内に基板を設置
- ② ロータリーポンプを使用し反応炉内を真空に引き、炉内の残留大気を排気
- ③ 反応炉全体に Ar ガスを充てんしたのち、反応管内部に N₂ ガスを導入し昇温開始
- ④ 一定の間隔で昇温しながらサーマルクリーニングを行う 1200 °C まで約 1 時間かけ昇温
- ⑤ 反応管内部が既定の温度に達した後、N₂ 中にて 30 分保持し、基板温度を安定させるとともに基板のサーマルクリーニングを行う
- ⑥ サーマルクリーニング後、反応管内の温度を成長温度に設定し、さらに減圧環境で成長を行う場合は、設定した圧力までロータリーポンプを使用し炉内を減圧する。基板の成長前の表面処理を行う場合は、基板温度を設定値にしたのち NH₃ ガスを 500 sccm で 10 分間流し、基板表面の窒化処理を行う
- ⑦ ⑥ののち、原料ガスである BCl₃ および NH₃ を成長条件の流量で流し、温度を一定に保ちながら 2 時間成長する。成長時間は、BCl₃ ガスが反応炉内に到達した瞬間から、流れきるまでの時間を計測し、成長時間とした
- ⑧ 成長終了後、一定温度まで炉温を下げたのち、ヒーターを停止し水冷による自然冷却で 100 °C 付近まで降温
- ⑨ 100 °C に達したのち、ガス供給を停止、真空引きを行い残留ガスを排気したのち N₂ で反応炉内を充填し試料作製終了

h-BN の成長反応は、以下の反応式の通りである。



成長反応については、原料ガスが反応炉内に到達し、基板近傍で熱分解により分解され上記の反応によって基板表面に h-BN 薄膜が成長する。ただし、改良前の CVD 装置はホットウォール型であるため、実際の成長時には気相中での反応が生じていると考えられる。また、反応式上は、BN および HCl が生成され、固体の副生成物が生じない系ではあるが、実際には成膜に適した条件が NH₃ 過剰な環境であったため NH₃ と HCl が反応し NH₄Cl となり、反応管外の低温部(NH₄Cl 生成温度である 337.8 °C を下回った領域)に NH₄Cl 微粉末が生成することが確認されている。ただし、成長の前後において、基板上または薄膜表面に粉末等の付着は確認されておらず、また、EDS による元素分析の結果からも B、N、C、O 以外の成分は確認されていない。

2.4 評価方法

作製した試料の評価について、使用した装置は以下の通りである。

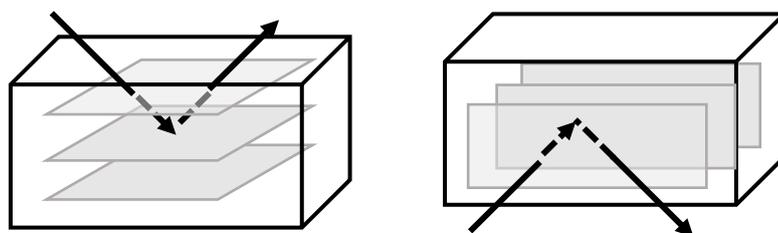
2.4.1 X線回折 (X-ray diffraction) 測定

試料の結晶構造および結晶性の評価には、X線回折測定を用いた。使用した装置はリガク製 RintUltimaIIIおよび ATX-G である。 2θ - ω スキャンおよび ω スキャン、in-plane または極点図測定(2θ - ϕ スキャン)により多角的に薄膜の結晶性評価を行った。図 2.7 は 2θ - ω スキャンおよび 2θ - ϕ スキャン測定の概略図である。

2θ - ω スキャンは試料表面に対して平行な格子面を評価する手法で試料の同定に使用した。また、 ω スキャンは特定の面に対して、X線の入射角と反射角の位置関係を固定したまま ω 軸を走査する。薄膜が完全な配向性を有する場合には、 ω が少しずれただけでブラッグの回折条件を満たす面がなくなるため回折が得られず、非常にシャープなピークが得られる。一方、薄膜の配向性が高くない場合傾いて存在する面がブラッグの回折条件を満たすため、得られるピークはブロードになる。この原理から ω スキャンを行うことで薄膜の配向性の評価を行うことができる。4章では、薄膜の配向性を明らかにするため ω スキャンによる評価を行った。

極点図測定は、入射角と回折角度を固定したまま面内方向を 360° 全周走査し、さらに試料の角度を変えて球状に全方位または場合によって特定の面に絞り測定することで、斜めおよび垂直な面の回折を評価する。結晶構造が完全に近ければ近いほど、斜めや垂直の面からもピークを測定することができ、その幅などからより正確に結晶性を評価することが可能となる。

両測定においても本測定を行う前に、サファイア基板の α - Al_2O_3 (006)の回折角が最大になるように、試料位置の調整を行うことで、設置時の基板の傾きなどの測定誤差が最小になるように測定を行った。また、RintUltimaIIIでは Ni 薄膜をフィルタとして、X線の単色化を行った。ATX-Gは4結晶モノクロメータにより単色化された $\text{CuK}\alpha_1$ 線を使用するため、より高分解に、結晶性を反映した測定が可能である。4章の XRD 測定ではこの ATX-G を使用し評価を行った。



2θ - ω スキャン

In-plane または極点図(2θ - ϕ スキャン)測定

図 2.7 2θ - ω スキャンおよび 2θ - ϕ スキャン測定の概略図

2.4.2 カソードルミネッセンス測定

h-BN は、約 6 eV のバンドギャップを有するため、レーザーなどによる光励起による発光特性評価を行うことが難しい。そのため本研究では、電子線励起により発光特性の評価を行った。

使用したカソードルミネッセンス(CL)測定装置の外観図を図 2.8 に、模式図を図 2.9 に示す。電子線源(KIMBALL PHYSICS INC.製 EGPS-3101C)で、Ta ディスクを加熱することにより熱電子が放出される。放出された熱電子は陽極電圧により加速され、開口部および偏向コイルにより収束・偏向された後、試料に照射される。従って、陽極電圧を変化させることで、試料に照射される電子のエネルギーを制御することが可能である。試料からの発光の測定にはマルチチャンネルアナライザ(浜松ホトニクス製 PMA-11、- 12)を用いた。ファイバ入力系で取り込まれた光は分光器に送られ、マルチチャンネル光検出器で検出される。分光器の波長分解能は $> 2 \text{ nm}$ で約 200 nm から 1000 nm までの発光を同時に評価することができる。

本研究では、サファイア基板に成長した試料を試料ホルダに固定し、これを真空チャンバー中にセットし、電子線を照射した。得られた発光は、真空チャンバーに備え付けられた合成石英窓、集光レンズを通し測定される。集光レンズを使用することで、色収差が生じるため、測定データにはすべて補正を行っている。測定条件は特に指定がない限り、加速電圧 10 kV、電流密度 100 nA の励起条件で、室温で測定を行った。

また 5 章では、日本電子製 EPMA JXA-8320(electron probe microanalyzer)にオプションとして備え付けられている CL 測定系を用いて特定波長の発光強度の面マッピングを行った。本装置は本来の用途としては、電子線の入射に伴い放出される特性 X 線の波長から元素分析を行う WDS や特性 X 線のエネルギーから元素分析を行う EDS 測定およびそのマッピング像を作製するための装置であるが、オプションの CL 測定系から CL 強度を信号として入力することで指定した波長でのマッピング作製を行うことができる。5 章ではこの装置を使用し、SEM 像に対応した位置で波長ごとにマッピング像を取得した。

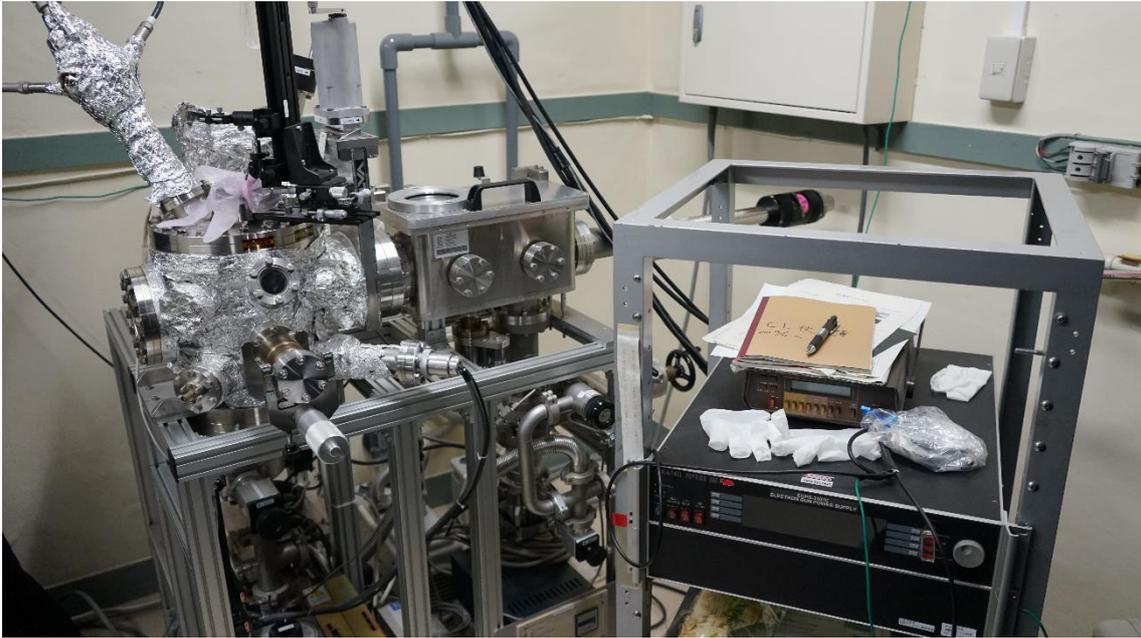


図 2.8 CL 測定装置外観図

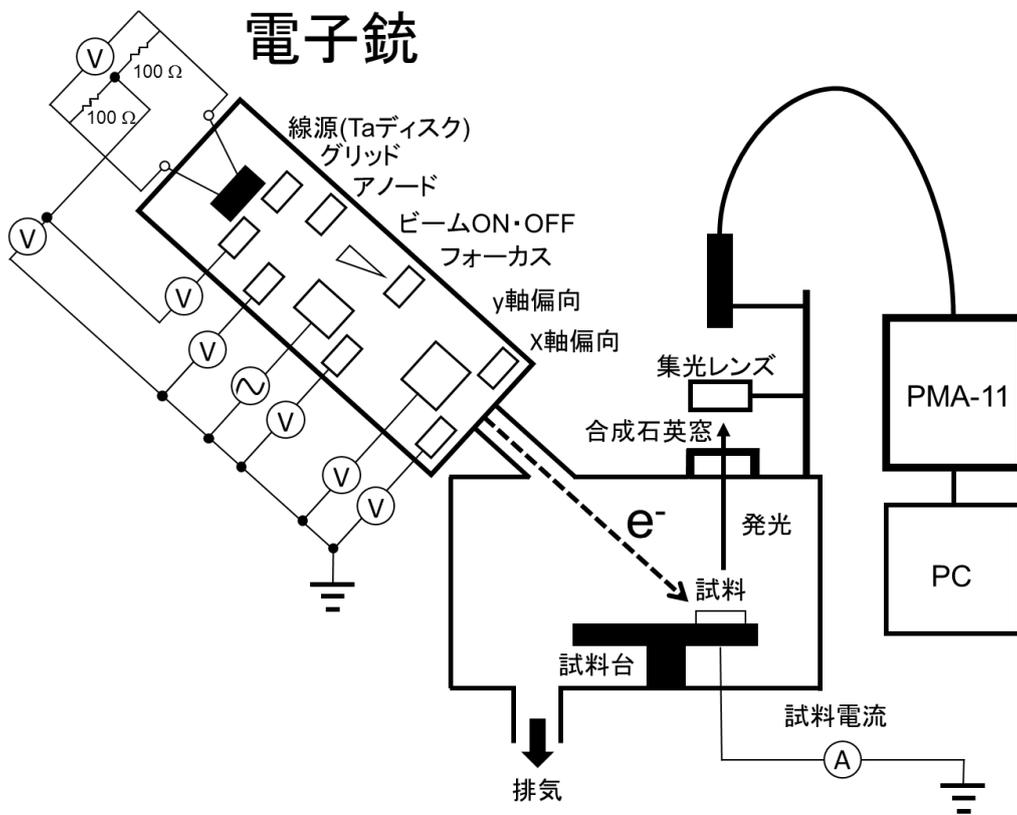


図 2.9 CL 測定装置模式図

2.4.3 走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)

本研究では、作製した試料の表面モフォロジーの観察を SEM により行った。h-BN は絶縁材料であるため、測定時に電子線の照射によるチャージアップにより観察像のドリフトが生じ像の観察が困難になるため、FE-SEM による高解像度の観察など、必要に応じて事前にオスミウムコートによる導電性処理を行った。

使用した機種は、日本電子製 JSM-7001F、日本電子製 JSM-6530、キーエンス製 VE-8800 の 3 機種である。

2.4.4 触針式段差形状測定

本研究では、サファイア基板上に成長した h-BN 薄膜の厚さを測定するために、触針式段差形状測定器(alpha step IQ surface profiler)を使用した。測定する際には、あらかじめ h-BN 薄膜の一部を剥離しサファイア基板を露出させ、h-BN 薄膜の表面とサファイア基板表面との段差から成長した薄膜の厚さを測定し、必要に応じて成長時間から成長速度を求めた。なお、段差の高さは表面の凹凸の平均値を基準としている。また、測定は複数の位置で行い薄膜の成長中心付近を基準とし算出した。

2.4.5 原子間力顕微鏡(atomic force microscopy: AFM)

試料の表面形状の評価には AFM を用いた。使用した機器は日立製 AFM(SPI3800)である。本装置は、接触型の測定モードと非接触モードを備えるが、探針の摩耗や試料ダメージの観点から、本研究では非接触モードで測定を行った。非接触モードでは、カンチレバーを共振させた状態で、レバーの振動振幅が一定になるように探針・試料間の距離を制御し、その変位から表面形状を取得する。

2.4.6 集束イオンビーム装置(focused ion beam: FIB)

論文後半では、試料の断面構造の評価を行うために FIB による試料の加工を行った。イオン源にはガリウムを用いた。SEM 同様イオンビームの照射によるチャージアップにより観察像のドリフトが生じ加工領域が動いてしまうため、オスミウムによる導電性処理を行ったのち、加工後の SEM 観察を行うため、観察前に再度導電性処理を行った。実際の手順は以下の通りである。

断面観察手順

- ① 試料へのオスミウムコート(7 nm)
 - ② FIB による加工
 - ③ 加工領域へのオスミウムコート(3 nm)
 - ④ SEM による断面観察
-

第3章 各種成長条件が膜質に与える影響

塩化物原料である BCl_3 を原料に用いたサファイア基板上への薄膜成長は先行研究が存在せず、結晶成長に関する知見が一切報告されていない。そこで本章では、各成長条件が薄膜成長に与える影響を調査した結果をまとめた。まず 3.1 節では、炉内圧力を大気圧および減圧(20 kPa)に設定し各圧力での成長温度依存性を調査し成長圧力および成長時基板温度の影響を比較した。3.2 節では 3.1 節の結果を踏まえ、結晶性の向上が確認された減圧での高品質化、発光特性の向上に向けた成長条件の探索を行うため、各種成長条件依存性を調査した。

3.1 大気圧成長と減圧成長の比較

まず始めに、反応炉内の圧力を大気圧および減圧(20 kPa)に設定し、成長時基板温度を変化させ薄膜成長を行った結果を示す。成長時基板温度は、基板表面における成長前駆体の拡散に大きく影響することから、特に結晶性および表面平坦性の向上が期待される。3.1.1 に大気圧成長での、3.1.2 に減圧成長での試料の成長温度依存性を示し、最後にその結果を比較した。また、本節の実験を進めるにあたり設定した原料供給量等の基本的なパラメータは、本研究室で行われた先行研究⁷²⁾で得られた知見を参考に決定した。

3.1.1 大気圧成長での成長温度依存性

大気圧での成長温度依存性を調査した結果を本項に示す。

● 成長条件

表 3.1 に成長温度を 1300 ~ 1700 °C の間で変化させ、成長した試料の作製条件一覧を示す。成長手順は 2 章で述べた順序に従って行った。また、成長前には成長温度で 10 分間、 NH_3 を流し窒化処理を行ったあと薄膜成長を行っている。窒化処理に関しては、成長温度依存性の調査の前に行った先行実験において、結晶性向上につながることを示唆する結果が得られている。成長条件は当研究室における先行研究で、李惠映氏が調査を行った BCl_3 および NH_3 供給量依存性のデータから、最も結晶性が向上した条件を基に決定した。

表 3.1 試料成長条件

		窒化温度 (°C)	各成長温度
窒化条件	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン(N ₂ のみ)	1000
		バリア (N ₂ のみ)	500
		NH ₃ ガスライン N ₂ :NH ₃	3000:500
		総ガス流量	5000
		窒化時間 (min)	10
		成長温度 (°C)	1300 ~ 1600
成長条件	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン N ₂ :BCl ₃	900:100 (BCl ₃ 実供給量: 0.03)
		バリア (N ₂ のみ)	500
		NH ₃ ガスライン N ₂ :NH ₃	3260:240
		総ガス流量	5000
		成長時間 (min)	120

● 結晶性評価

図 3.1 に、薄膜の XRD パターンの成長温度依存性を示す。表 3.2 には、観測された h-BN (002) 回折の回折角、強度および半値幅(FWHM)の数値化データを示す。成長温度 1300 °C の試料からは、基板からの回折のほかに、強度は非常に弱い h-BN (002) 回折が観測された。その回折強度は成長温度の上昇に伴い増大し、1500 °C において最大強度、半値幅も最小の値となった。このことから、1500 °C での成長において結晶性が最も向上し、c 軸に強く配向した薄膜が成長したと考えられる。一方で、成長温度をさらに上昇させると、1600 °C で作製した試料からは h-BN (002) 回折がほとんど消滅し、低角側に非常に弱くブロードな乱層型窒化ホウ素(t-BN)からの回折のみが観測された。また、この温度では AlN (002) からの回折強度が 1500 °C 以下の条件に比べ著しく増大することから、基板表面の窒化が促進されていると考えられる。成長温度を 1700 °C まで上昇させると、h-BN (002) 回折が再び観測されたが、同時に t-BN からの回折も同時に観測された。また、AlN (002) 回折強度がさらに増大したことから、表面窒化がさらに進行したと考えられる。

1600 °C 以上で薄膜の結晶性が急激に低下し、t-BN からの回折が観測された原因としては、成長温度 1600 °C 以上では成長前の基板表面状態が、1500 °C と比べ大きく異なっているためと考えられる。実際に、窒化のみを行った基板表面の光学顕微鏡像からは六角形状のピットが多数形成されていることが確認されており、成長温度での窒化または成長中の基板窒化が過度に進行したことで、表面状態が悪化し薄膜の特性が急激に低下したと考えられる。1700 °C において、結晶性に回復傾向がみられるのは、温度上昇により結晶化の度

合いが基板窒化や分解の影響を相対的に上回ったことが原因の1つと推測している。

図 3.2 に out-of-plane XRD 測定で最も結晶性が良好であった、1500 °C で成長した試料の面内の配向性を in-plane XRD で評価した結果を示す。この測定では、h-BN (100)面を検出しているが、 ϕ によらず一様にブロードな回折が観測されることから、薄膜の大部分の領域は特定の面内配向のない多結晶であると推測される。しかし、微弱ではあるが約 60°ごとに現れる回折が確認できるため、部分的にはあるが基板の結晶対称性を反映した面内方位に揃って成長していると考えられる。また、触診式段差計を使用した膜厚測定から算出した本試料の成長速度はおよそ 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ だった。

図 3.3 に 1500 °C で成長した試料の表面 SEM 像を示す。SEM 像からは、グレインが集まったような様子が観察された。同様に異なる成長温度で作製したその他の試料からは、グレインのサイズが約 100 nm から 500 nm へと成長温度の上昇に伴って大きくなることが確認されたが、特定の面内配向を示すようなグレインの形成は観察されなかった。

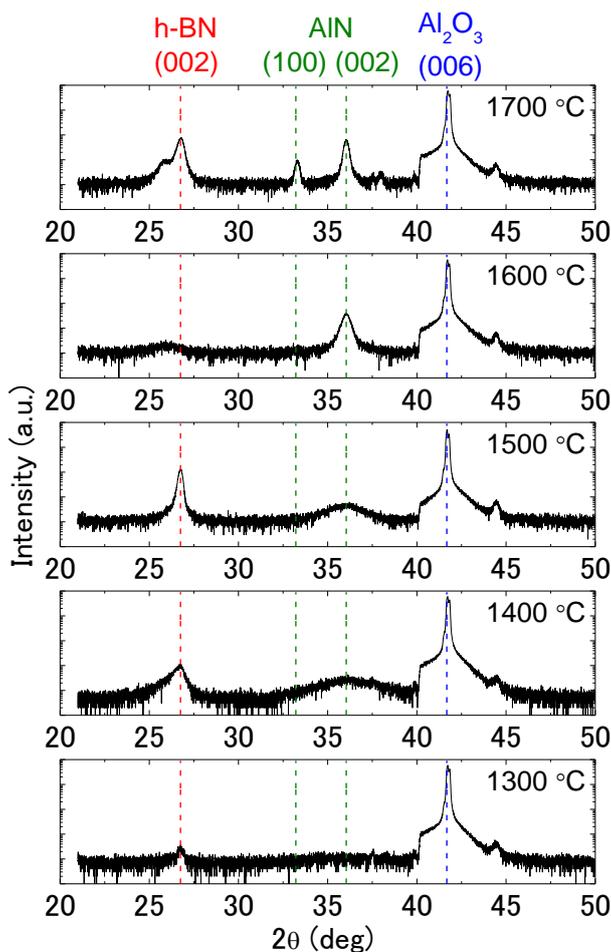


図 3.1 XRD パターンの成長温度依存性

表 3.2 図 3.1 に示した試料の回折ピーク位置、強度および半値幅

成長温度 (°C)	h-BN (002)		
	2θ (26.74 °)	強度(cps)	FWHM(°)
1700	26.78	729	0.50
1600	25.93	32	0.33
1500	26.75	1280	0.25
1400	26.75	85	0.58
1300	26.78	23	0.28

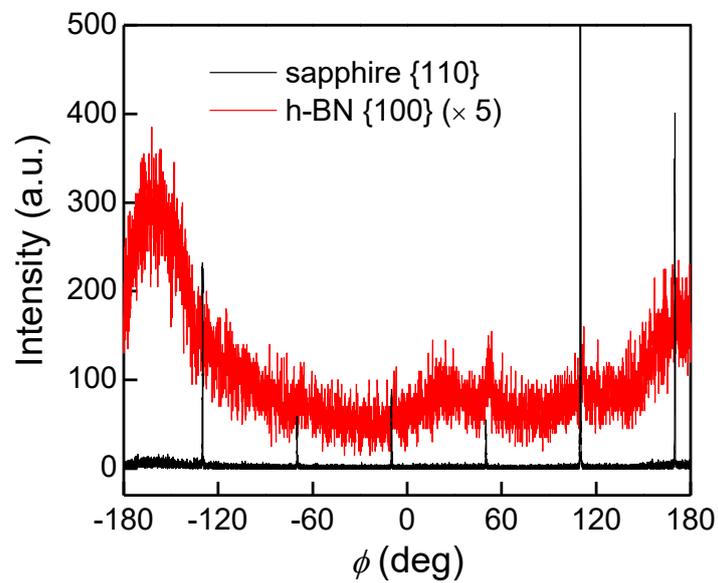


図 3.2 成長温度 1500 °C で成長した試料の in-plane XRD パターン

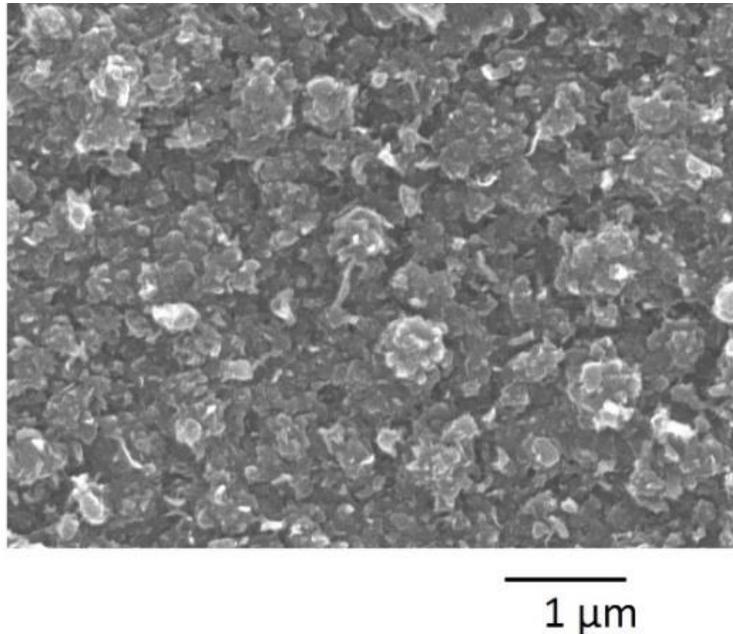


図 3.3 1500 °C で成長した試料の表面 SEM 像

● 発光特性評価

図 3.4 に図 3.1 に示した試料の CL スペクトルを示す。成長温度 1300 °C の試料からは、起源が明らかになっていない弱くブロードな発光が 350 nm 付近に観測された。成長温度の上昇にともない h-BN 中の窒素サイトを炭素ないし酸素の不純物が占有した際に観測される 320 nm 帯の発光が増大し、1500 °C ではこの発光が支配的となった。この傾向は、図 3.5 で示した薄膜の結晶性の向上にみられる、部分的な h-BN の形成によるものと考えられる。しかし、1600 °C で作製した試料からは 350 nm 帯の発光のみが観測され、1700 °C で作製した試料からは再び 320 nm 帯の発光が合わせて観測された。高温領域での特性に関しては、XRD 測定において観測された結晶性の低下および t-BN の形成を反映した結果であると考えられる。

以上の結果から、大気圧成長では 1500 °C で作製した試料において、部分的に c 軸配向した h-BN 薄膜が得られ、不純物ではあるが h-BN に特徴的な発光特性が観測された。一方で、1600 °C 以上での高温領域での成長においては、基板窒化が促進されたことによる表面状態の悪化により、薄膜の特性が低下することがわかった。

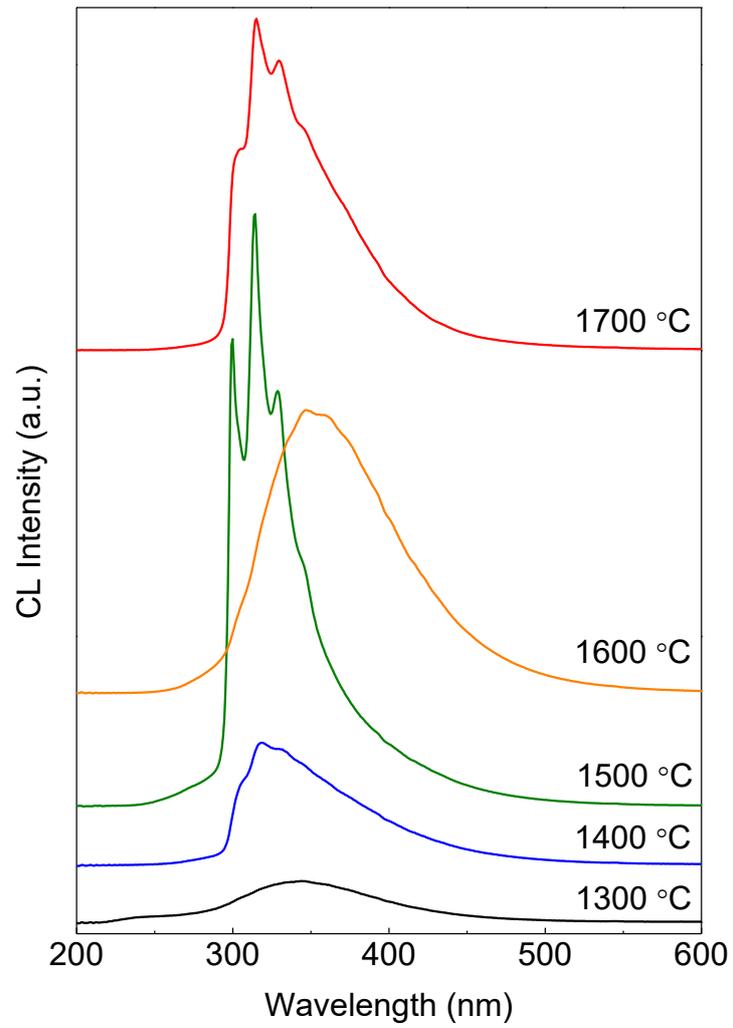


図 3.4 CL スペクトルの成長温度依存性

3.1.2 20 kPa での成長温度依存性

3.1.1 で得られた大気圧成長の結果と比較するため、大気圧成長と同じ総ガス流量を維持したまま、設定可能な中で最も低い圧力(20 kPa)での成長温度依存性を調査した。

また、減圧成長を行うにあたり、CVD 装置に減圧に対応するための改良を加えた。その内容を以下に簡単にまとめる。

CVD 装置改良内容

- 基板設置方法の変更

大気圧成長時は、基板を試料ホルダに設置したのみで固定などは行っておらず、ガス流に対して下流方向に 2°ほど傾いた状態で成長を行っていた。しかし、減圧成長を行った際に再現性が著しく低下する、ガス導入時などに基板が脱落する等の問題が生じたため、基板をスリットに設置した際に生じる隙間で傾きが生じないように、BN 製構造体で基板裏面からガスに対して垂直になるように固定することでこの問題を解決した。

- 原料供給ノズルの変更

使用した CVD 装置の原料供給ノズルは、BN 製ノズルと石英管を組み合わせた構造をしている。そのため減圧成長を行った際に、接合部からガスが混入し供給管内で反応が起こることが懸念される。この構造は、本来は加熱部に近い部分を BN 製部材により構成することで高温での成長に対応するためのものであったが、大気圧成長での成長温度依存性から、高温では基板窒化により表面状態が悪化するため、現在の装置構成では高温度域での成長が高品質化には有効ではないと考えられること、また減圧成長により反応炉内の高温領域の温度分布が下流側に移動すると考えられることから、石英管を基板手前まで挿入し BCl_3 ガスを導入する構造へ変更した。

● 成長条件

表 3.3 に試料作製条件を示す。成長温度は 1000 ~ 1400 °C の間で 100 °C 刻みで変化させた。サーマルクリーニング後にロータリーポンプを用いて炉内を減圧にし、成長終了後大気圧へ昇圧し、そのうち大気圧成長同様に降温している。それ以外の手順は 2 章で示した手順に従って行った。成長前の窒化は各成長温度で 10 分間とした。成長条件に関しては、基本的に大気圧成長の条件に準じるが、原料供給量のみ減圧成長に適した値に変更している。これは減圧成長開始後大気圧成長と同じ条件で成長を行った結果、原料分圧の変化または流速の増加に起因すると考えられる成長速度の著しい低下がみられ、薄膜成長がほとんど確認されなかったためである。そのため BCl₃ 供給量を 0.03 から 0.05 sccm に、NH₃ 供給量を 240 から 550 sccm に変更し、薄膜が成長する条件で成長温度依存性を調査した。また、これに伴い薄膜の面内分布に変化が見られたため、これを改善するためバリア層に流す N₂ 流量を 0.5 から 0.25 slm に変更している。減量分の N₂ は総流量を一定に保つため、流量が多く最も外側を流れる、NH₃ 希釈用 N₂ に加えた。

表.3.3 試料作製条件

		窒化温度 (°C)	各成長温度
窒化条件	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン(N ₂ のみ)	1000
		バリア (N ₂ のみ)	500
		NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	3000 : 500
		総ガス流量	5000
		窒化時間 (min)	10
		成長温度 (°C)	1000 ~ 1400
成長条件	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃ (BCl ₃ 実供給量: 0.05)	833 : 167
		バリア (N ₂ のみ)	250
		NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	3200 : 550
		総ガス流量	5000
		成長時間 (min)	120

● 結晶性評価

図 3.5 に XRD パターンの成長温度依存性を示す。表 3.4 には h-BN(002)の回折角、強度および半値幅を示す。20 kPa での成長では、すべての成長温度で h-BN(002)回折が観測された。1000 °C ではその回折強度は微弱だが、成長温度の上昇に伴い増大している。回折強度は 1200 °C において最も増大し、半値幅についても最も小さくなることから、この温度において h-BN の結晶成長が促進され、結晶性が向上したと判断できる。1300 °C 以上では成長温度の上昇とともに、h-BN(002)回折の半値幅が増大し、さらに低角側に t-BN のブロードな回折が観測されたことから、h-BN 以外の相が混入していることを示唆する結果が得られた。

大気圧成長同様に試料の面内の結晶方位を評価するため、out-of-plane XRD 測定から最も結晶性がよいと考えられる 1200 °C で作製した試料について in-plane XRD 測定を行った。図 3.6 に 1200 °C で成長した試料の in-plane XRD パターンを示す。今回の測定においても、h-BN{100}およびサファイア{110}からの回折を検出し、図中においてそれぞれ赤線および黒線で示した。図中に示すように、結晶の対称性を反映したほぼ 60°毎の六回対称性の回折ピークが観測された。これらの回折角のずれは 2.5 ~ 3°であり、無歪状態の h-BN<100>とサファイア<110>方向が揃った場合に見積もられる 1.93°に近い値である。そのため、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単結晶であると判断できる。また、in-plane XRD パターンから確認された面内の方位関係は{100}_{h-BN} // {110}_{sapphire} で、先行研究の報告とも一致している⁷³⁾。

図 3.7 に各成長温度で成長した試料の表面 SEM 像を示す。成長温度 1000 °C で作製した試料からは、直径 200 nm 程度の上面がフラットなグレインの形成が確認できる。このような上面がフラットなグレインは、成長温度の上昇に伴いそのサイズが増大し、1200 °C で作製した試料からは約 1 μm 程度のフラットな上面を有するグレインが横方向に成長、結合している様子が観察された。また、部分的にはあるが正六角形状のパターンが見られることから、この温度で横方向成長が支配的におこったと考えられる。しかしながら、1300 °C で作製した試料からは、横方向へ支配的な結晶成長は確認されず、1400 °C で作製した試料からは大気圧成長で見られた非常にラフな、特定の配向がみられない表面状態が観察された。

以上の結果から、20 kPa の減圧成長では大気圧成長よりも低い温度領域、1200 °C 付近において結晶性が向上し、単結晶薄膜が得られたと考えられる。このように結晶性が向上した理由としては、減圧成長により原料ガスが基板表面で拡散、反応するのに十分な時間が確保できたことが考えられる。1200 °C で作製した試料の成長速度はおおよそ 0.4 μm/h と、大気圧成長の成長速度(0.5 μm/h)と比較して低下していることもわかった。減圧での成長速度は、原料供給量の再設定を行っているため、大気圧成長と比較することは難しいが、成長圧力を含めた成長条件および速度の最適化が、高品質化につながったと考えられる。

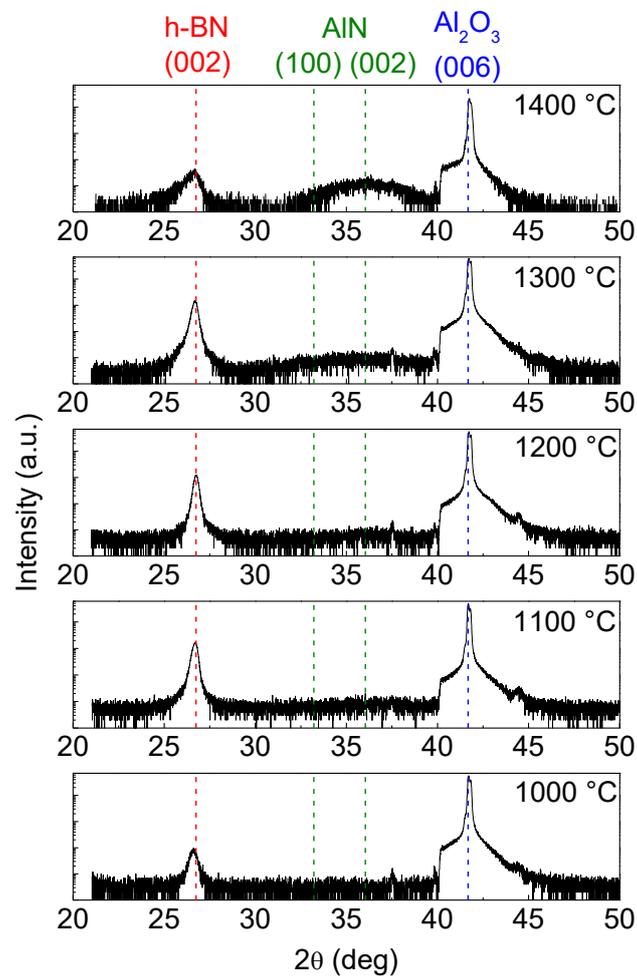


図 3.5 XRD パターンの成長温度依存性

表 3.4 図 3.5 に示した試料の回折ピーク位置、強度および半値幅

成長温度 (°C)	h-BN(002)		
	2θ (26.74 °)	強度(cps)	FWHM(°)
1400	26.54	45	1.5
1300	26.69	1488	0.30
1200	26.76	1238	0.25
1100	26.76	941	0.28
1000	26.62	97	0.3

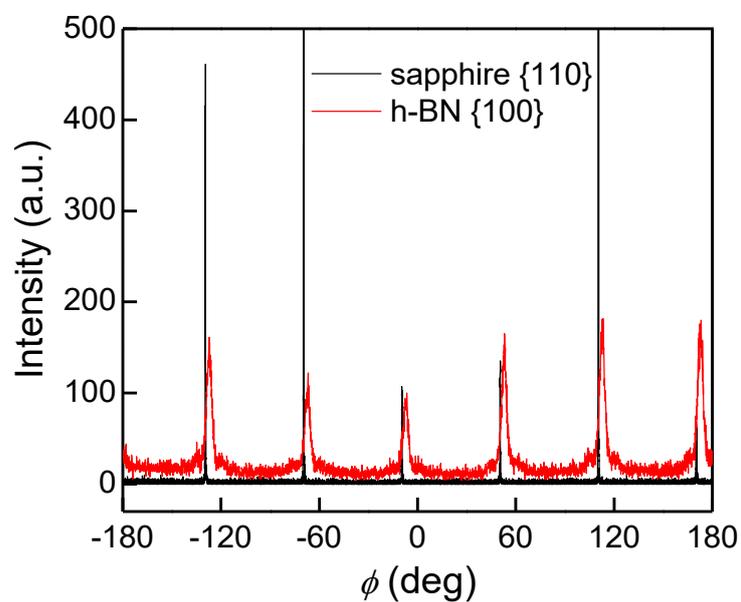


図 3.6 成長温度 1200 °C で成長した試料の in-plane XRD パターン

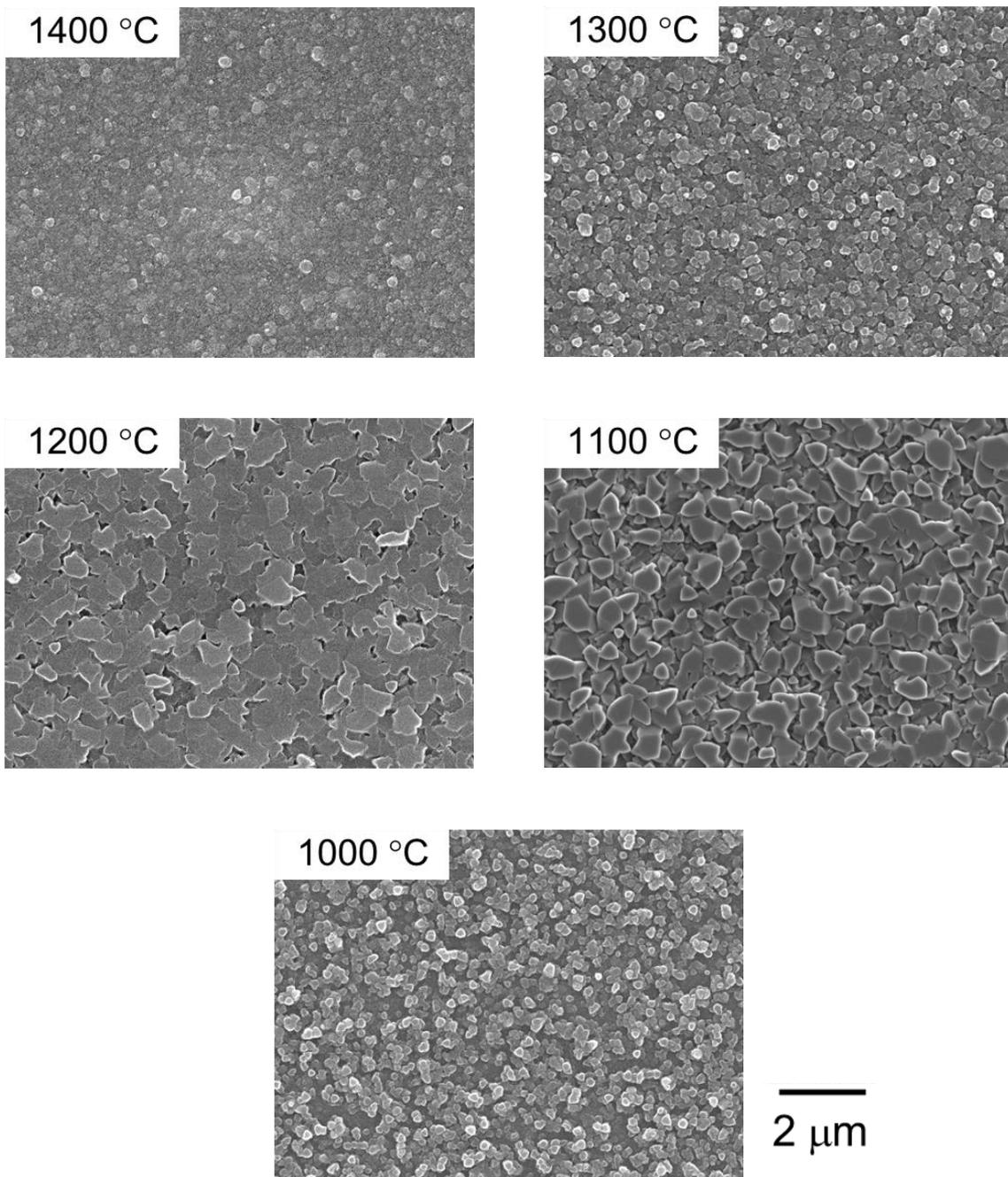


図 3.7 異なる成長温度で成長した試料の表面 SEM 像

● 発光特性評価

図 3.8 に図 3.5 に示した試料の CL スペクトルを示す。成長温度 1000 °C で作製した試料からは、弱くブロードな 320 nm 帯の不純物発光が観測された。この発光は成長温度の上昇とともに増大し、1300 °C で最も発光強度が強く、明確なスペクトルが観測された。1400 °C では、350 nm 帯の起源不明の発光が観測され、これらは、XRD パターンに見られる結晶性を反映した結果と考えられる。

この結果から、発光特性に関しても結晶性と同様に、成長温度 1200 ~ 1300 °C で成長した試料から h-BN に関連した特徴的な特性が観測された。ただし、320 nm 帯の発光は窒素サイトを占有した炭素ないし酸素により形成される準位を起源とする発光であると考えられるため、この発光が強いことは、同時に不純物濃度が高いことを示唆しており、この結果からこれ以上の特性の良し悪しを判断することは難しい。また、不純物の起源としては、昇温に使用しているカーボンヒーター、試料入れ替え時に反応炉を大気開放していることによる炉内への水分の付着等が主な理由として考えられる。

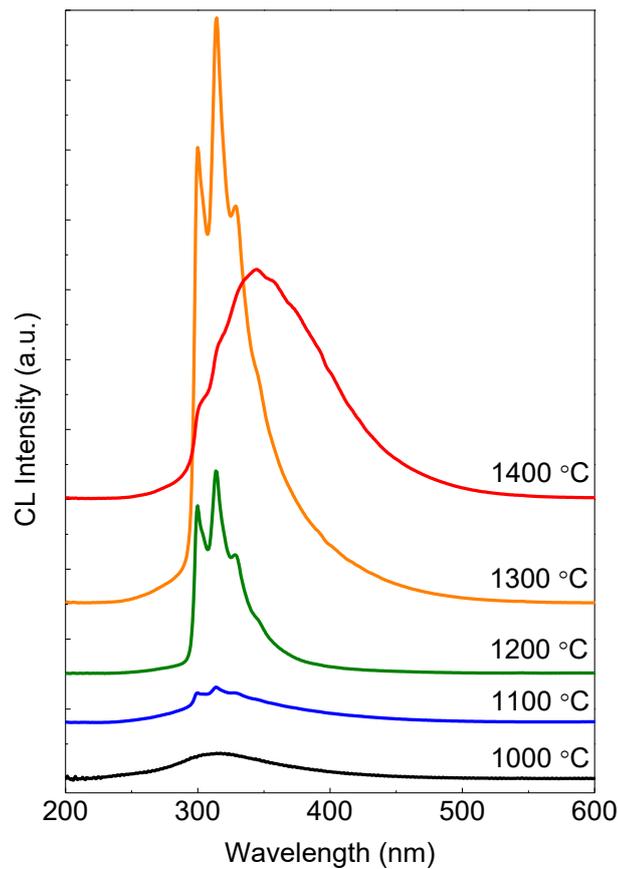


図 3.8 CL スペクトルの成長温度依存性

- 大気圧成長と減圧成長の比較のまとめ

大気圧成長および 20 kPa 成長での成長温度依存性から得られた知見を以下にまとめる。

- 反応炉内を大気圧に設定し成長温度依存性を調査した結果、作製した試料の結晶性および発光特性は、成長温度 1500 °C 付近において最も改善された。しかしながら、この試料は部分的に c 軸に配向しているものの大部分は多結晶で、発光特性評価からは h-BN に特徴的な不純物発光のみが観測された。また、1600 °C 以上では結晶性、発光特性ともに低下することが確認された。この原因としては、過度の窒化による成長前基板の表面状態の悪化が考えられ、現在の装置構成、使用基板では高温域での結晶成長は難しいと考えられる。
- 大気圧成長との比較として、減圧成長での成長温度依存性を調査した結果、成長温度 1200 °C において h-BN に特徴的な不純物発光を示す単結晶 h-BN 薄膜の作製を達成した。薄膜の特性が向上した理由としては、減圧および成長条件の変更により成長環境および速度が最適化され、原料ガスが基板上で拡散、反応する時間が確保されたためと考えられる。

以上の結果から、本研究で使用した原料、基板、装置構成では減圧での成長が薄膜の高品質化に有効であると結論できる。一方で、単結晶成長した h-BN 薄膜であってもその発光特性は波長 320 nm 付近に特徴的なスペクトルをもつ h-BN に特徴的な不純物発光が支配的で、本研究の目標とする固有の励起子発光は観測されなかった。この不純物発光と励起子発光の関係については、バルク結晶の先行研究において元素分析を用いた比較が報告されており、炭素および酸素不純物の低減が励起子発光の増大につながると報告されている²⁷⁾。この報告を踏まえると、薄膜の発光特性を向上し励起子発光を得るためには不純物源の低減、窒素空孔の低減が有効であると考えられる。そのため、薄膜の発光特性改善に向けて減圧での成長条件の探索を行った結果を次ページ以降に示す。

3.2 発光特性改善に向けた成長条件探索

3.2.1 減圧成長における原料ガス供給量依存性

3.1 に示したように、20 kPa での成長により単結晶薄膜成長を達成し、減圧成長が h-BN 薄膜の高品質化に有効であることを示した。本節では薄膜の発光特性改善に向けた、減圧成長での成長条件の探索のうち、原料ガスの供給量が結晶成長に与える影響を調査した結果を示す。

(1) BCl₃ 供給量依存性

● 試料作製条件

表 3.5 に作製条件一覧を示す。作製手順は 3.1.1 で示した手順と同様である。BCl₃ 供給量は 0.05 から 0.4 sccm の間で変化させ、NH₃ 供給量に関しては 200 sccm に固定した。NH₃ 供給量が 20 kPa と大きく異なるのは、この間に装置に落雷被害があったため、新たなマスフローコントローラを使用し、次項に示す NH₃ 供給量依存性をもとに値を再設定したためである。成長前の基板窒化は成長温度で 10 分間、成長圧力は 5 kPa である。また、同一の成長時間で BCl₃ 供給量のみを変化させると原料の総供給量に差が生じ比較が難しくなるため、供給量と成長時間の積から成長中の総供給量が一定になるように、成長時間を調整した。

なお、5 kPa 成長ではロータリーポンプの排気量との関係で総供給量を 2.75 slm とした。

表 3.5 試料作製条件

		窒化温度 (°C)	1200
窒化条件	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン (N ₂ のみ)	550
		バリア (N ₂ のみ)	125
		NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	1575 : 500
		総ガス流量	2750
		窒化時間 (min)	10
		成長温度 (°C)	1200
成長条件	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン	BCl ₃ = 46, 91, 182, 368
		N ₂ + BCl ₃ = 550	(実供給 0.05, 0.1, 0.2, 0.4)
		バリア (N ₂ のみ)	125
		NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	1875 : 200
		N ₂ + NH ₃ = 2075	
		総ガス流量	2750
		成長時間 (min)	240, 120, 60, 30

● 成長速度の BCl₃ 供給量依存性

表 3.6 に各試料の膜厚を測定した結果を示す。この表から、BCl₃ 供給量 0.1 ~ 0.4 sccm の試料に関しては比較的膜厚が揃っているが、BCl₃ 供給量 0.05 sccm の試料では極端に膜厚が低下していることがわかる。また、図 3.9 に試料の膜厚と成長時間から算出した 1 時間当たりの成長速度を BCl₃ 供給量に対してプロットしたグラフを示す。このグラフから成長速度はほぼ BCl₃ 供給量に比例していることがわかる。このことから今回実験を行った範囲では h-BN の結晶成長は BCl₃ 供給律速であると考えられる。しかしながら、直線を外挿した場合に原点を通らないことから、供給した原料が基板上以外で消費され、一定量の原料が成長に寄与していないと考えられる。

図 3.10 に BCl₃ 供給量 0.2、0.4 sccm で作製した試料の表面モフォロジーを SEM により評価した結果を示す。BCl₃ 供給量 0.2 sccm の試料では、上面がフラットで直径約 0.5 μm 程度のグレインの形成が確認された。BCl₃ 供給量 0.4 sccm で作製した試料からは、上面がフラットで六角形状の上面の周囲にファセットを有する 1 μm 程度のグレインの形成が観察された。横方向の成長速度に換算すると、それぞれ 0.5 μm/h、2 μm/h と、図 3.10 に示した縦方向の成長速度と比較すると、BCl₃ 供給量の増加に伴い横方向への成長速度が増加していることがわかった。

以上の結果から、h-BN の結晶成長の成長速度は BCl₃ 供給量に比例し増加するが、その縦方向および横方向への成長速度は、BCl₃ 供給量が増加するにつれて、横方向成長が支配的になることが明らかとなった。

表 3.6 BCl₃ 供給量と膜厚の関係

BCl ₃ 供給量 (sccm)	膜厚 (nm)
0.4	540
0.2	530
0.1	460
0.05	130

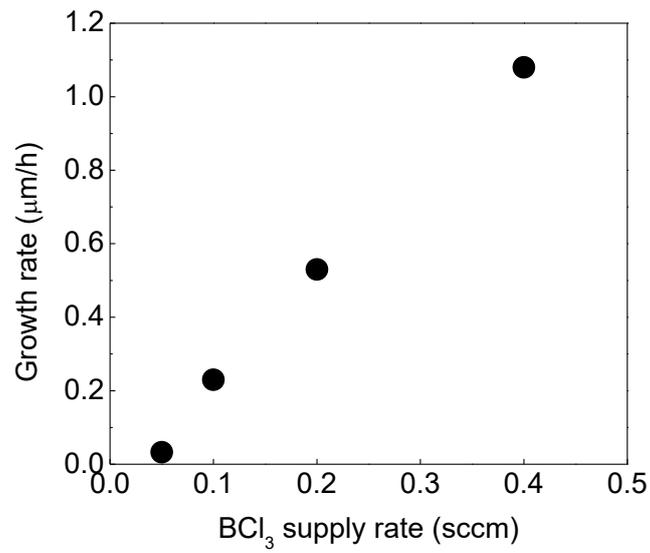


図 3.9 成長速度の BCl₃ 供給量依存性

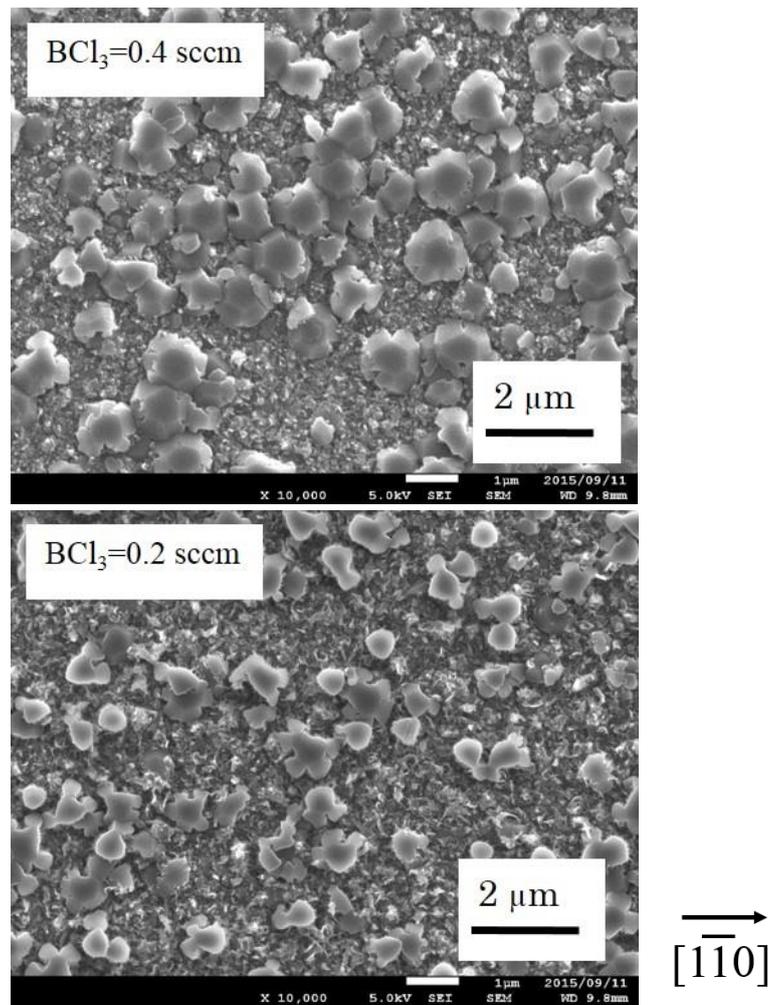


図 3.10 BCl₃ 供給量 0.4 sccm(上図)と 0.2 sccm(下図)で作製した試料の表面 SEM 像

● 発光特性評価

BCl_3 供給量を変化させ作製した試料の CL スペクトルを図 3.11 に示す。 BCl_3 供給量 0.05 sccm で作製した試料からは、サファイア基板からのブロードな発光のみが観測された。これは、前述した膜厚と関連して、膜厚が薄いため電子線が基板まで貫通し、主にサファイア基板が励起されたためと考えられる。 BCl_3 供給量の増加に従い、300~400 nm 帯のブロードな発光が増大するとともに、微弱ではあるが波長 215 nm 付近にはバンド端発光が観測された。300~400 nm 帯のブロードな発光の増大に関しては、膜厚の違いやグレインサイズ増大の影響に起因すると考えられるが、品質の違いに関して発光特性の評価からは有意な差は観測されなかった。

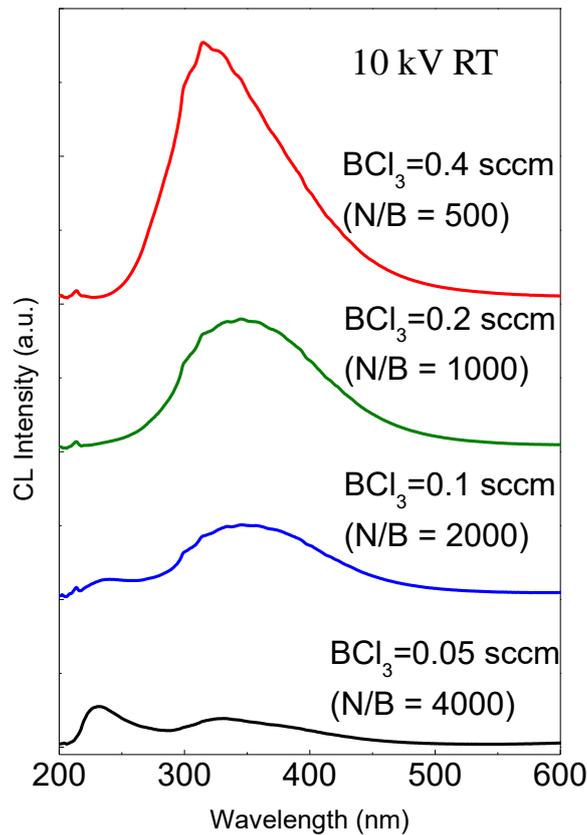


図 3.11 CL スペクトルの BCl_3 供給量依存性

(2) NH₃ 供給量依存性

● 試料作製条件

NH₃ 供給量依存性を明らかにするため、成長条件を表 3.7 に示す条件に設定し試料を作製した。代表的な値としては、BCl₃ 供給量を 0.1 sccm に固定し、NH₃ 供給量を 50 sccm から 600 sccm の間で変化させた。成長前の基板窒化は成長温度で 10 分間、成長圧力は 10 kPa である。

表.3.7 試料作製条件

窒化条件	ガス流量 (sccm)	窒化温度 (°C)	1200
		BCl ₃ ガスライン(N ₂ のみ)	1000
		バリア (N ₂ のみ)	250
		NH ₃ ガスライン N ₂ :NH ₃	3250:500
		総ガス流量	5000
		窒化時間 (min)	10
成長条件	ガス流量 (sccm)	成長温度 (°C)	1200
		BCl ₃ ガスライン N ₂ :BCl ₃	668:332
		N ₂ + BCl ₃ = 1000	(BCl ₃ 実供給量: 0.1)
		バリア (N ₂ のみ)	250
		NH ₃ ガスライン 実供給量	NH ₃ = 50, 100, 200, 300,
		N ₂ + NH ₃ = 3750	400, 600
		総ガス流量	5000
		成長時間 (min)	120

● 結晶性評価

NH₃ 供給量を変化させて作製した試料の XRD パターンを図 3.12 に示す。表 3.8 には図 3.12 に示した XRD パターンから得られた h-BN の回折角、強度、半値幅および膜厚を示す。また、図 3.13 には NH₃ 供給量と膜厚から求めた成長速度と半値幅の関係をプロットしたグラフを示す。

図 3.12 から NH₃ 供給量が 200 sccm までは、成長速度が増加しているが、供給量の増加に伴い成長速度は低下している。h-BN(002)回折の XRD パターン半値幅に関しては、NH₃ 供給量 400 sccm まではほぼ一定の値を示しているが、供給量を 600 sccm まで増大させると急激に増大していることから、NH₃ 分圧が高い条件では薄膜の結晶性が低下していると考えられる。

次に、図 3.14 に異なる NH₃ 供給量で作製した試料について、SEM を用いて観察した表

面モフォロジーを示す。下から NH₃ 供給量 200、400、600 sccm で作製した試料の SEM 像を示す。NH₃ 供給量 200、400 sccm の試料からは薄膜が上面がフラットなグレインと、特定の配向が確認できない無配向のグレインから構成されていることがわかる。無配向グレインの形成は供給量増加に伴い支配的となり、NH₃ 供給量 600 sccm からは上面がフラットなグレインはほとんど確認されなかった。

以上の結果から、NH₃ 供給量の増加に伴う無配向グレインの形成増加が、膜厚および結晶性の低下につながったと考えられる。このような傾向がみられる原因としては、NH₃ 供給量の増加に伴う NH₃ 分圧の上昇により、原料間の気相反応が増加し基板上への原料供給が減少した、または気相反応に伴う何らかの副生成物の形成が上面がフラットなグレインの形成を妨げたなどの可能性が考えられる。無配向グレインの形成過程に関しては、特定の配向が見られないことから気相反応の増加により形成された副生成物を核とした結晶成長が考えられる。薄膜形成過程に関する詳細な解析については、5章で述べる。

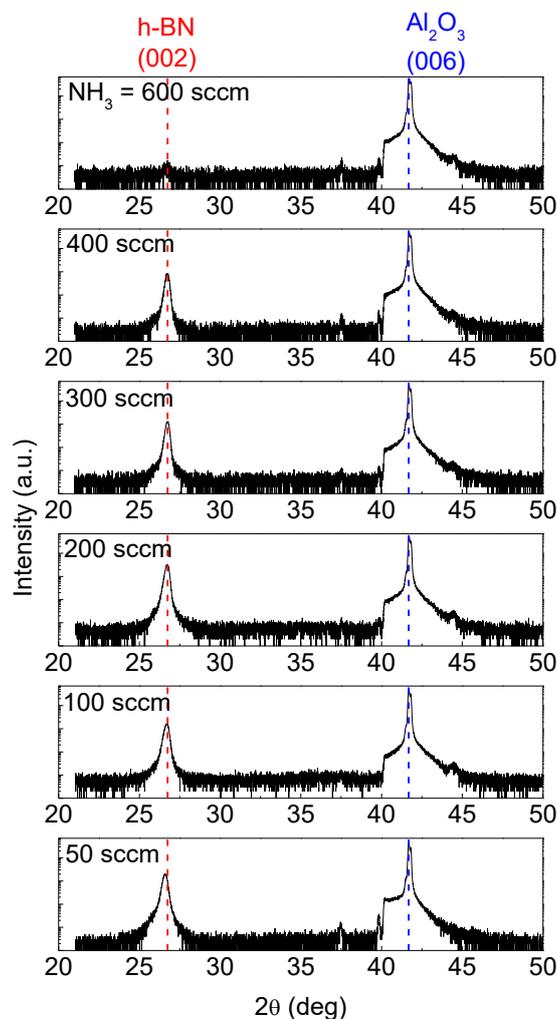


図 3.12 XRD パターンの NH₃ 供給量依存性

表 3.8 図 3.12 に示した試料の膜厚、回折ピーク位置、強度および半値幅

NH ₃ 供給量 (sccm)	膜厚 (nm)	h-BN(002)		
		2θ (26.74 °)	強度(cps)	FWHM(°)
600	220	26.74	17	0.43
400	300	26.69	1044	0.25
300	600	26.75	1287	0.25
200	880	26.75	3217	0.27
100	850	26.69	1635	0.3
50	660	26.59	1991	0.31

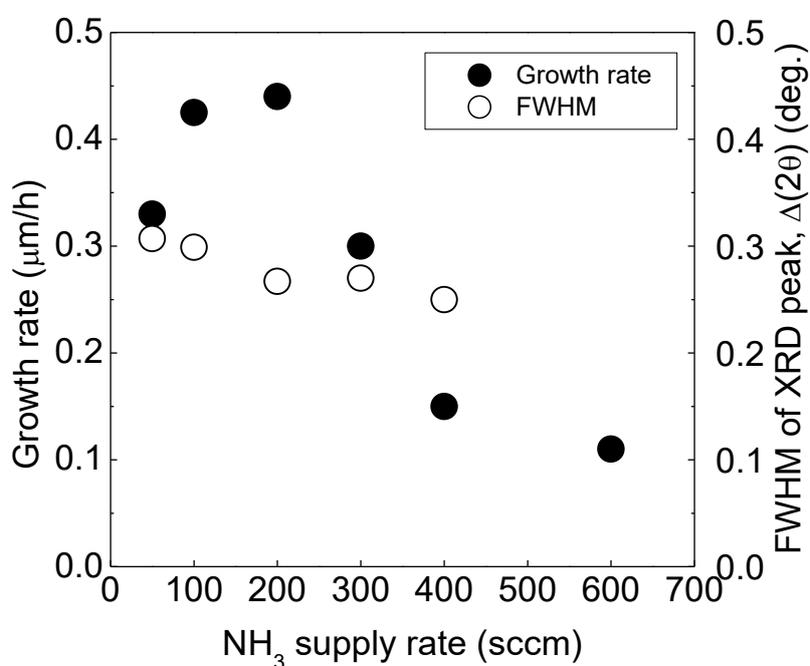


図 3.13 NH₃ 供給量に対する成長速度と(002)XRD ピークの半値幅の変化

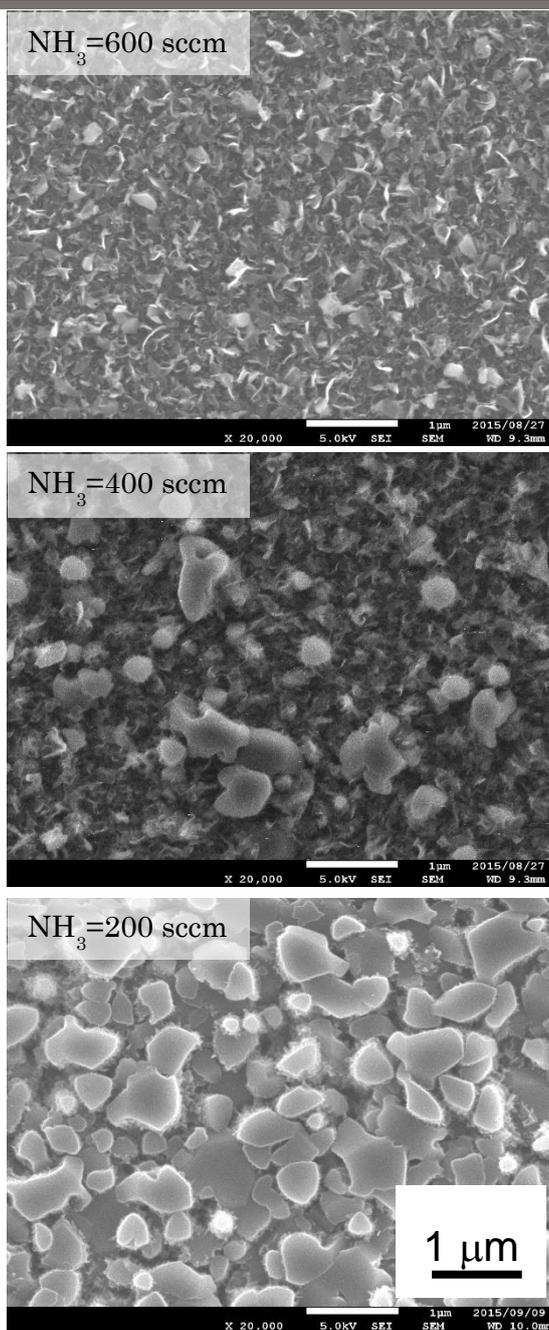


図 3.14 表面モフォロジーの NH_3 供給量依存性

● 発光特性評価

図 3.15 に図 3.12 に示した試料の CL スペクトルを示す。 NH_3 供給量 50 sccm で作製した試料からは、320 nm 付近にピークをもつ不純物発光が観測された。この発光は、 NH_3 供給量の増加に伴い増大し NH_3 供給量 200 sccm で最大となったが、さらなる NH_3 供給量増加に伴って減少し、 NH_3 供給量 600 sccm では基板からの発光のみが観測された。波長 215 nm 付近のバンド端発光については、非常に微弱ではあるものの NH_3 供給量 600 sccm 以外のすべての試料で観測され、200 sccm で最大強度となった。

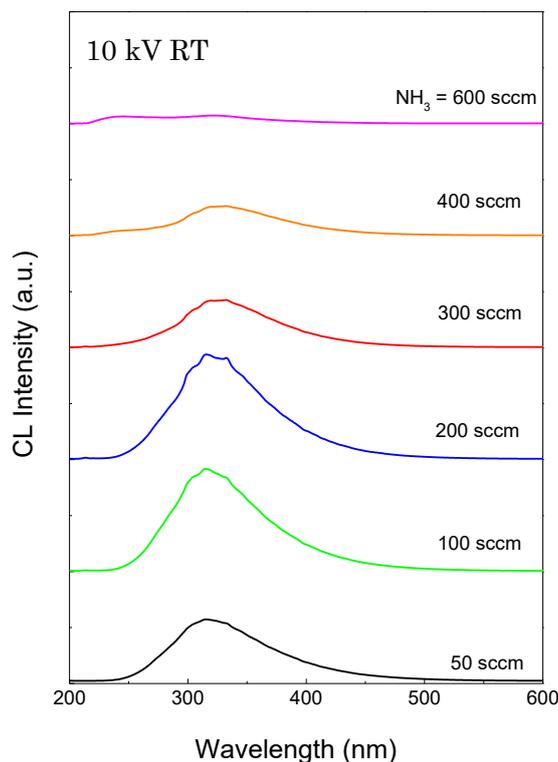


図 3.15 図 3.12 に示した試料の CL スペクトルの NH_3 供給量依存

● 減圧成長における原料供給量依存性まとめ

前項で得られた結果から、減圧成長が高品質な h-BN 薄膜成長に有効であることがわかった。これを踏まえ本項では、発光特性改善に向けた条件探索の一環として各原料の供給量が薄膜成長に与える影響を明らかにした。以下にその結果をまとめる。

- BCl_3 供給量依存性から、成長速度は BCl_3 供給量に比例するが、供給量増加に伴い横方向成長が支配的になることがわかった。また、これらの相関関係から、一定量の原料が薄膜成長に寄与せず、気相中などで消費されていると考えられる。
- NH_3 供給量依存性から、 NH_3 供給量 200 sccm の試料において上面がフラットなグレインの形成が確認され、波長 215 nm 付近のバンド端発光が最も増大した。 NH_3 供給量が過剰になるにつれ上面がフラットなグレインの割合は減少し、その一方で無配向グレインの形成割合が増加した。このような表面構造の変化に伴って膜厚の低下や結晶性の低下が観測されたことから、上面がフラットなグレインの形成が薄膜の高品質化につながったと推測される。
- また発光特性の観点からみると、10、5 kPa 成長ともに微弱ではあるがバンド端領域の波長 215 nm 付近に発光が観測されていることから、減圧での成長条件最適化が薄膜の高品質化、発光特性向上に有効であると結論できる。

3.2.2 成長圧力が発光特性に与える影響

前項では減圧成長において原料供給量が薄膜成長に与える影響を明らかにした。本項では、各成長圧力で条件探索を行った中で、最も発光特性が向上した試料を比較することで成長圧力が発光特性に与える影響について検討を行った。

● 試料作製条件

表 3.9 に試料作製条件をまとめる。比較に使用した試料は成長圧力 5、10、20 kPa で作製したもので、すべて 1200 °C に成長温度を固定した。各試料の原料供給量は表に示す値で作製した。

表.3.9 試料作製条件(成長圧力依存性)

		窒化温度 (°C)	1200		
		BCl ₃ ガスライン(N ₂ のみ)	550		
		バリア (N ₂ のみ)	125		
窒化条件	ガス流量 (sccm)	NH ₃ ガスライン N ₂ :NH ₃	1575:500		
		N ₂ + NH ₃ = 2075			
		総ガス流量	2750		
		窒化時間 (min)	10		
		成長温度 (°C)	1200		
		成長圧力 (kPa)	5	10	20
		BCl ₃ ガスライン 実供給量	0.1	0.2	0.1
		N ₂ + BCl ₃ = 550			
成長条件	ガス流量 (sccm)	バリア (N ₂ のみ)	125		
		NH ₃ ガスライン 実供給量	100	200	100
		N ₂ + NH ₃ = 2075			
		総ガス流量	2750	2750	2750
		成長時間 (min)	120		

● 各成長圧力で作製した試料の発光特性の比較

図 3.1 に成長圧力 5、10、20 kPa の各成長圧力で条件探索を行い、最も発光特性が向上した試料の CL スペクトルを示す。各試料とも、300 ~ 400 nm 帯の不純物発光が支配的ではあるが、すべての試料から波長 215 nm 付近にバンド端発光が確認できる。この発光は、特に成長圧力 10 および 5 kPa で作製した試料において明確に観測された。図中の挿入図にバンド端付近を拡大したものを示す。拡大図から発光波長をみると、波長 215 nm のシャープなピークと波長 220 nm にもピークが確認できる。ここで、これらの発光スペクトルの同定を行うため、先行研究でバルク結晶から得られた CL スペクトルを図 3.17 に示す²⁷⁾。図中緑線は固有の励起子発光(波長 215 nm)、それ以外の青線(波長 220nm)および赤線(波長 227nm)は機械的にバルク結晶を変形させ、意図的に積層欠陥を導入した試料から得られた積層欠陥に束縛された励起子発光であると報告されている。これらのバルク結晶から得られた発光と本研究で得られた発光スペクトルを比較すると、波長 215 nm は h-BN の固有の励起子、波長 220 nm の発光に関しても積層欠陥に束縛された励起子に由来する発光であると同定でき、特に減圧 10 kPa 以下において h-BN 固有の励起子に起因する発光を観測したと結論できる。

このような発光特性の向上が見られた理由としては、前項で述べた成長条件探索による結晶性の向上、窒素空孔の低減によるものと考えられる。特に 10 kPa 以下で発光特性が向上した理由は明らかではないが、同じ原料供給量である 20 kPa と 5 kPa で特性に大きな差がみられることから、減圧により原料ガスの分圧が低下することにより、気相反応が抑えられたことが高品質化につながったと推測される。

以上の結果から、不純物発光など解決すべき問題が未だ存在するものの、CVD 法によりサファイア基板上に作製した薄膜の高品質化、励起子発光を室温で示す薄膜の作製を達成した。CVD 法によるサファイア基板上への固有の励起子発光を室温で示す薄膜の作製は、測定を行った当時では世界初の報告であり、本研究で採用した原料組み合わせと減圧成長がサファイア基板上への高品質な h-BN 薄膜成長に有効であることを実証したと結論できる。

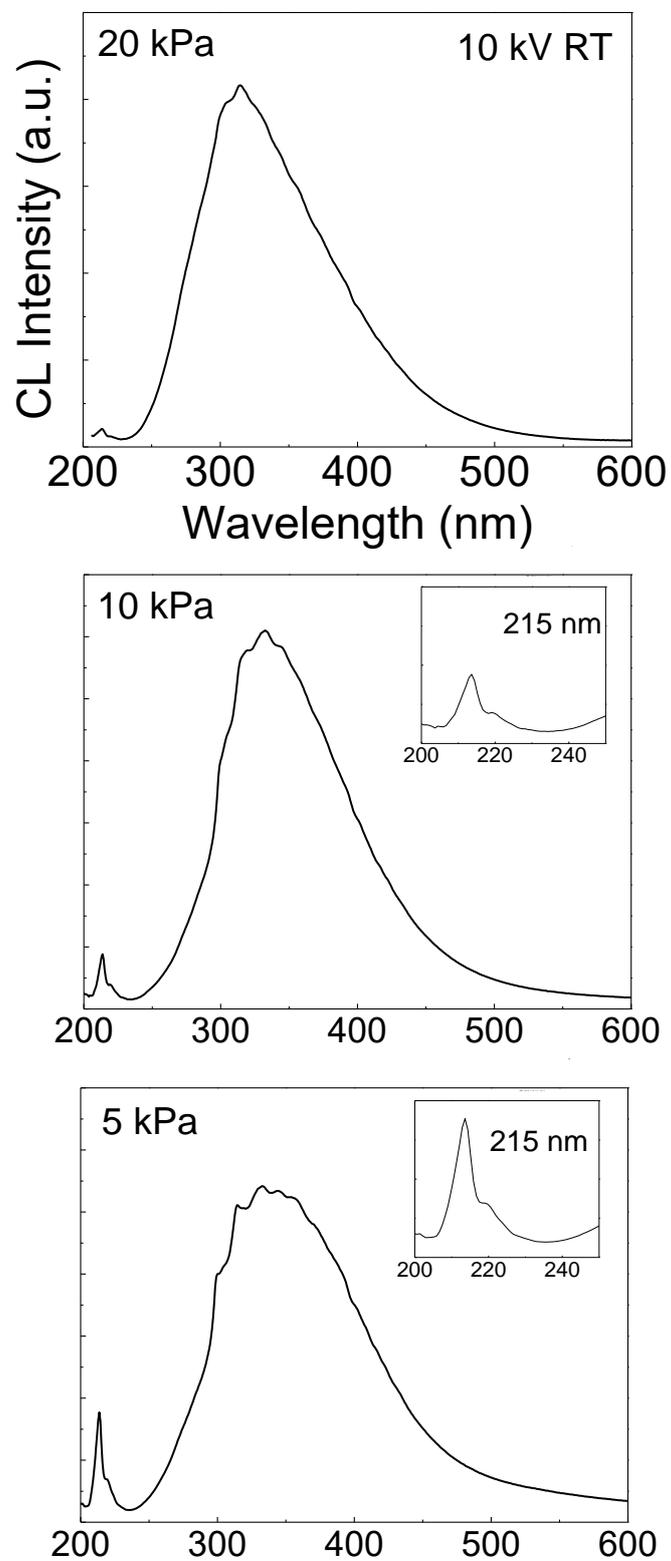
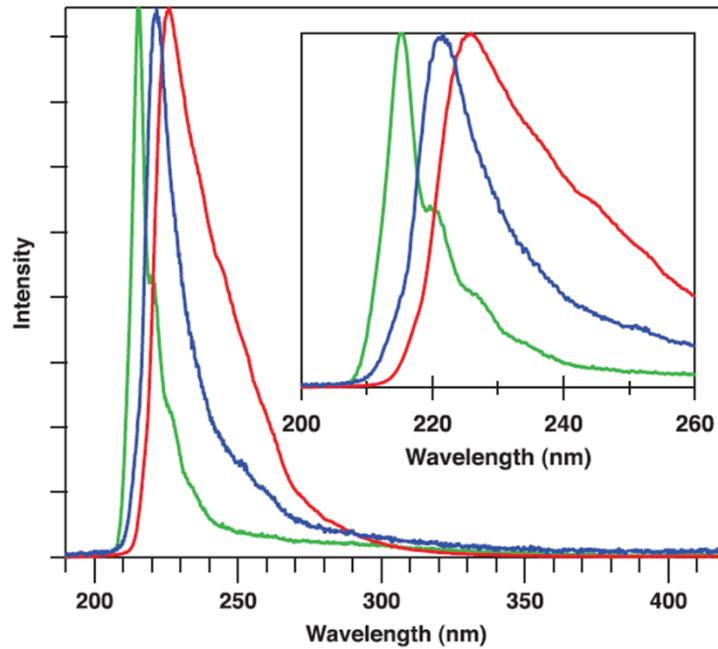


図 3.16 各成長圧力で作製した試料の CL スペクトル



215 nm ■■■ Free exciton emission
 220 nm } Exciton emissions bound
 227 nm } to stacking faults

図 3.17 バルク結晶から報告された CL スペクトル ²⁷⁾

4 章 詳細な膜質評価

3章で得られた結果から、サファイア基板上に CVD 法で作製した h-BN 薄膜から世界で初めて固有の励起子発光を観測した。一方で、このような発光特性が優れた試料に関する詳細な評価を行った報告はこれまでにない。また、先行研究と比較して、本研究で得られた $\sim \mu\text{m/h}$ という実用的な成長速度は、テキサス工科大のグループの報告を除き報告例がない。その報告の試料では、高さのそろった良好な表面が 2 次元的な成長により基板全面に形成されていることが示唆されているのに対し⁶⁵⁾、本研究で作製した試料の表面モフォロジーは 3 次元的で大きく異なることから、より詳細な評価を行うことで h-BN の結晶成長に関して有意義な知見が得られると思われる。

そこで本章では、固有の励起子発光を示す試料に対し、高分解能の XRD 装置を用いた結晶性評価、AFM による表面構造評価、SEM による表面および断面の膜構造の評価、常温・低温 CL 測定による発光特性評価、ミクロスコピックな CL 測定(CL マッピング)による膜構造と発光特性の関連性評価により、作製した試料の構造や特性の評価を行った。

4.1 評価に使用した試料の作製条件

表 4.1 に本節の評価に使用した試料の作製条件を示す。評価に使用した試料は、明確な固有の励起子発光を室温で示し、かつ試料全面に均一に高品質な薄膜が形成されているものを選定した。また、詳細は 5 章で後述するが、成長前の窒化について、バンド端発光を示す薄膜が成長する条件でその効果を比較したところ、薄膜の特性に変化が見られない、または条件によっては特性が低下することが確認された。このことから、プロセス簡易化のため窒化を行わず成長を行った。

表.4.1 試料作製条件

	成長温度 (°C)	1200
	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	368 : 182
	N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.2)
成長条件	ガス流量 (sccm)	125
	NH ₃ ガスライン	1675 : 400
	N ₂ + NH ₃ = 2075	
	総ガス流量	2750
	成長時間 (min)	120
	成長圧力 (kPa)	5

4.2 結晶性評価

本節では、XRD 測定による試料の同定および極点図測定による結晶性評価、AFM および SEM による形状および膜構造評価の結果を示す。

4.2.1 XRD 測定による結晶性評価

図 4.1 に試料の $2\theta \cdot \omega$ スキャンの結果を示す。XRD 測定にはリガク製 ATX-G を使用した。XRD パターンからは、 26.74° および 55.07° に h-BN (002) および h-BN (004) 回折が観測された。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (006) 回折と合わせて同定を行うと、作製した薄膜は c 軸に非常に強く配向していると結論できる。h-BN (002) 回折ピークから見積もられる c 軸方向の格子の間隔は 0.333 nm (c 軸方向の格子定数 0.667 nm) で、h-BN の格子面間隔の値 ($c = 0.666\text{ nm}$) とほぼ合致している。また、図 4.2 には h-BN (002) 面のロックンクカーブ測定 (ω スキャン) により結晶性を評価した結果を示す。ロックンクカーブから見積もられる半値幅は約 4800 arcsec と、テキサス工科大のグループから報告のあったサファイア基板上に MOCVD で作製した $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の薄膜の値 (385 arcsec) と比較して非常に大きい値となった⁶²⁾。

次に $2\theta \cdot \phi$ スキャン (極点図) の結果を示す。図 4.3 に h-BN {112} 付近を、図 4.4 に sapphire {113} 付近を検出した結果を示す。図 4.3 に示すように、試料からは 6 本の明確な回折が確認できる。図 4.4 のサファイア基板からの回折と比較すると若干ブロードであるものの、これらのピークは h-BN の六回対称性を反映したものであり、成長した薄膜が面内方向の配向性を有する単結晶であると結論できる。また、極点図から得られた薄膜と基板の面内配向の関係性は $\{100\}_{\text{h-BN}} // \{110\}_{\text{sapphire}}$ で、 20 kPa 成長で得られた結果とも一致している。

以上の結果から、成長した単結晶 h-BN 薄膜は c 軸に強く配向しているものの、ロックンクカーブの半値幅および極点図の若干ブロードなピークからは、成長した結晶が c 軸ごと傾いていることおよび面内でツイストしていることを示唆する結果が得られた。

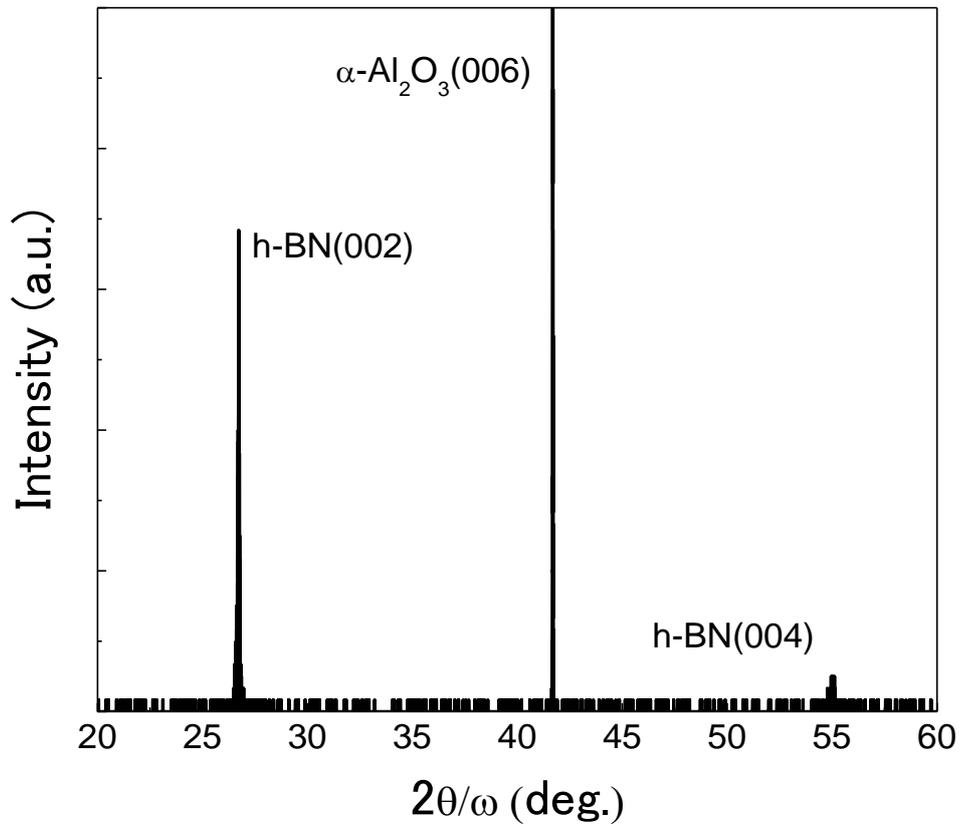


図 4.1 試料の XRD パターン(2θ - ω スキャン)

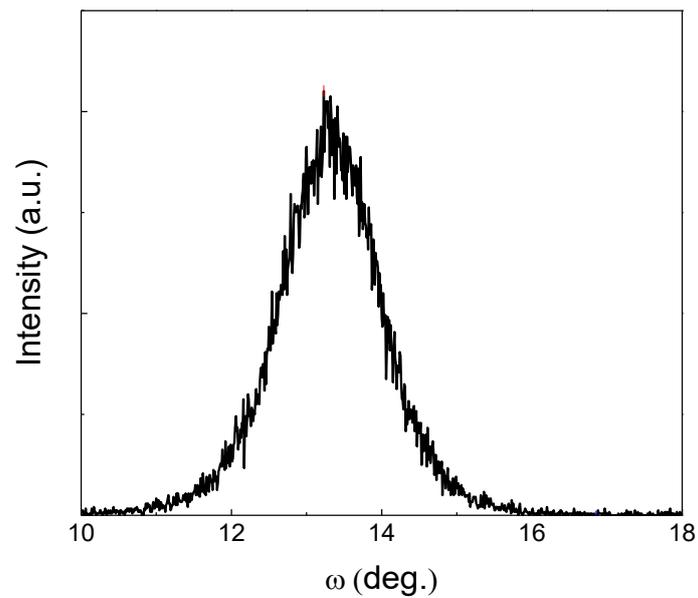


図 4.2 試料の XRD パターン(ω スキャン)

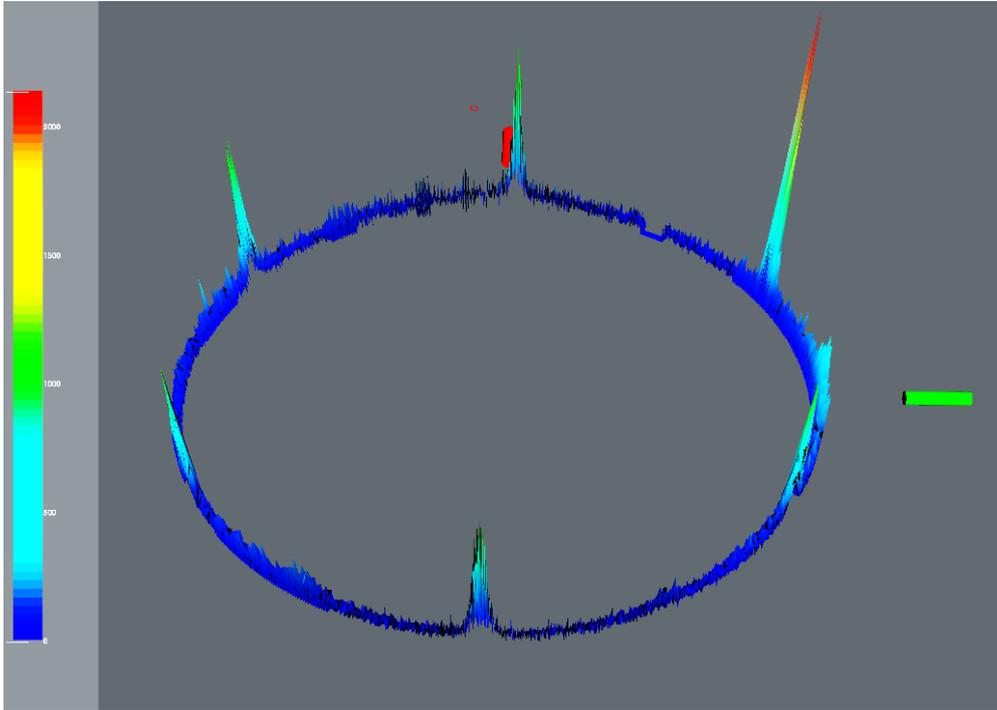


図 4.3 試料の h-BN{112}極点図

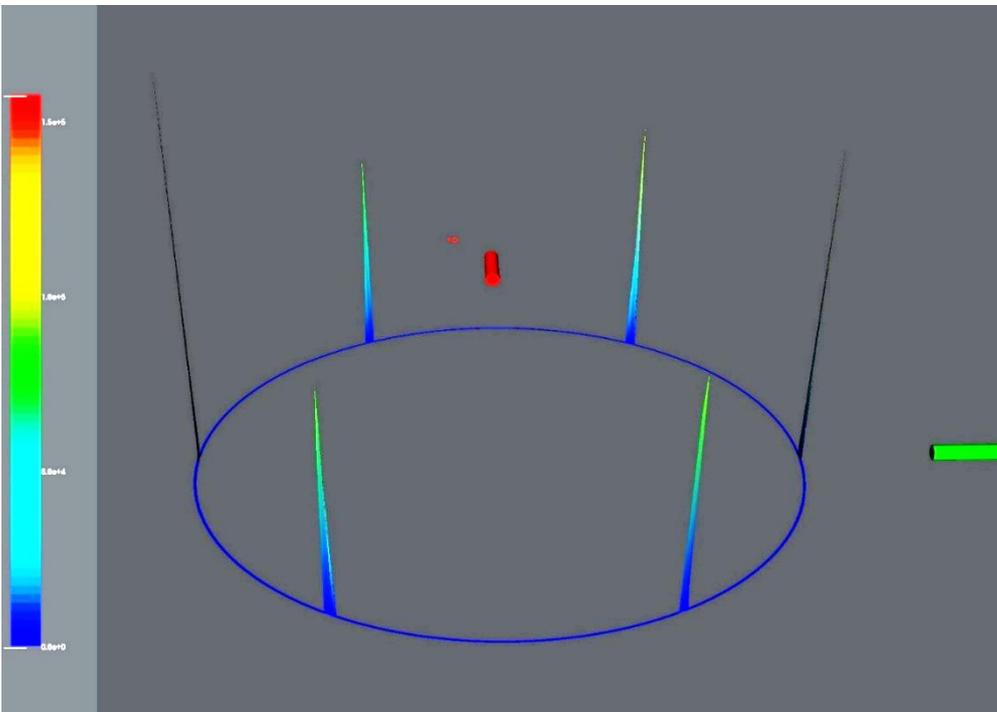


図 4.4 試料の sapphire{113}極点図

4.2.2 AFM および SEM による形状・膜構造評価

図 4.5 に AFM による表面形状の評価結果を示す。左図は上面図、右図は鳥瞰図である。図に示すように、作製した薄膜は直径およそ $0.5\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ の複数のサイズの上面がフラットなグレインにより構成されている。また、これらの上面がフラットなグレインにより表面に谷間が形成されていることが確認できる。図 4.6 には測定した AFM 像の断面プロファイルを示す。断面プロファイルからもわかるようにグレインの上面は非常にフラットであるが、完全に水平ではなくグレインごとに異なる方向に上面ごと傾いている様子が確認できる。この結果は 4.2.1 の XRD 測定から得られた、グレインの傾きを示唆する結果とも合致している。しかしながら、今回の結果からは傾きの補正を行う基準面を測定できていないため、その角度に関する議論を行うことは難しい。

次に SEM による評価結果を示す。図 4.7 および図 4.8 に上面図および鳥瞰図をそれぞれ異なる倍率で撮影したものを示す。AFM で得られた結果と同様に、成長した薄膜は上面がフラットなグレインにより構成されており、部分的にはあるが一部のグレインから結晶構造を反映したと思われる六角形状や、上面にステップが形成されている様子が確認できる。また、一部のグレインには斜めのファセットのような構造が確認できるが、詳細に関しては TEM などによる評価が必要である。形成角度に規則性が見られないことや、ファセットの面上にもステップの形成が見られることから、上面がフラットなグレインの側面から斜め方向に c 軸配向したグレインが形成されている可能性がある。

また、AFM 像から確認されたグレインにより形成される谷間領域には、特定の配向を示すような形状が見られない(ここでは無配向グレインと称する)グレインが形成されている。このようなグレインは、谷間領域を埋めるだけではなく、上面がフラットなグレインの側面にも、それに似た針状の形状をもつ微細なグレインの形成が確認できる。これらについてはより詳細な分析が必要であるが、側面からの成長または、気相反応等で生じた結晶が付着しそれを核とした形成過程などが可能性として考えられる。

次に、図 4.9 に試料の断面図を示す。断面の加工は FIB によるエッチングにより行った。断面からは、黒色の帯の下側にサファイア基板と h-BN 薄膜の界面が確認できる。個々のグレインに注目すると、SEM 像などから観察された上面がフラットなグレインは、基板との界面から、横方向には隣り合うグレインと密に、縦方向にコラム状に結晶成長していることがわかった。また、断面にみられる黒色の帯状の領域に関しては、現時点では、加工や測定によるものなのか、それとも薄膜の特性の変化を反映したものなのかは明らかになっていない。断面図から計測した h-BN 薄膜の厚さは約 $1.3\ \mu\text{m}$ で、成長速度に換算すると約 $0.65\ \mu\text{m/h}$ となった。また、断面図からは一部隣接するグレインに覆いかぶさるような構造が確認されているが、詳細な構造に関しては TEM による評価が必要である。

なお、基板との界面の位置に関しては、元素分析などでその位置を決定することが理想だが、今回行った測定では断面方向からの評価を行うことができなかったため、複数個所で同様に断面観察を行った結果、および類似した条件の試料の膜厚を触診式段差計で測定した

結果を参考に決定した。また、グレインの谷間領域に形成される無配向のグレインについては、断面から形状を確認することはできなかった。これに関しては、エッチングレートの違いにより、無配向グレインが加工開始 1、2 分で瞬く間にエッチングされてしまうことが原因と考えられる。

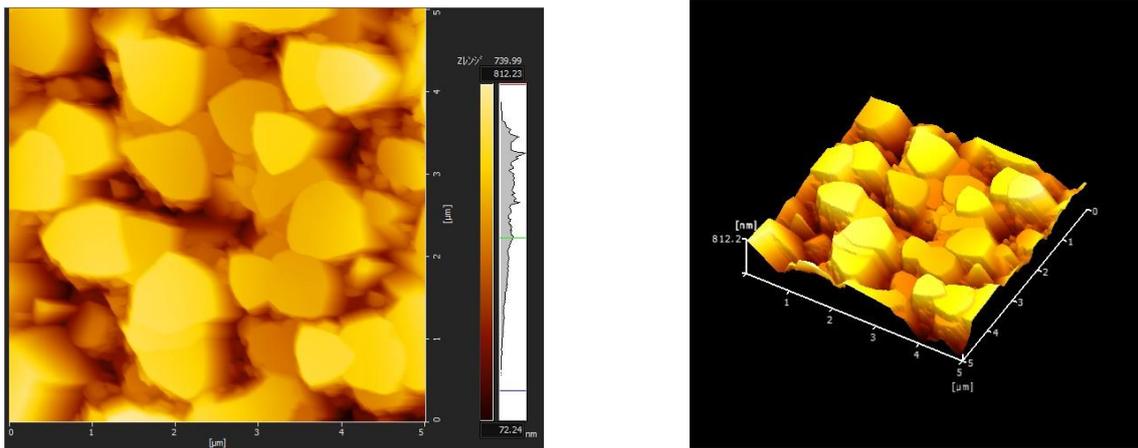


図 4.5 試料の表面 AFM 像(左図：上面、右図：鳥瞰)

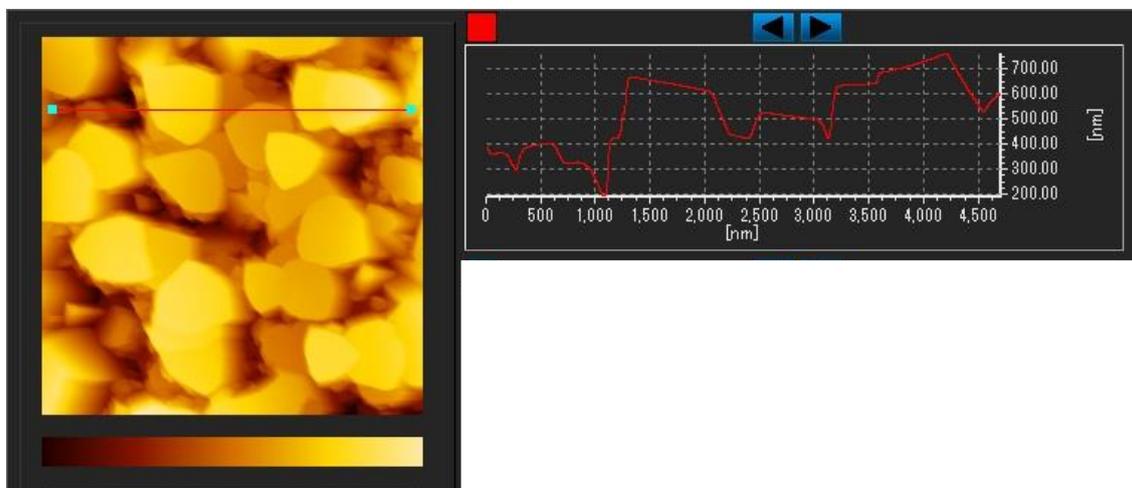


図 4.6 AFM 像の断面プロファイル

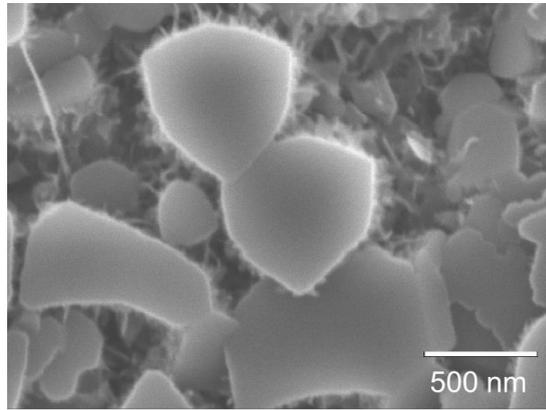
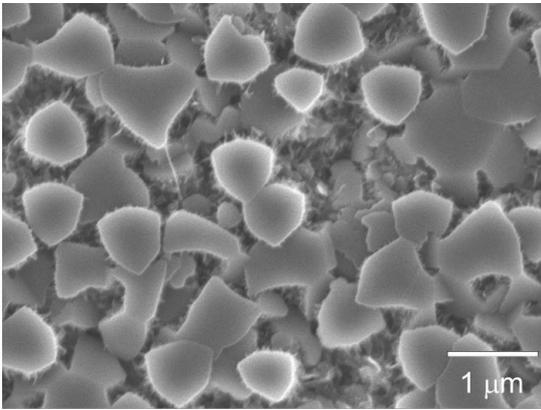


図 4.7 試料の表面 SEM 像

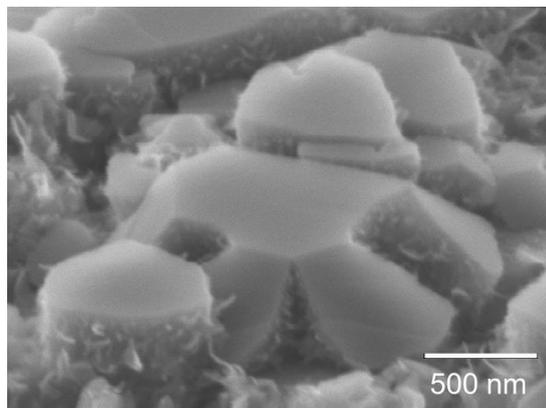
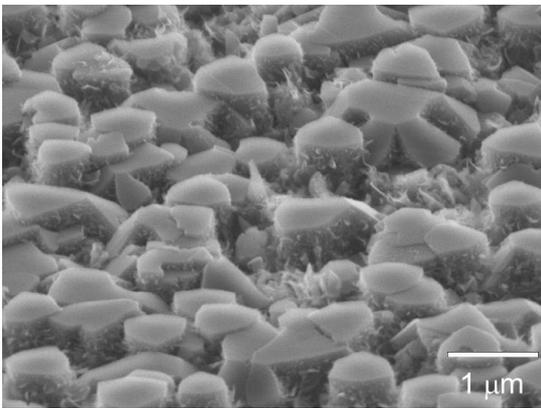


図 4.8 試料の表面モフォロジー(鳥瞰図)

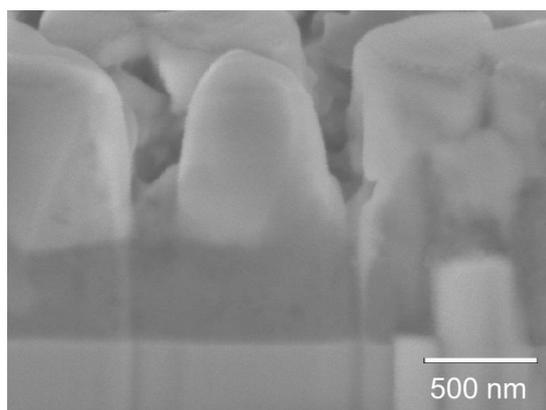
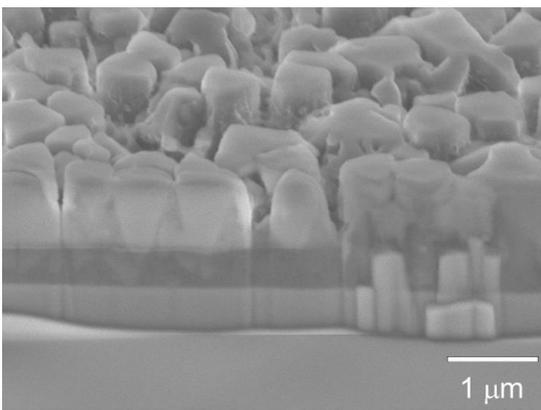


図 4.9 試料の断面 SEM 像

4.3 発光特性評価

本節では、試料の発光特性から薄膜の品質を議論する。初めに本研究室所有の CL 装置で室温の発光特性の評価を行った結果を示したのち、低温 CL により発光特性を評価した結果を示す。なお、低温 CL の評価については、東北大学多元物質科学研究所所有の低温 CL 装置で測定を行った。

4.3.1 室温での CL 特性評価

初めに本研究室所有の CL 装置を使用し、室温で発光特性を評価した結果を示す。使用した試料は 4.1、4.2 節で結晶性評価に使用した試料である。

図 4.10 に室温で測定した CL スペクトルを示す。CL スペクトルは大きく分けて 2 つの発光帯からなる。波長 215 nm に観測されたシャープな発光は、バルク結晶のスペクトルとの比較から固有の励起子発光であると同定できる。また、このシャープな発光の長波側に現れる波長 220 nm 付近の発光についても同様の比較から、積層欠陥に束縛された励起子を起源とする発光であると同定できる。300 ~ 400 nm 帯の発光に関しては、320 nm 付近をピークとする複数のシャープなピークからなる発光と 350 nm 付近をピークに持つブロードな発光、400 nm 付近のブロードな発光により構成されている。320 nm 付近の発光については、バルク結晶を用いた発光と元素分析の比較から窒素サイトを占有した不純物を介した発光であることが報告されているが、後者の 2 つの発光についてはその起源について定量的な分析を行った報告がされておらず、起源は明らかになっていない。

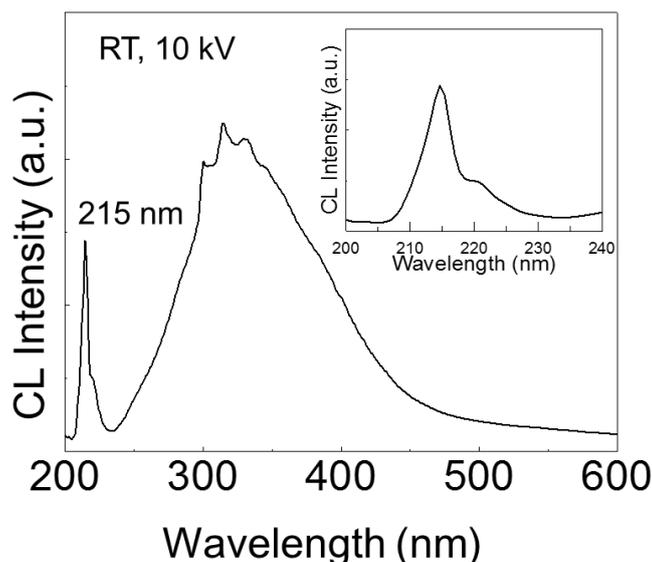


図 4.10 試料の CL スペクトル

4.3.2 低温での CL 特性評価

表 4.2 に低温 CL 測定に使用した試料の作製条件を示す。また、本研究室の設備で評価を行った表面 SEM 像と室温 CL スペクトルを図 4.11 に示す。測定に使用した試料は、コラム状のグレインにより構成され、室温で不純物帯の発光が支配的ではあるが、明確な固有の励起子発光を示すものを選定し、東北大学において測定を行った。

表.4.2 低温 CL に使用した試料の作製条件

成長条件	成長温度 (°C)	1150
	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	459 : 91
	N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.1)
	バリア (N ₂ のみ)	125
	ガス流量 (sccm)	
	NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	1975 : 100
	N ₂ + NH ₃ = 2075	
	総ガス流量	2750
	成長時間 (min)	120
	成長圧力 (kPa)	5

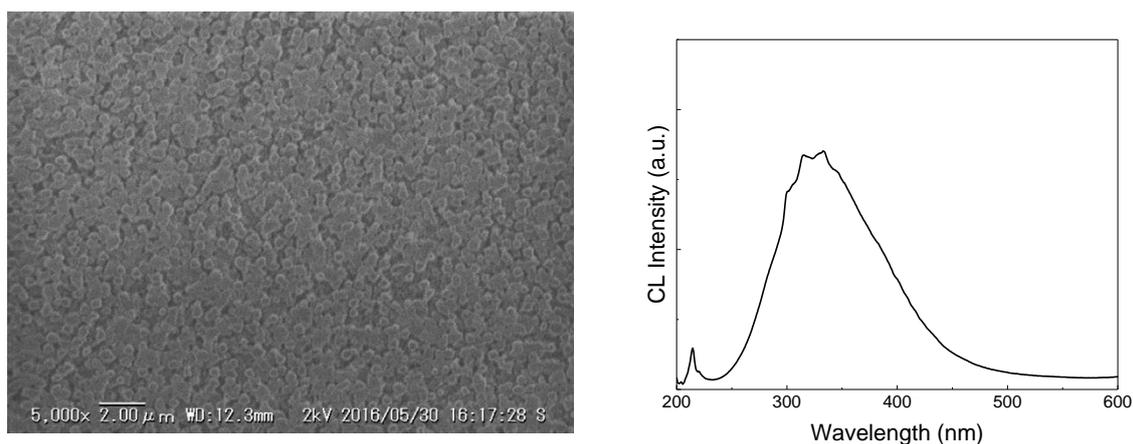


図 4.11 試料の表面 SEM 像および CL スペクトル

図 4.12 に CL スペクトルを示す。図中の青線が低温 10 K で測定した CL スペクトルを、赤線が室温 300 K で測定した CL スペクトルを示している。室温スペクトルからは不純物発光に加え、1 桁以上強度の大きい固有の励起子発光が波長 214.5 nm(5.78 eV)付近に観測された。低温で測定したスペクトルからは、231 nm ~ 209.5 nm(5.37 ~ 5.92 eV)のバンド端領域にシャープな発光ピークが複数観測された。これらの発光ピークに関しては、バルク結晶から報告されている低温 PL の値(図 4.13)に近いが、完全には一致していないため成長時や室温への降温で導入される基板との熱膨張係数の差からくるひずみなどが影響している可能性がある。これらの発光の起源等に関してはより詳細な分析による解明が必要である。

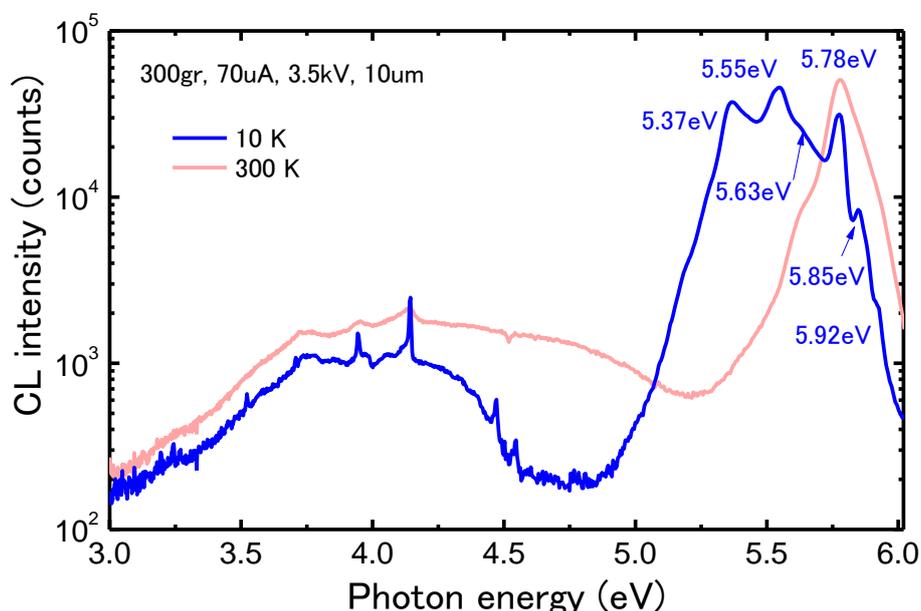


図 4.12 低温(10 K : 青線)および室温(300 K : 赤線)CL スペクトル

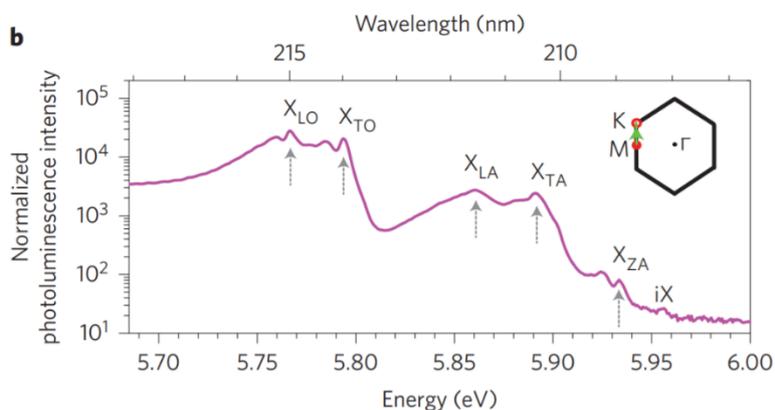


図 4.13 バルク結晶の低温(8 K)PL スペクトル¹²⁾

4.4 膜構造と発光特性の関連性

本節では、試料の膜構造と発光特性の関連性について議論する。これまでに明らかにしたように、本研究で作製した薄膜はコラム状のグレインと無配向のグレインにより構成されている。また発光特性に関しても、バンド端発光だけでなく不純物や起源が明らかになっていない発光などが同時に観測されている。今後、より一層の薄膜の高品質化を図るためには、これらの構成要素が薄膜の特性に対しどのような影響を与えているのかを明らかにすることが重要であると考えられる。そこで、本節ではミクロスコピックな CL 測定を用いて、膜構造と発光特性の関連性について検討を行った結果を示す。

4.4.1 ミクロスコピックな CL 測定

本項の測定では、日本電子製 EPMA JXA-8320 にオプションとして備え付けられている CL 測定系を用いて特定波長の発光の面マッピングを行った。

4.1 節で示した試料に対し評価を行った結果を以下に示す。図 4.14 に測定位置の表面 SEM 像を、図 4.15 に各波長での CL マッピング像を上から波長 215 nm、318 nm の順に示す。比較を容易にするため、図中の赤丸内で比較を行う。赤丸内には 4.2 節で確認されたコラム状のグレインが 4 つ存在しており、その周りの谷間領域は無配向のグレインによって埋められている。

まず、波長 215 nm の固有の励起発光をマッピングした像と SEM 像を比較すると、バンド端発光はコラム状のグレインが存在している領域からのみ観測され、その周りの無配向グレインの領域からは一切観測されていないことがわかる。一方で、同じ個所で波長 318 nm の不純物発光を同様にマッピング像と比較すると、試料全体から発光が観測されているものの、不純物発光はグレインの谷間領域の無配向グレインから相対的に強く発光していることがわかった。この結果を踏まえると、本試料から観測された複数の発光が、それぞれ異なる構造のグレインをその起源としていると結論できる。

SEM

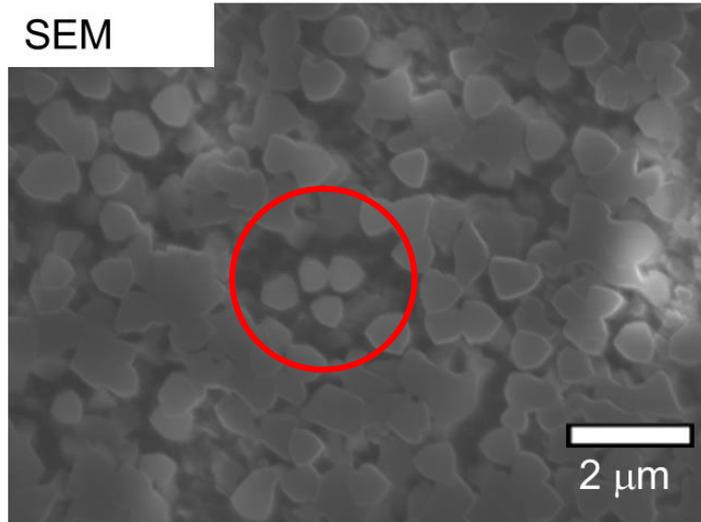
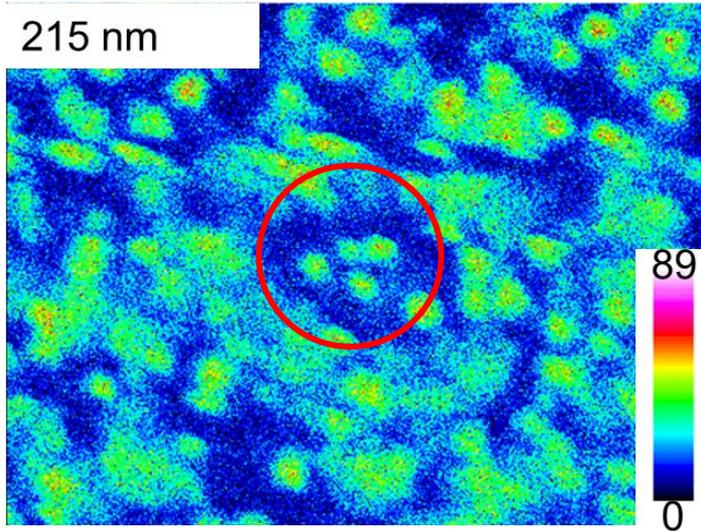


図 4.14 測定位置の SEM 像

215 nm



318 nm

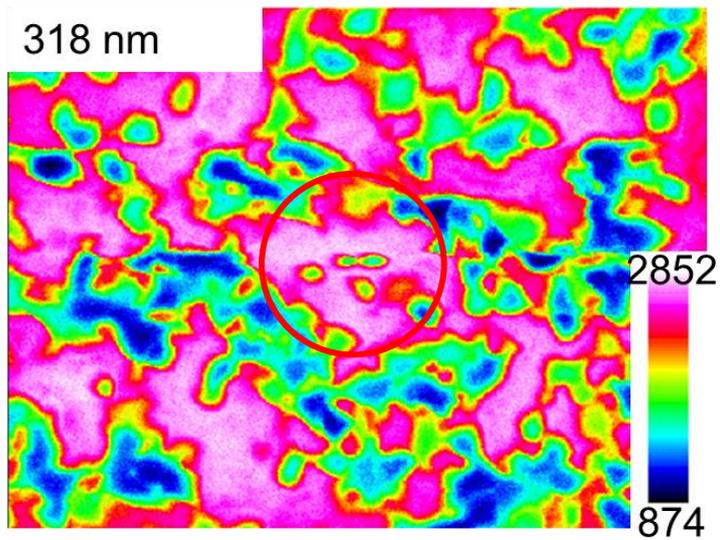


図 4.15 図 4.14 の位置での CL イメージ(上段：モニター波長 215 nm, 下段：318 nm)

4.4.2 膜構造と発光特性に関する考察

4章で得られた結果から、本研究で作製した試料の膜構造と発光特性について考察を行った。4章で得られた結果から明らかとなった膜構造と発光特性の関係は以下の通りである。

- 薄膜の結晶性評価結果から、本研究で得られた薄膜が上面がフラットなコラム状のグレインとその谷間領域に形成される無配向のグレインから構成されることがわかった。また、コラム状のグレインはc軸に配向し、部分的にチルトまたはツイストしていることがXRDおよびAFMから確認された。
- 発光特性評価からは、バンド端領域のh-BN固有の励起子に起因する発光や300~400 nm帯に不純物に起因する発光などが観測された。
- 低温CL測定からは、バルク結晶から報告された発光と同等の、h-BN固有の特性が観測され、本研究で作製したh-BN薄膜が高品質であることが証明された。
- これらの評価結果とその相関関係を調査した結果、作製した試料はc軸に配向しバルク結晶と同等の固有の励起子発光を示す高品質なコラム形状のグレインと、このグレインの谷間領域やグレインの側面に形成される不純物発光を相対的に強く示す無配向グレインの、それぞれ異なる特性を有する構造物から構成されていることが明らかとなった。

以上のように4章では、サファイア基板にCVDで作製した高品質な薄膜について主にその結晶性と発光特性、加えてその関連性に着目し詳細な評価を行い試料の特性を明らかにした。一方で、得られた結果からは薄膜の特性が未だ不十分であることも明らかになった。本章で明らかになった問題点とその解決策について以下にまとめた。

● 課題およびその検討

まず第一に挙げられるのは表面平坦性の改善である。現状、薄膜の表面には深さが最大で数百 nm ほどの谷間領域が存在しており、デバイス応用の観点からは薄膜表面の凹凸は望ましくない。この谷間をなくす、そのためのコラム状グレインの形成制御を行うことがより高品質な薄膜の作製に必要となる。

第二に挙げられるのは発光特性の改善である。薄膜の発光特性は不純物や起源の明らかでない発光が支配的で、そのほかに積層欠陥に束縛されることによる発光も確認されており、発光デバイスへの応用にはこれらの発光の低減が必要不可欠である。4章の結果を踏まえると、主な300~400 nm帯の発光低減にはその主な発光源となる無配向グレインの低減により大幅な発光特性の向上が見込まれる。

以上をまとめると、結晶性(表面平坦性)と発光特性の両面においてその特性を向上させるためには、不純物などの300~400 nm帯の発光源であると同時に、谷間領域に存在しコラム状グレインの形成および結合を阻害していると考えられる無配向グレインの形成を抑制

することが高品質化に有効であると考えられる。

5章では上記した観点から、さらなる薄膜の高品質化を達成するため、薄膜の形成制御に焦点を当てこれまでに報告されていない以下の点について、調査を行うこととした。

- ① 薄膜形成過程の解明
- ② 結晶成長の制御性の向上(無配向グレインの抑制、高品質なコラム状グレイン単一での層形成)

5 章 薄膜形成過程の解明および膜質改善の試み

4 章までに、サファイア基板上に CVD で作製した単結晶 h-BN 薄膜から世界で初めて明瞭な固有の励起子発光を観測し、またその起源がコラム状グレインにあることを明らかにした。一方で、デバイス応用の観点からは薄膜の特性は不十分であり、さらなる高品質化に向け h-BN の結晶成長をより高度に制御することが必要不可欠である。

本章では、薄膜の形成過程の解明や成長モードの制御、膜質改善に向けた取り組みについて結果をまとめた。

5.1 薄膜形成過程の解明

本節では薄膜形成過程の解明に向けて、同一条件かつ異なる成長時間の複数の試料を作製し時間経過に伴う膜構造の変化を明らかにした。

5.1.1 h-BN 薄膜形成の成長時間依存性

本項では、成長過程を明らかにするため、異なる特性を有する 2 種類(120 分成長した時点で薄膜表面にコラム状のグレインが支配的となる条件と、無配向グレインが支配的となる)の成長条件を選定した。

● 試料作製条件

表 5.1 および 5.2 に成長条件をそれぞれ示す。表 5.1 に示す条件はコラム状グレインの形成が支配的な薄膜が得られ、表 5.2 に示す条件は無配向グレインの形成が支配的な薄膜が得られる成長条件である。条件の違いは成長温度のみで、それぞれ 1150 および 1250 °C である。どちらの条件でも薄膜の形成過程を観察するため成長時間を 7~120 分まで変化させ成長の進行に伴う表面モフォロジーの変化を調べた。

表.5.1 試料作製条件(1150 °C)

	成長温度 (°C)	1150
成長条件	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	368 : 182
	N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.2)
	バリア (N ₂ のみ)	125
	NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	1875 : 200
	N ₂ + NH ₃ = 2075	
ガス流量 (sccm)	総ガス流量	2750
	成長時間 (min)	7、30、60、120
	成長圧力 (kPa)	5

表.5.2 試料作製条件(1250 °C)

	成長温度 (°C)	1250
成長条件	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	368 : 182
	N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.2)
	バリア (N ₂ のみ)	125
	NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	1875 : 200
	N ₂ + NH ₃ = 2075	
ガス流量 (sccm)	総ガス流量	2750
	成長時間 (min)	7、30、60、120
	成長圧力 (kPa)	5

● 結晶性評価

図 5.1 および 5.2 に成長温度 1150 °C と 1250 °C、成長時間 120 分で作製した試料の表面 SEM 像をそれぞれ示す。また、図 5.3 には XRD 測定結果を示す。表 5.3 には測定した h-BN の回折角、強度および半値幅を示す。

成長温度 1150 °C で作製した試料の表面は、上面がフラットなコラム状グレインから構成されており、鳥瞰 SEM 像からは、コラム状グレインの谷間領域および側面への無配向グレインの形成が確認できる。成長温度 1250 °C で作製した試料の表面からは、一部 c 軸に配向していると考えられる上面がフラットなグレインが形成されているが、試料表面の大部分を占めているのは無配向のグレインである。

XRD パターンからは、どちらの試料からも h-BN (002) 回折が観測されたが、成長温度 1150 °C で作製した試料の h-BN (002) 回折は、1250 °C の試料に比べ約 9 倍近い回折強度を示した。このことから、1150 °C において c 軸に強く配向した薄膜が成長していると判断でき、この結果は SEM で観察した表面モフォロジーとも一致している。1250 °C で無配向グ

レインの成長が支配的になった理由としては、成長温度に対して原料供給比が適切でない、または、高温での成長による気相反応の影響が考えられる。

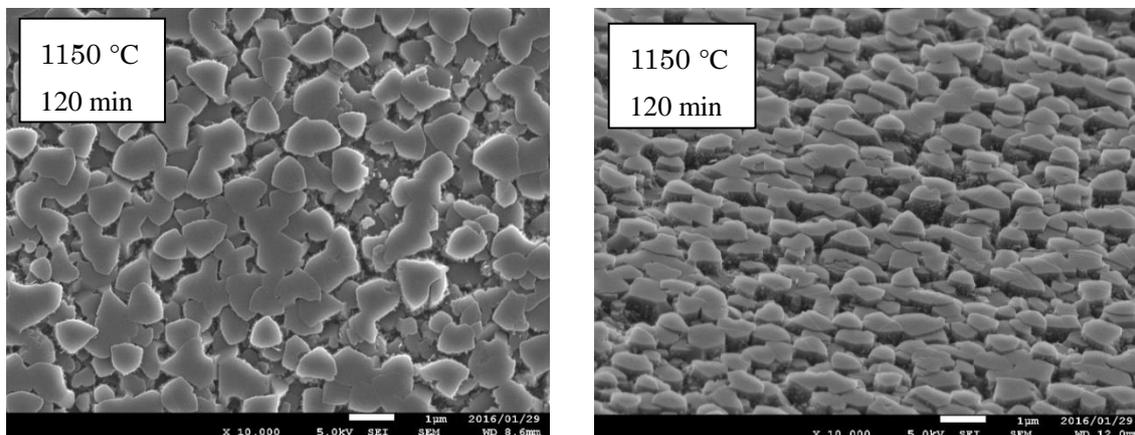


図 5.1 1150 °C で作製した試料の表面モフォロジー

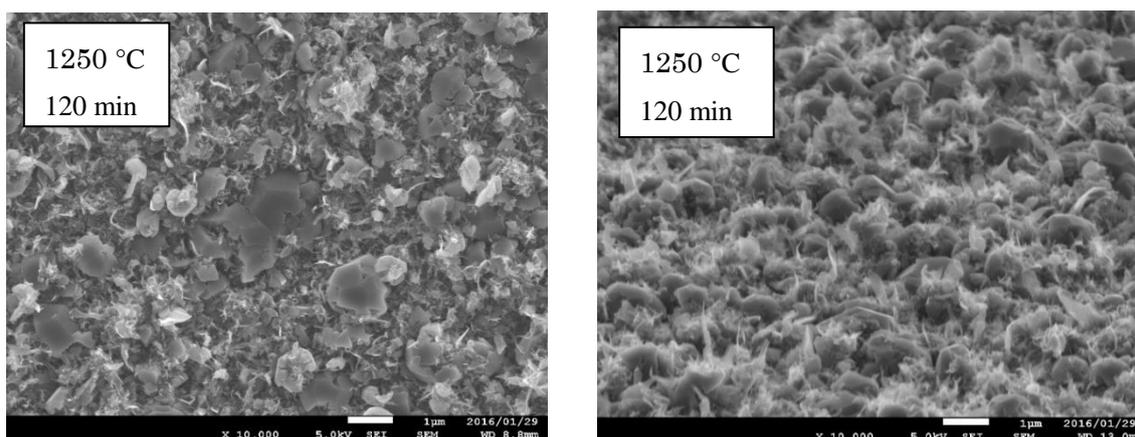


図 5.2 1250 °C で作製した試料の表面モフォロジー

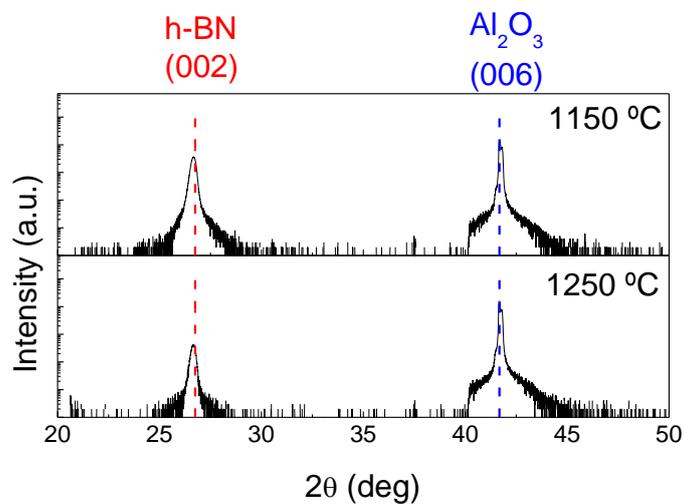


図 5.3 作製した試料の XRD パターン

表 5.3 試料の膜厚、回折ピーク位置、強度および半値幅

成長温度 (°C)	h-BN(002)		
	2θ (26.74 °)	強度(cps)	FWHM(°)
1150	26.67	3671	0.26
1250	26.68	430	0.25

● 発光特性評価

図 5.4 に成長温度 1150 °C と 1250 °C、成長時間 120 分で作製した試料の CL スペクトルを示す。どちらの試料からも 300~400 nm 帯の発光が支配的に観測された。一方で、バンド端領域に注目すると、1150 °C で作製した試料からのみ波長 215 nm に固有の励起子発光が観測された。これらの傾向に関しては、4 章で得られた結晶構造と発光特性の相関関係とも合致している。

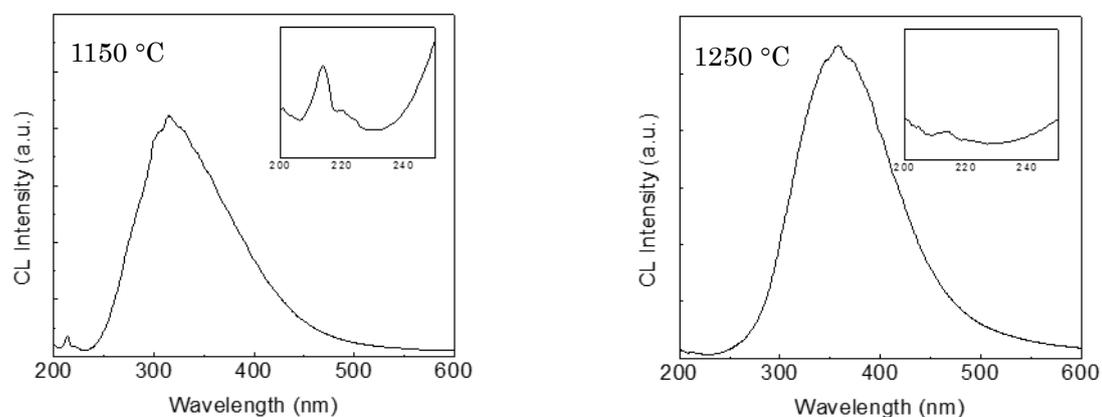


図 5.4 作製した試料の CL スペクトル(左図 : 1150 °C, 右図 : 1250 °C)

● 成長に伴う表面モフォロジーの変化

図 5.5 に成長時間 7 ~ 120 分で作製した試料の表面 SEM 像を示す。図中の左側に成長温度 1150 °C、右側に 1250 °C で作製した試料を示す。また、成長初期 7 min の試料については、SEM 像からのみでは形状把握が難しいため AFM による評価を同時に行った。その結果を図 5.6 に示す。

まず、1150 °C で作製した試料では、成長時間 7 min の成長初期段階において上面がフラットなグレインがすでに形成されていることが確認された。グレインサイズは直径約 200 nm、高さ 30 nm 程度のディスク状の形状をしている。このディスク状のグレインは時間経過に伴い個々に 3 次的に成長し、成長時間 60 min ではグレイン同士の結合が確認できる。グレインの成長および結合は、成長時間の経過に伴いさらに進行し、120 min でみられるようなコラム状グレインにより構成される表面を形成することがわかった。

また、成長初期の AFM 像および SEM 像からは、ディスク状グレイン以外の領域に無配向のグレインが形成していることが確認できる。しかしながら、30 min まで成長が進行すると薄膜の全面がコラム状のグレインにより覆われており、成長初期に形成される無配向グレインはディスク状グレインの成長に伴い上方から覆われるまたは取り込まれていることを示唆する結果が得られた。加えて、h-BN の結晶構造を考慮すると、このような異物に対し乗り越えるように結晶が成長すると考えられることから、4 章で確認されたグレインのチルトやツイストといった要素は、無配向グレインの影響により導入されている可能性がある。

次に 1250 °C で作製した試料からは、成長初期段階において特定方向への配向が見られないシート状またはフィン状の無配向グレインが多数形成されていることが確認できる。ごく一部には c 軸配向したようなグレインも確認できるが、その割合は極めて少ない。成長が進行した 30 min 以降の試料からも、配向したと思われる六角形状をもつグレインの形成が確認できるが、それ以外の大部分の領域は無配向のグレインによって埋められており、成長が進行しても形状に変化は見られなかった。無配向グレインの形成過程に関しては、今回の結果から結論することはできないが、成長初期にすでに形成されていることと成長条件とを加味すると、成長温度の高温度化による気相反応の増加による副生成物を核とし形成される、または、成長温度に対する適切な原料供給比からずれたことで成長モードが変化したことが形成密度の増加につながったと考えられる。

また、図 5.7 に図 5.6 に示した 1150 °C で作製した試料の上面 AFM 像を示す。この図からは上述した 3 次的に成長したグレインが確認できるが、そのグレインの周囲に白い筋のようなものが確認できる。部分的に六角形状が確認できることや先行研究の報告を踏まえると⁶⁸⁾、この白い筋は数 nm ~ 数十 nm オーダーで 2 次的に成長した h-BN 薄膜が、熱膨張係数の違いから室温でしわを形成したものと推測される。このことから、成長初期においては 3 次的、2 次的な h-BN のグレインの形成および無配向グレイン形成の 3 つの成長モードが混在していると考えられる。

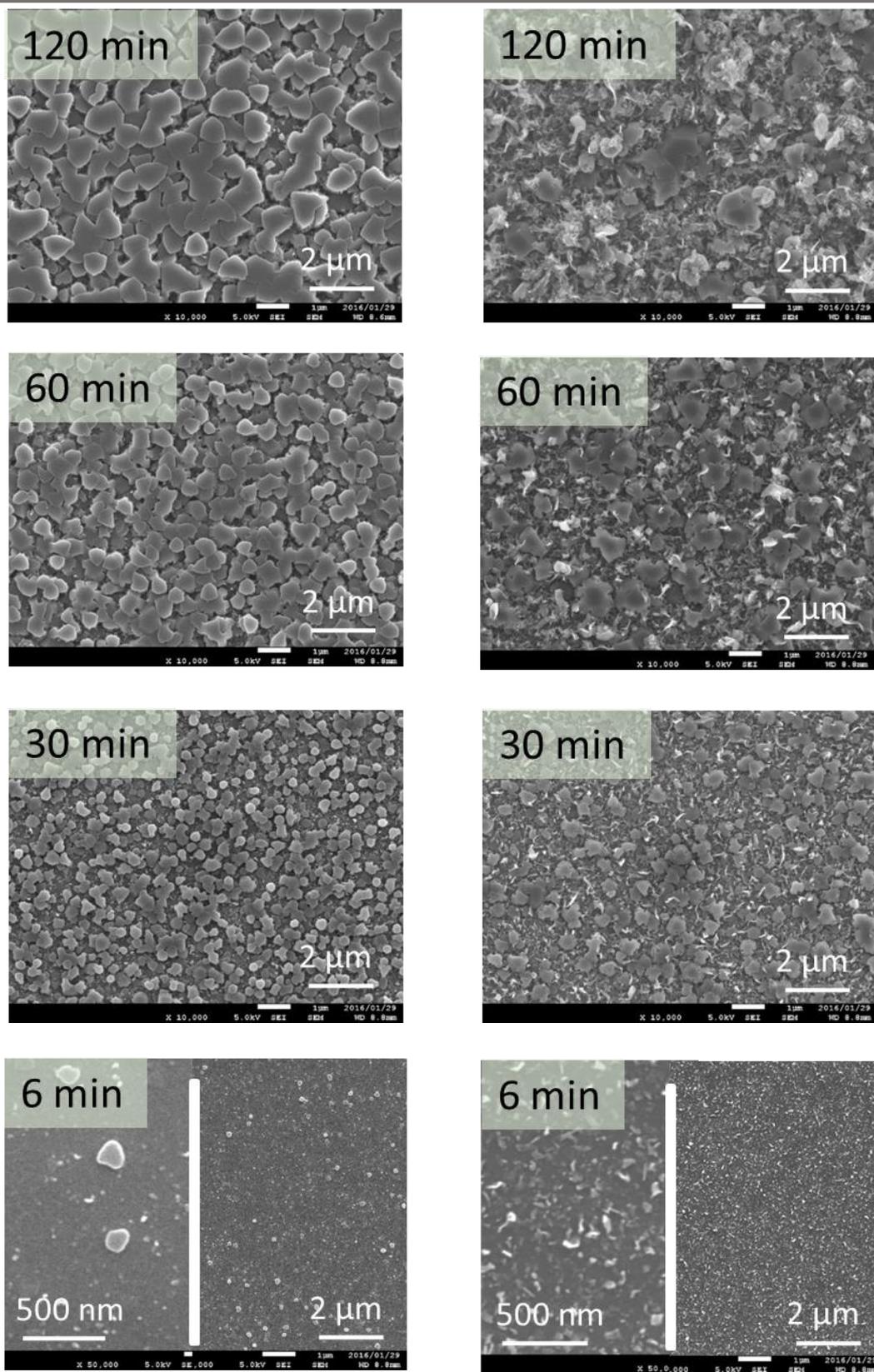


図 5.5 表面モフォロジーの時間依存性(左図 : 1150 °C, 右図 : 1250 °C)

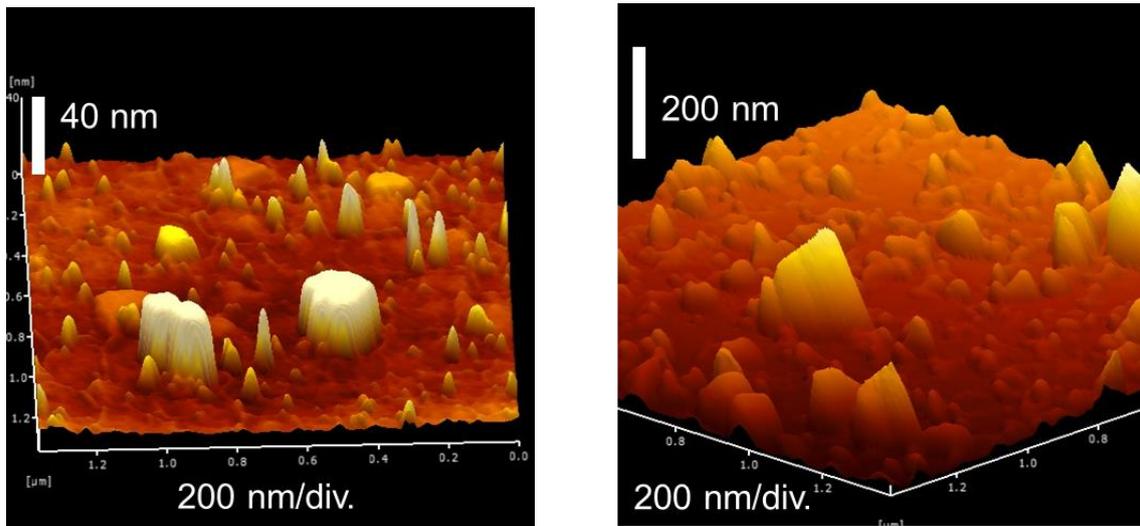


図 5.6 成長初期段階の鳥瞰 AFM 像(左図 : 1150 °C, 右図 : 1250 °C)

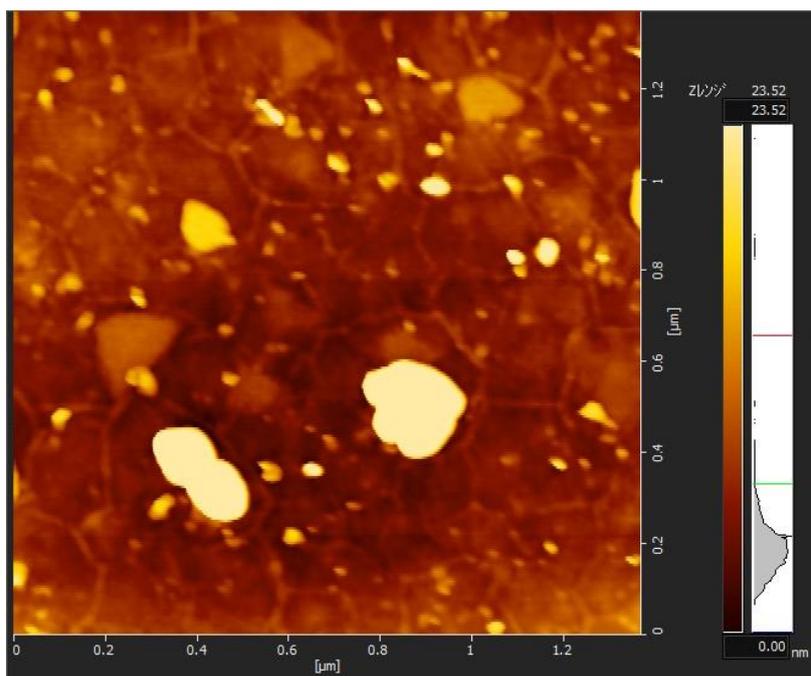


図 5.7 1150 °C で作製した試料の AFM 像

● 薄膜形成過程解明まとめ

薄膜の形成過程の調査の結果得られた知見を以下にまとめる。

- 薄膜の形成過程からは、成長初期に形成されるグレインの形状・成長モードを強く引き継いで薄膜が形成されることがわかった。
- また同時に、成長条件に依存した、少なくとも 3 つの成長モードが成長初期に存在していること、このうちの成長速度の速い 3 次元的な成長モードが支配的になることが固有の励起子発光を示す薄膜の成長につながったことがわかった。
- 無配向のグレインはどちらの成長条件でも確認され、この抑制が薄膜の高品質化、グレインのチルトおよびツイストの軽減に有効であることを示唆する結果が得られた。

以上の結果から、薄膜の高品質化を達成するためには結晶成長を制御することが重要であるが、その実現には成長初期の成長モードの制御が必要不可欠であることがわかった。

5.1.2 膜形成過程の NH₃ 供給量依存性

前節で明らかにした薄膜の形成過程から、成長初期のグレインの形状・成長モードの制御が薄膜の特性向上に有効であると考えられる。

そこで本節では、これまでに明らかにした各種条件依存性から、無配向グレインとコラム状グレインの形成に影響がみられた NH₃ 供給量依存性について、成長初期のグレイン形成およびその後の薄膜形成に与える影響の調査を行った。

◆ 試料作製条件

表 5.4 に成長条件を示す。試料作製には、5.4 節に示す改良した試料作製装置を使用している。そのため成長温度は 1400 °C に設定している。NH₃ 供給量依存性を明らかにするため BCl₃ 供給量は固定し、NH₃ 供給量を 30、100、300 sccm と変化させた。また、成長初期段階および薄膜形成過程への影響を明らかにするため、同一条件で 7、15、75 分の異なる成長時間で試料を作製した。

表.5.4 試料作製条件

	成長温度 (°C)	カーボン : W : 基板温度	1000 : 400 : 1400
		BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	459 : 91
		N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.1)
	ガス流量 (sccm)	バリア (N ₂ のみ)	125
成長条件		NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	30、100、300
		N ₂ + NH ₃ = 2075	
		総ガス流量	2750
	成長時間 (min)		7、15、75
	成長圧力 (kPa)		5

● 成長に伴う表面構造の変化

図 5.8 から 10 に異なる NH_3 供給量で作製した試料の表面構造の成長時間依存性を AFM および SEM により評価した結果を示す。図中の左側には上面図を、右側には鳥瞰図を示す。なお NH_3 供給量 100 sccm で 15 min で成長した試料のみ鳥瞰図ではなく FIB で加工した断面図を示している。また、画像処理を用いて AFM 像から 3 次元的に成長したグレインを評価した結果を表 5.5 に示す。3 次元的なグレインを基準としたのは、明確に単一のグレインとしてカウント可能である点、これまでに明らかにした特性から 3 次元的なグレインの形成制御が高品質化に向け重要であると考えられるためである。また、3 次元的に成長したグレインの基準として、明確に形状を確認できる平均高さの 1/2 以上まで成長したもののみカウントしている。

NH_3 供給量 30 sccm で作製した試料では、成長最初期において 3 次元的なグレインの形成密度およびその成長速度が最大となった。成長が進行した 15 min の試料からは、上面がフラットなコラム状のグレインが隙間なく密に形成されている様子が確認できる。また、薄膜の表面近傍ではコラム状グレインの上部に、グレインに覆いかぶさるような結晶成長がみられる。さらに、成長が進むと薄膜表面が斜めの面をもつ多数のグレインから形成されるようになることから、時間経過に伴い成長モードが変化していると考えられる。また、この成長条件では無配向グレインの形成は確認されなかった。

NH_3 供給量 100 sccm では、 NH_3 供給量 30 sccm と比べて成長最初期における 3 次元的なグレインの形成密度が低下した。15 min まで成長した試料においてもグレイン同士の結合は確認できず、コラム状のグレイン以外の領域には無配向グレインの形成が確認された。75 min 成長した表面は 4 章でみられたような、上面がフラットなコラム状のグレインとその谷間領域およびグレイン側面へ形成された無配向グレインにより薄膜が構成されている。

NH_3 供給量 300 sccm では、成長最初期にみられた 3 次元的なグレインの形成密度がさらに低下しその成長速度も極端に低下した。15 min まで成長した試料からもコラム状のグレインの形成はほとんど確認されず、一方で無配向グレインが多数形成されている様子がわかる。この無配向グレインの形成は成長の進行に伴い支配的になり、基板全面が無配向グレインに覆われる。

表 5.5 AFM から求めた成長時間 7 min のグレイン形成密度および平均高さ

成長条件	形成密度 (μm^{-2})	平均高さ (nm)
$\text{NH}_3 = 30$ sccm	70	18
$\text{NH}_3 = 100$ sccm	26	16
$\text{NH}_3 = 300$ sccm	22	5

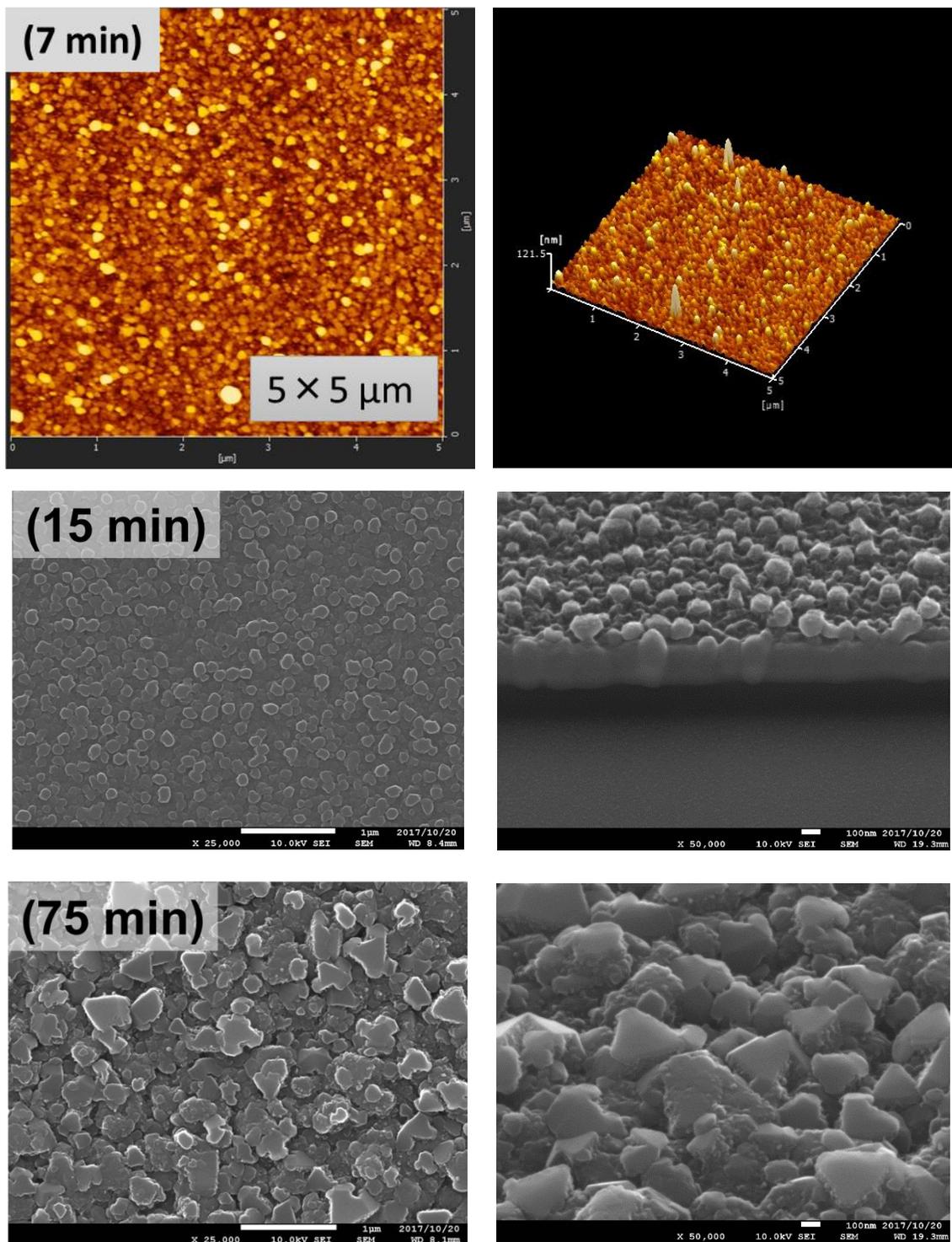


図 5.8 NH_3 供給量 = 30 sccm で作製した試料の表面モフォロジーの時間依存性

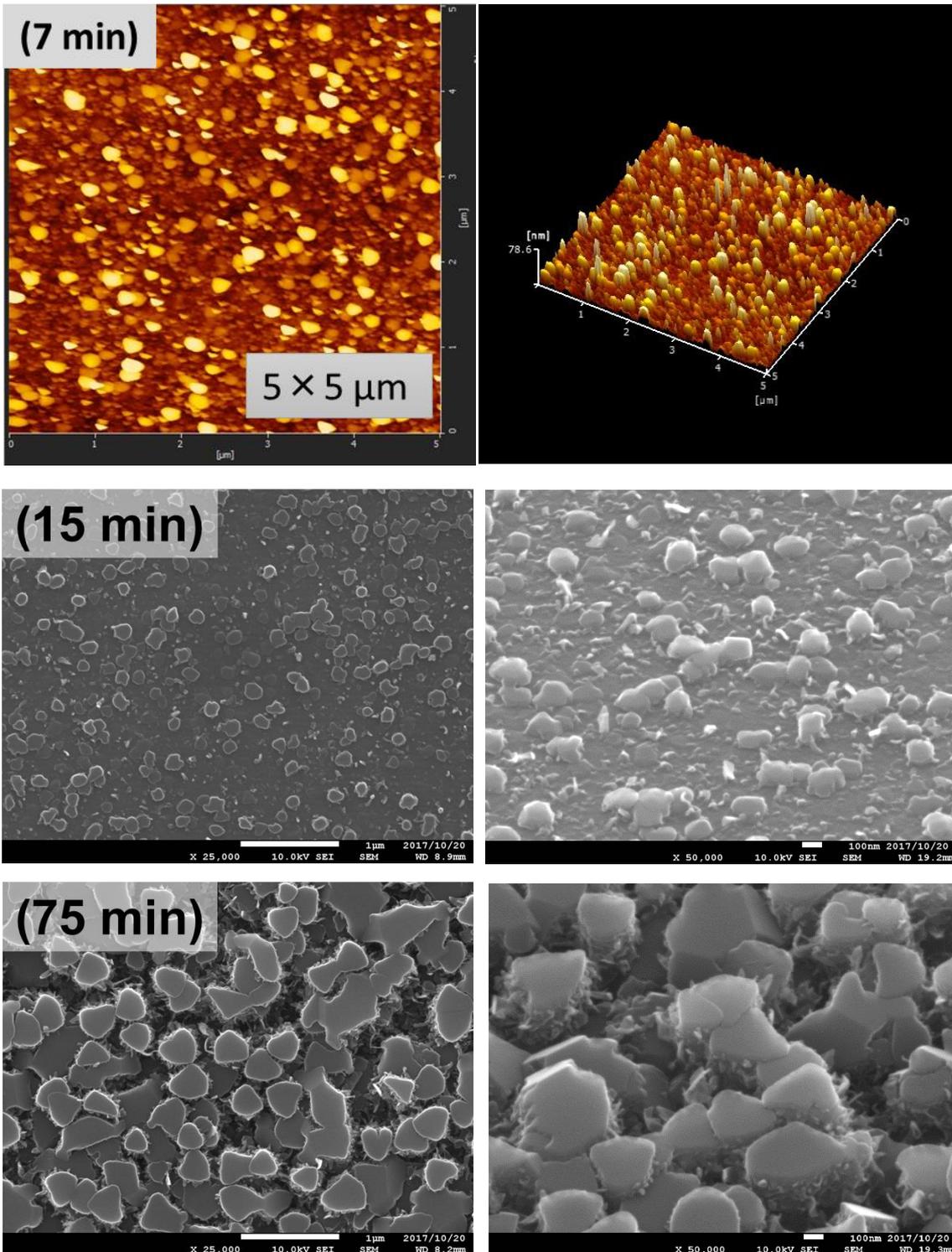


図 5.9 NH₃ 供給量 = 100 sccm で作製した試料の表面モフォロジーの時間依存性

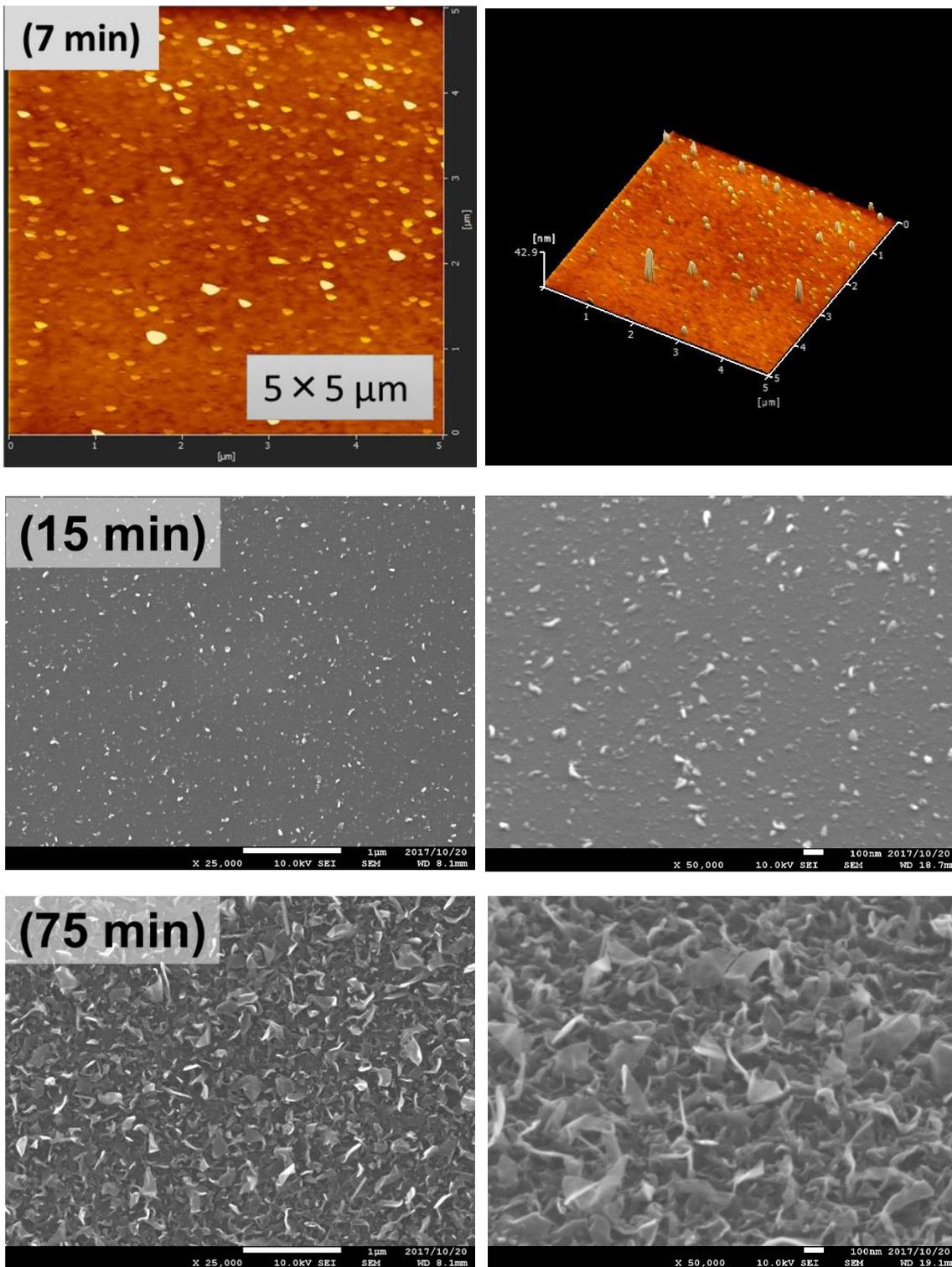


図 5.10 NH_3 供給量 = 300 sccm で作製した試料の表面モフォロジーの時間依存性

● NH₃ 供給量が薄膜成長に与える影響のまとめ

NH₃ 供給量が異なる条件で試料の成長時間依存性を調査し、表面状態や成長モードに与える影響を明らかにした。本節で得られた知見を以下にまとめる。

- 成長最初期の AFM 像の比較から、NH₃ 供給量の増加に伴いディスク状およびコラム状グレインの形成密度および成長速度が低下することがわかった。また、コラム状のグレインの形成密度低下に伴い無配向グレインの形成割合が増加することから、低 NH₃ 分圧においてその形成を抑制できることがわかった。このような傾向に関しては、より詳細な分析が必要ではあるが、原料ガス分圧の変化による気相反応の増減が、基板上への原料供給や成長モードの変化として反映された結果であると考えられる。
- NH₃ 供給量が少ない条件(低 NH₃ 分圧)では、長時間の成長により薄膜の特性が低下することがわかった。これは、成長初期に多数形成されたディスク状グレインが高速にコラム状に成長する過程で横方向が密になることで、成長のモードがコラム状のグレインの 3 次元的な成長から、隣接するグレインに覆いかぶさるような成長に変化したためであると考えられる。

NH₃ 供給量依存性から、低 NH₃ 分圧での成長がコラム状グレインの形成密度増加および無配向グレインの形成抑制に有効であることを実証した。一方で、コラム状グレインの成長速度が速い場合には成長途中で成長モードが変化しており、成長が長時間化することで特性が低下している。このことから、薄膜の高品質化には成長初期のディスク状またはコラム状グレインの形成密度を増加させることが有効であるが、一方で、平坦な薄膜を形成するためには成長中の条件変更などのプロセスの最適化や試料作製装置の改良により、結晶成長をより精密に制御し、成長モードを制御し続けることが必要であると考えられる。

5.1.3 成長前基板窒化処理が薄膜成長に与える影響

5.1.1 および 5.1.2 で得られた結果から、成長初期における結晶成長の制御が薄膜の高品質化に有効であること、 NH_3 分圧の制御により成長初期の成長モードを制御可能であることを実証した。本節では、結晶成長の制御性向上の一環として、成長前の基板の表面状態、窒化などの成長前処理、基板の表面状態が結晶成長に与える影響の調査を行った。

基板の窒化処理が h-BN 薄膜成長に与える影響に関しては、先行研究において複数の報告があり、窒化により基板表面近傍に形成された AlN や AlON がバッファ層として機能することで、基板と h-BN 間の格子不整合が緩和され高品質化に有効であると報告されている^{74, 75)}。本研究においても、その時々に応じてその効果の確認を行い、成長プロセスの最適化を図ってきた。結果として、コラム状グレインの形成が確認され、薄膜の高品質化を達成した以降においては、窒化処理による特性の低下が確認されていたため、プロセス簡易化のため窒化処理を行わずに結晶成長を行ってきた。本節では、コラム状グレインが形成される成長条件において窒化処理がどのような影響を与えるかについて議論することで、成長前の基板表面状態が結晶成長に与える影響を検討した。

◆ 試料作製条件

表 5.6 に基板処理を行った条件を、表 5.7 に成長初期段階および薄膜成長を行った条件を示す。基板処理が基板の表面状態に与える影響と、基板処理が結晶成長の初期段階および薄膜成長に与える影響をそれぞれ比較するため、成長前基板処理として 1200 °C でのサーマルクリーニングのみ、サーマルクリーニング後に 1200 °C および 1400 °C での窒化の 3 パターン、そしてこれらの基板処理後、薄膜成長を 7 min および 120 min 行った計 9 つの試料を作製した。

表 5.6 基板処理条件

	サーマルクリーニング温度 (°C)	1200
	窒化温度 (°C)	1200、1400
窒化条件	BCl ₃ ガスライン(N ₂ のみ)	550
	バリア (N ₂ のみ)	125
	ガス流量 (sccm) NH ₃ ガスライン N ₂ :NH ₃	1575 : 500
	N ₂ + NH ₃ = 2075	
	総ガス流量	2750
	窒化時間 (min)	10

表.5.7 薄膜成長条件

	成長温度 (°C) カーボン : W : 基板温度	1000 : 400 : 1400
成長条件	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	459 : 91
	N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.1)
	バリア (N ₂ のみ)	125
	ガス流量 (sccm) NH ₃ ガスライン N ₂ :NH ₃	1975 : 100
	N ₂ + NH ₃ = 2075	
	総ガス流量	2750
	成長時間 (min)	7, 120
	成長圧力 (kPa)	5

● 成長前基板処理後の表面構造評価

表 5.6 の条件で基板処理のみを行った試料の AFM 評価結果を示す。また、比較のためウェハから切り出した基板にも同様の評価も行った。図 5.11 に基板、サーマルクリーニング後および窒化後の AFM 像を、図 5.12 に AFM 像から得られた表面粗さの二乗平均値(RMS 値)を示す。基板およびサーマルクリーニング後の試料の RMS は約 0.09 nm で、図 5.13 に示すサファイア基板の c 軸方向の原子面間隔から見積もられるサファイア基板における最小ステップ高さである約 0.1 nm とほぼ一致した。RMS 値は基板の窒化によりわずかではあるが増加し、処理温度の高温度化によりさらに増加した。これは、基板表面の窒化およびその促進により基板表面にステップが露出しやすくなったことを反映していると考えられる。

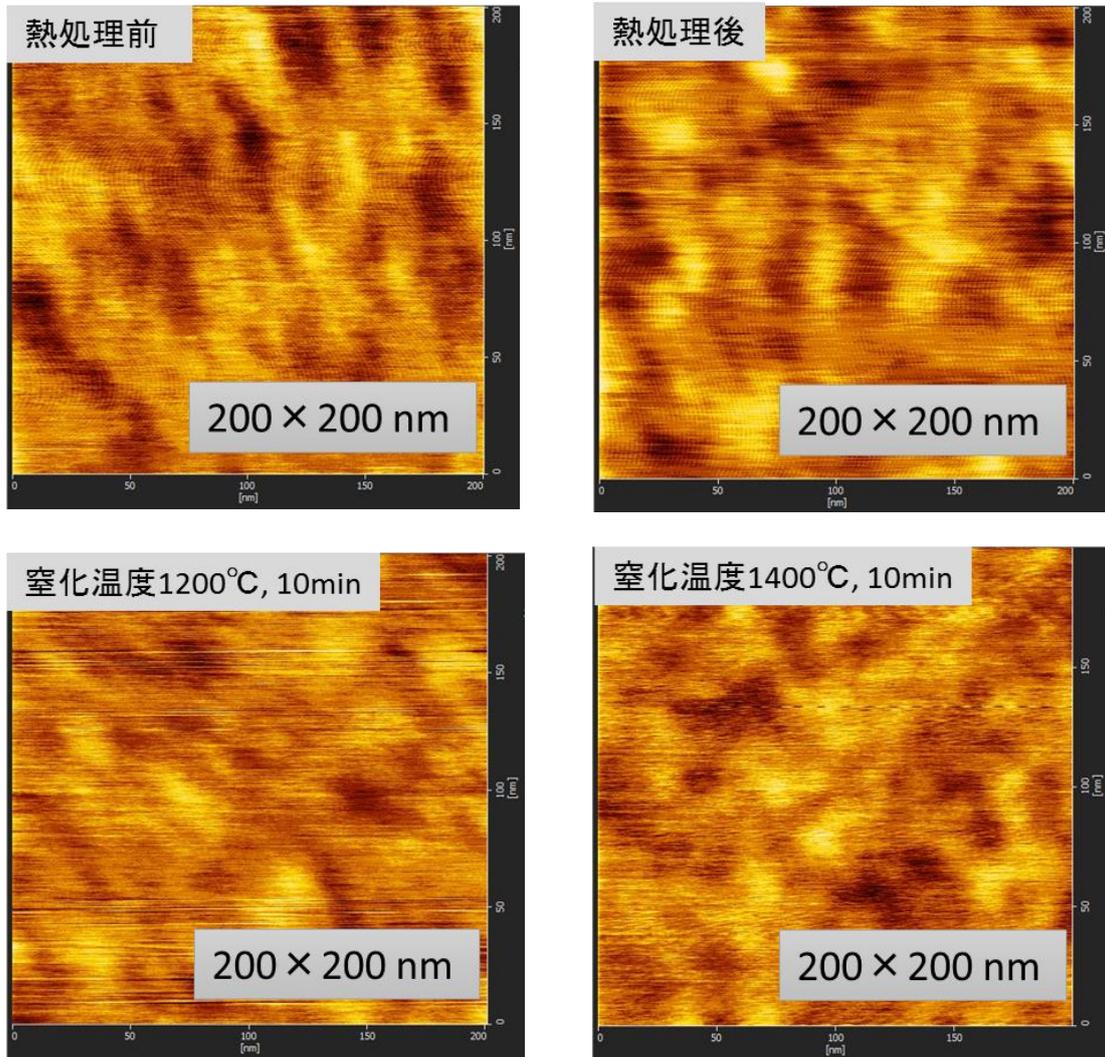


図 5.11 AFM 像の窒化処理条件依存性

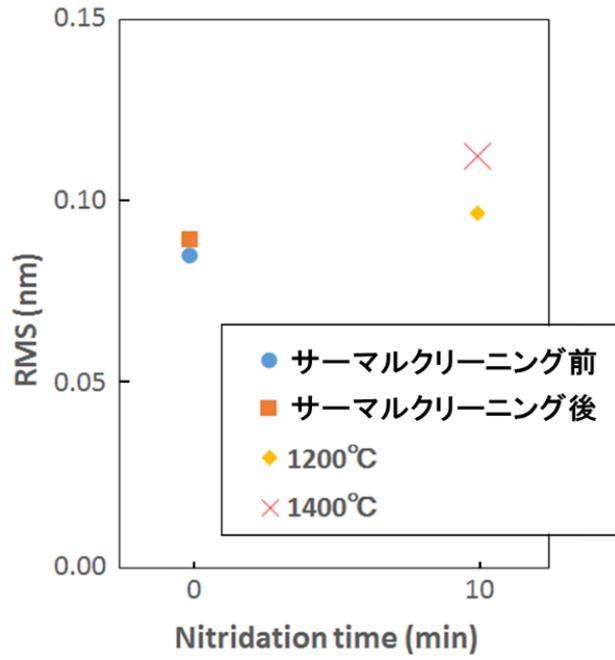


図 5.12 窒化条件と RMS 値の関係

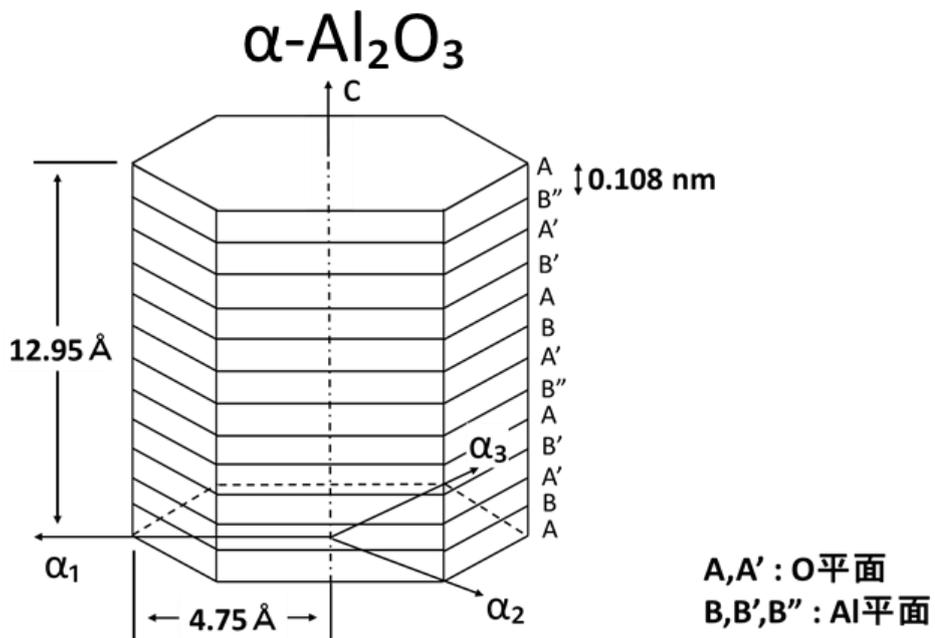


図 5.13 サファイア基板の結晶構造

● 成長前基板処理が初期の結晶成長に与える影響

表 5.6 に示した条件で異なる成長前処理を行ったのち、表 5.7 に示す条件で 7 min 間成長を行い、基板前処理が結晶成長に与える影響を調査した結果を示す。

図 5.14 上段に作製した試料の AFM 像および下段に鳥瞰図を示す。また表 5.8 に、3 次元的な成長モードで成長していると考えられるグレインの形成密度および平均高さを画像処理から算出した結果を示す。

図 5.14 および表 5.8 に示すように、窒化およびその温度上昇に伴って 3 次元的なグレインの形成密度が増加することがわかった。AFM 像から明らかにした窒化による表面粗さの増加により、ステップが露出しやすくなり核形成が促進されたためと考えられる。また、同時に成長速度が低下することが確認された。これは、グレインの形成密度増加に伴い原料物質がそれぞれのグレインの成長に消費されたためと考えられる。

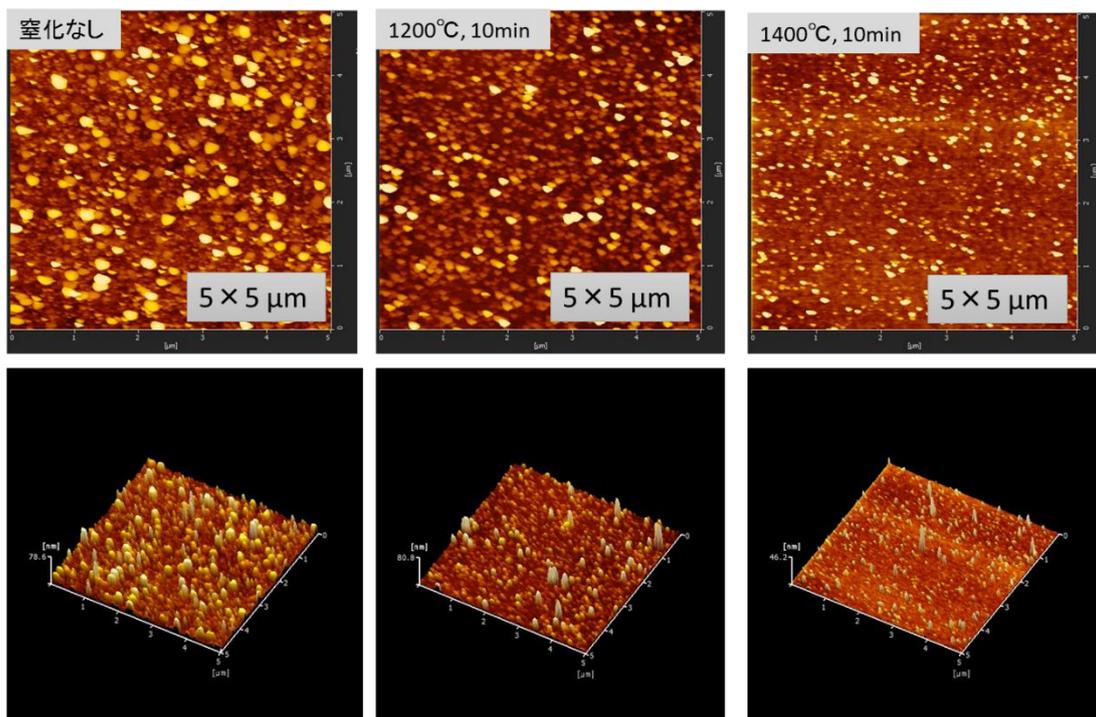


図 5.14 7 min 成長した試料の AFM 像(上段：上面図，下段：鳥瞰図)

表 5.8 図 5.14 に示した試料のグレインの形成密度および平均高さ

窒化条件	形成密度 (μm^{-2})	平均高さ (nm)
窒化なし	28	16
1200 °C, 10min	34	9.5
1400 °C, 10min	43	8

● 成長前基板処理が薄膜成長に与える影響

図 5.15 および 5.16 に異なる成長前基板処理を行ったのち、同一条件で 2 時間成長を行った試料の表面 AFM 像および鳥瞰 SEM 像を示す。成長前に窒化を行わず直接成長を行った試料からは、上面がフラットなコラム状のグレインの形成が確認できるが、一方で、窒化を行ったのち成長した試料からはコラム状のグレインの形成は確認できず、無配向グレインが支配的な様子が確認できる。

図 5.17 には、これらの試料の CL スペクトルを示す。これらのスペクトルの比較から、窒化を行っていない試料からは、h-BN 固有の発光が観測されているのに対し、窒化を行った試料からは波長 350 nm 付近の起源不明の発光が観測された。なお、波長 250 nm 付近および 700 nm 付近の発光はサファイア基板からの発光である。AFM および SEM から得られた膜構造とこれらの発光特性の関係は、これまでに得られたコラム状グレインと無配向グレインの関係と同様の傾向である。

以上の結果から基板窒化が薄膜成長に与える影響は以下のように結論できる。

- 窒化による基板表面への処理を行うことで基板の表面粗さが増大する。
- 表面粗さが増大した状態に対し結晶成長を行った場合、ステップの露出が増えたことでグレインの形成密度が増加し、個々のグレインの成長速度は低下する。
- 初期段階における 3 次元的なグレインの形成が過剰な状態で成長が進行した場合、グレイン同士の干渉または、成長速度が最適な領域から外れることで薄膜の特性が大幅に低下する。

以上の結果、結晶成長の制御の観点からは、窒化処理が 3 次元的なコラム状グレインの形成密度増加に有効であると結論できるが、一方でコラム状グレインの高密化は薄膜の特性低下につながるため、高品質化に必ずしも有効に作用するわけではないと考えられる。また、今回得られた結論は表面粗さと核形成の関係に着目したものであり、他の手法を用いた詳細な評価が必要である。

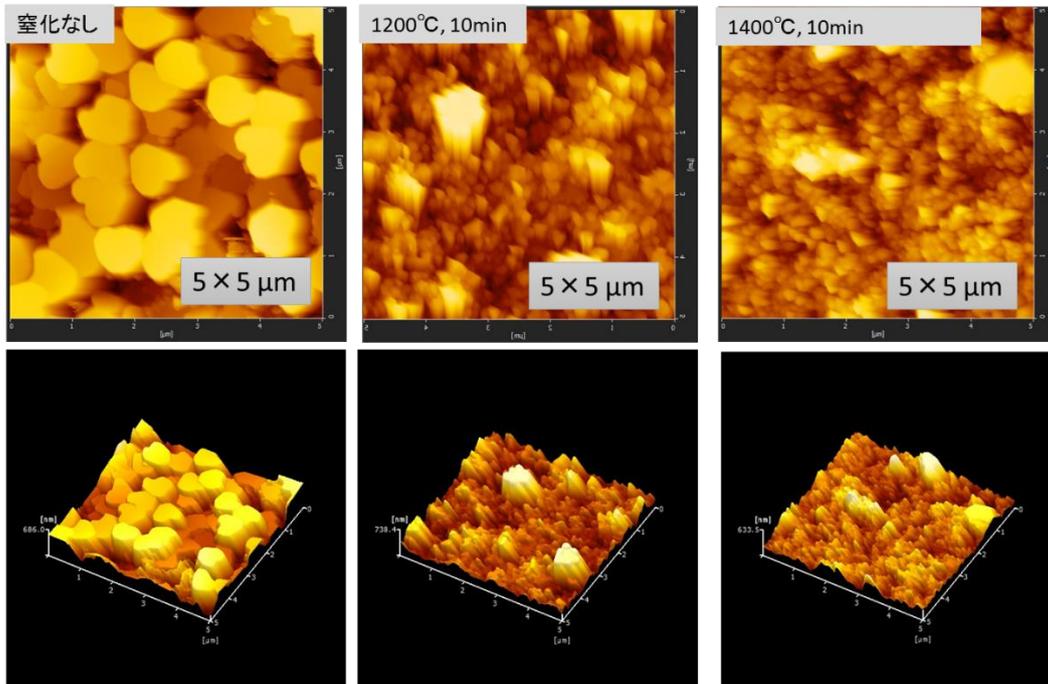


図 5.16 120 min 成長した試料の AFM 像(上段：上面図，下段：鳥瞰図)

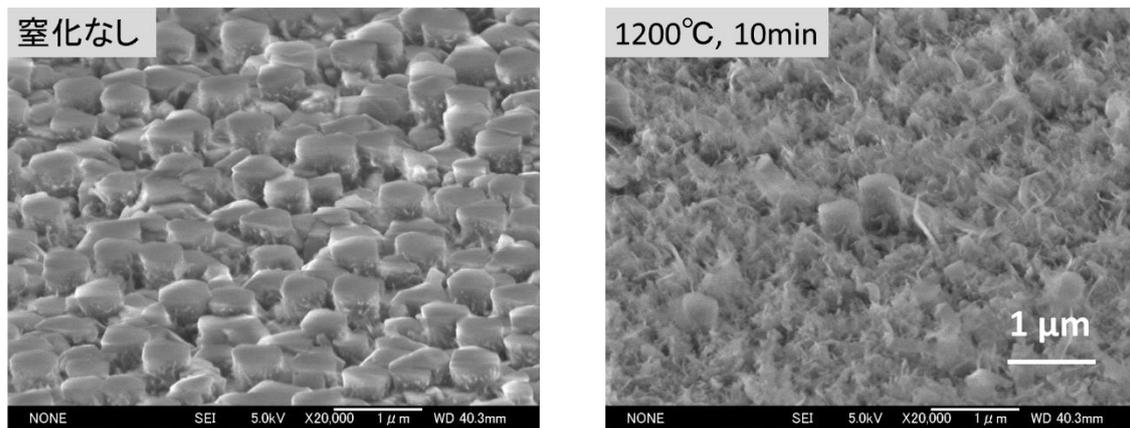


図 5.17 120 min 成長した試料の鳥瞰 SEM 像(上段：上面図，下段：鳥瞰図)

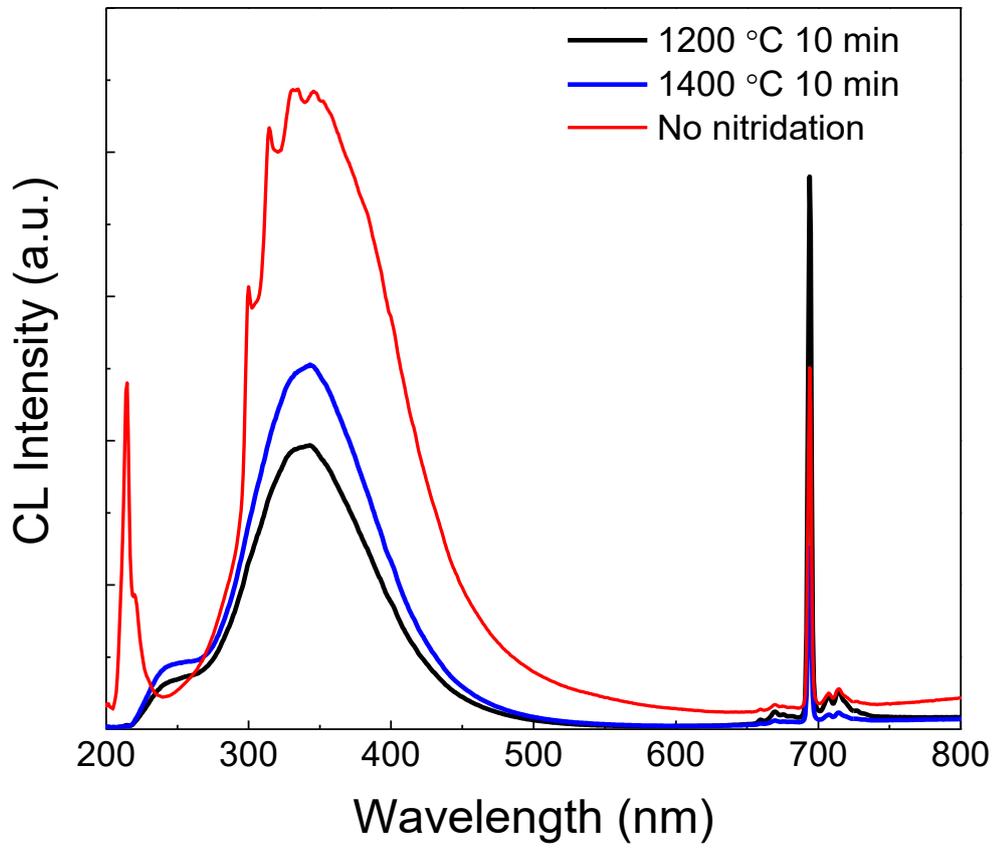


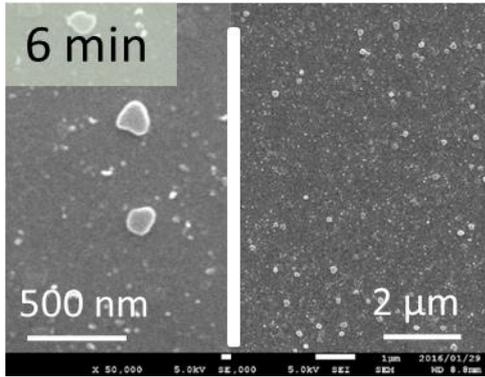
図 5.17 120 min 成長した試料の CL スペクトル

5.1.4 膜形成過程のモデル化

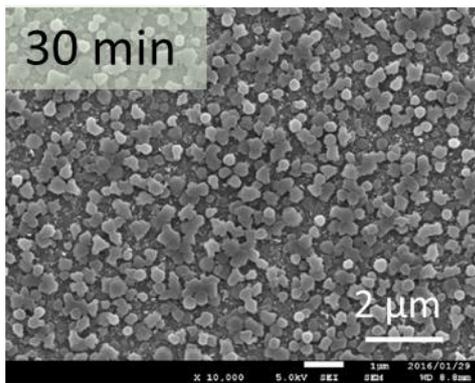
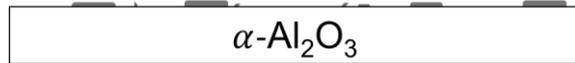
5.1.1 から 5.1.3 では、高品質な薄膜成長につながるコラム状グレインについて、その形成過程を明らかにするとともに、h-BN の成長モード制御に向けて各種条件が結晶成長に与える影響を調査した。本項では、これらの過程において明らかとなった h-BN の薄膜形成過程のモデル化を行い、薄膜の形成について考察を行った。

図 5.18 右図に 5.1.1 項(図 5.5)でみられるような、コラム状グレインによって薄膜が構成される場合について、その時間経過に伴う表面状態の変化から薄膜の形成過程をモデル化したものを示す。図 5.18 に示すように、薄膜の形成は大きくわけて①結晶核の形成②コラム状グレインの成長③グレイン同士の結合④グレインの成長、結合の進行の順に進行すると考えられる。まず第①段階において、成長条件に起因する異なる成長モード・形状を有するグレイン、コラム状グレインの形成につながるディスク状グレインや無配向グレインが基板表面に形成される。これらのグレインは個々に成長し(②)そのサイズを増してゆくが、成長速度の違いから、コラム状グレイン以外の無配向グレインなどはコラム状グレインに覆われる、または取り込まれる形で基板全面にコラム状グレインが支配的に形成される。その後、成長が進むにつれてグレイン同士の結合が開始し(③)、さらに成長が進行する過程でグレインのサイズが増大し結合が促進されるが、無配向グレインにより結合が阻害され結合が終了しない、または成長に伴い新たに谷間領域が生じる(④)ことで薄膜表面に凹凸が形成されることが考えられる。また、③および④の過程で形成されるグレインの谷間領域やその側面には、無配向のグレインが形成される。

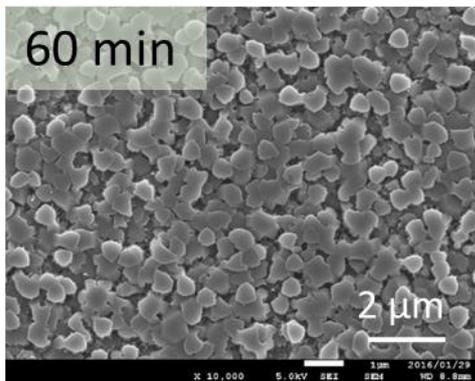
以上ような過程を経ることで、本研究で確認されたような薄膜が形成されていると考えられる。つまり、本研究で作製した高品質な薄膜は、表面の凹凸が大きく表面平坦性に乏しいが、それは薄膜の形成が上記成長モデルを経ることで、グレイン同士の成長が進行し隣接しても横方向への成長が停止せず、覆いかぶさるように成長したグレインが常に新たな谷間を形成し続けるためであると結論できる。



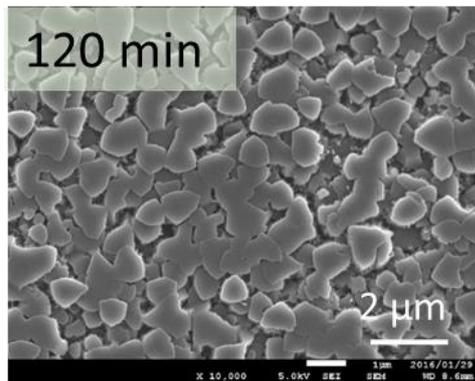
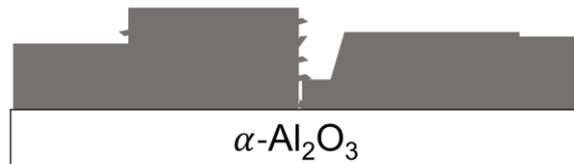
① 核形成



② 個々のグレインの成長



③ グレイン間の結合の開始



④ グレインの成長、結合の進行

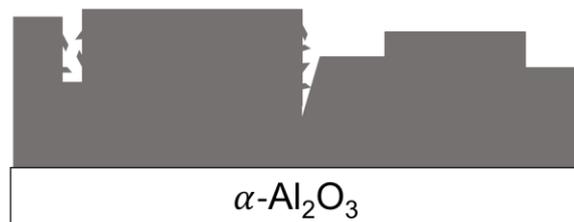


図 5.18 薄膜形成過程 (左図: 表面モフォロジー、右図: モデル図)

5.2 CVD 装置の改良および気相反応の抑制

h-BN 薄膜の高品質化に向け、成長条件や成長プロセスの最適化のほかに、高品質化に向けた取り組みとして CVD 装置の改良を行った。本節では改良の内容と、改良の効果について調査した結果を示す。

5.2.1 加熱機構の検討

前節の NH₃ 供給量依存性などから示唆されるように、気相中の原料ガス間の反応が結晶成長に大きく影響していると考えられる。これまでに述べてきた試料の作製に用いたホットウォール型の CVD 装置では、条件にかかわらず温度による気相反応が必ず存在しており、この抑制は高品質化に向けた課題の一つである。また、使用しているカーボンヒーターは、h-BN の不純物発光の主な不純物源であるため、加熱機構の改良による不純物源の排除は発光特性の向上に直接的に寄与すると考えられる。以上の観点から、反応管ごと基板をカーボンヒーターで加熱するホットウォール型 CVD 装置を、金属の抵抗加熱を利用した基板のみを局所的に加熱するコールドウォール型 CVD 装置へ改良することで、薄膜の高品質化を試みた結果を以下に示す。

5.2.2 加熱機構の改良

図 5.19 に改良した抵抗加熱型加熱機構の外観を示す。また、図 5.20 に基板加熱部に基板を設置した状態の様子を示す。抵抗加熱型加熱機構は、反応炉外部から電流導入端子を用いて電力供給を行い、先端部分で抵抗加熱により基板を直接加熱する機構を設計した。抵抗加熱部には、原料ガスとの反応や高温での成長に用いることを考慮し W(t = 0.05 mm) を使用した。先端部分には基板位置の固定および反応管の内壁の保護を行うため BN 製のスペーサを用いて固定した。ノズルと基板との位置関係は変更前と変わらないように調節を行い、また基板固定時にも薄膜の成長面積が 10 × 10 mm 以上となるように設計を行った。変更後の位置関係等は図 5.21 に示す通りである。

また、加熱機構の変更に伴い反応管外壁からの温度測定では基板温度をモニターできなくなったため、下流部にビューポートを設け BN 製スペーサの中空部を通して、基板を設置した部分の W の温度を直接パイロメーターで測定し基板温度とすることとした。また昇温試験の結果、抵抗加熱だけでは十分な加熱能力が得られなかったため、カーボンヒーターと併用することとした。



図 5.19 W 抵抗加熱機構全体図

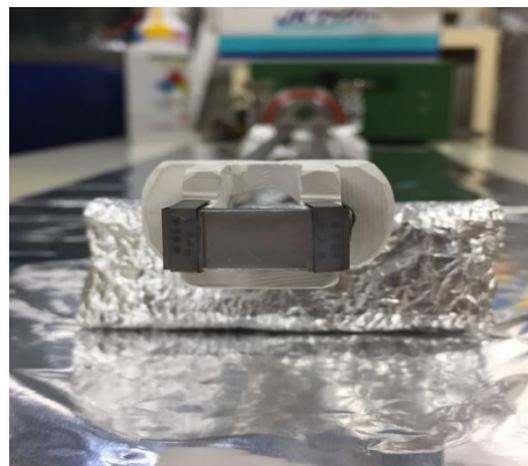


図 5.20 基板加熱部拡大図

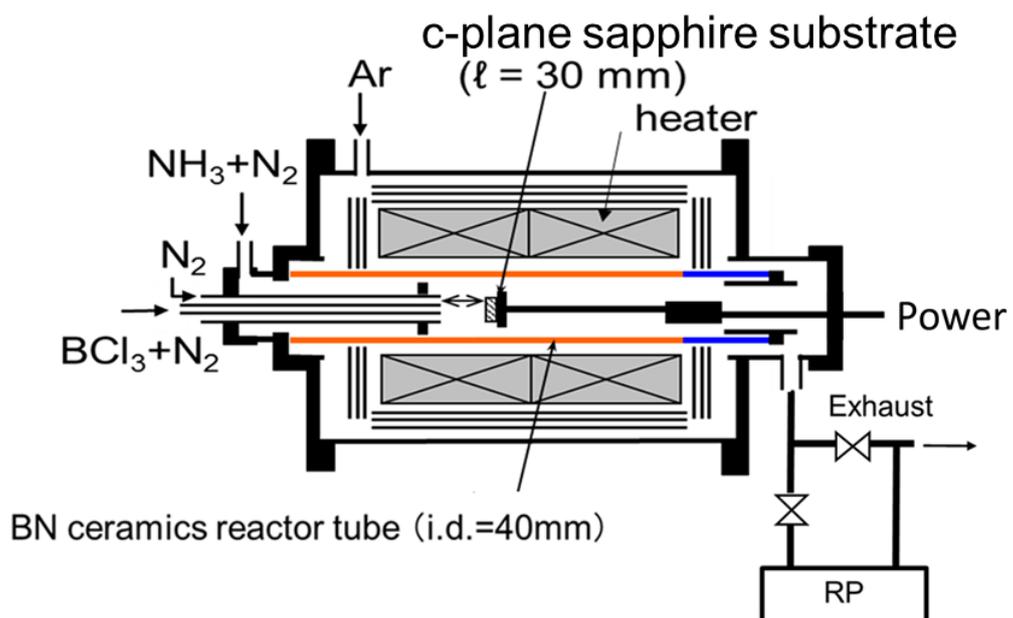


図 5.21 改良後の CVD 装置概略図

5.2.3 加熱機構改良後の成長プロセス

加熱機構変更後の成長プロセスを以下に示す。基本的なプロセスは 2.3 で示したものに従うが、加熱機構の変更に伴い昇温および降温のプロセスを変更している。

改良後の代表的なプロセスを以下に示す。

- ① 基板洗浄を行った後、抵抗加熱型加熱機構に基板を固定し反応炉内に基板を設置
- ② 反応内を真空に引き、反応炉内の残留大気を排気
- ③ 反応炉全体に Ar ガスを充てんしたのち、反応管内部に N₂ ガスを導入した後昇温開始
- ④ まず、カーボンヒーターを 40 分かけ 1000 °C まで昇温し、ロータリーポンプにより炉内を減圧したのち、抵抗加熱型加熱機構で 1200 °C まで昇温(計 1 時間)
- ⑤ 反応管内部が既定の温度に達した後、N₂ 中にて 30 分保持し、基板温度を安定させるとともに基板のサーマルクリーニングを行う
- ⑥ サーマルクリーニングおよび表面処理ののち、成長温度まで抵抗加熱型加熱機構により昇温し、原料ガスを導入、温度を一定に保ちながら 2 時間の成長を行った。成長時間は、BCl₃ ガスが反応炉内に到達した瞬間から、流れきるまでの時間を計測
- ⑦ 成長終了後、抵抗加熱型加熱機構、カーボンヒーターの順に一定温度まで炉温を下げたのち、ヒーターを停止し水冷による自然冷却で 100 °C 付近まで降温
- ⑧ 100 °C に達したのち、ガス供給を停止後真空引きを行い残留ガスを排気したのち N₂ で反応炉内を充填し試料作製終了

5.2.4 試料作製と装置改良の効果

加熱機構を変更したことにより、改良以前よりも効果的に気相反応を抑制できると期待される。本項ではその効果について、カーボンヒーター(ホットウォール)と W 局所抵抗加熱の昇温バランスを変更、比較することで気相反応が薄膜成長に与える影響の調査を行った。基板温度を一定の値に設定し、気相反応に影響するカーボンヒーターの設定値を変更することで、気相反応の影響を薄膜成長に反映した結晶成長が見込まれる。

作製条件を表 5.9 および 5.10 に示す。表 5.9 に示す条件では、カーボンヒーターを 1000 °C に設定し、W 抵抗加熱でさらに 300 °C 昇温することで、基板温度を 1300 °C に設定した。表 5.10 に示す条件では、カーボンヒーターを 1200 °C に設定し、W 抵抗加熱でさらに 100 °C 昇温することで、基板温度を 1300 °C に設定した。その他の条件はすべて同じ条件で成長を行った。また、今回は成長前の窒化は必要ないと判断し行わずに薄膜成長を行った。

表.5.9 試料作製条件(カーボンヒータ 1000 °C)

成長条件	成長温度 (°C) カーボン : W : 基板温度	1000 : 300 : 1300	
	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	368 : 182
		N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.2)
		バリア (N ₂ のみ)	125
		NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	1875 : 200
		N ₂ + NH ₃ = 2075	
	総ガス流量	2750	
成長時間 (min)	120		
成長圧力 (kPa)	5		

表.5.10 試料作製条件(カーボンヒータ 1200 °C)

成長条件	成長温度 (°C) カーボン : W : 基板温度	1200 : 100 : 1300	
	ガス流量 (sccm)	BCl ₃ ガスライン N ₂ : BCl ₃	368 : 182
		N ₂ + BCl ₃ = 550	(BCl ₃ 実供給量: 0.2)
		バリア (N ₂ のみ)	125
		NH ₃ ガスライン N ₂ : NH ₃	1875 : 200
		N ₂ + NH ₃ = 2075	
	総ガス流量 (slm)	2.75	
成長時間 (min)	120		
成長圧力 (kPa)	5		

● 表面モフォロジーの比較

図 5.22 に SEM により表面モフォロジーを比較した結果を示す。左図に表 5.9 の条件で作製した試料を示す。この試料からは、高品質なコラム状のグレインの形成が確認できる。一方で、右図に示す表 5.10 の条件で作製した試料からは、一部上面がフラットなグレインの形成が確認できるが、それ以外の部分には無配向のグレインが多数形成されている。

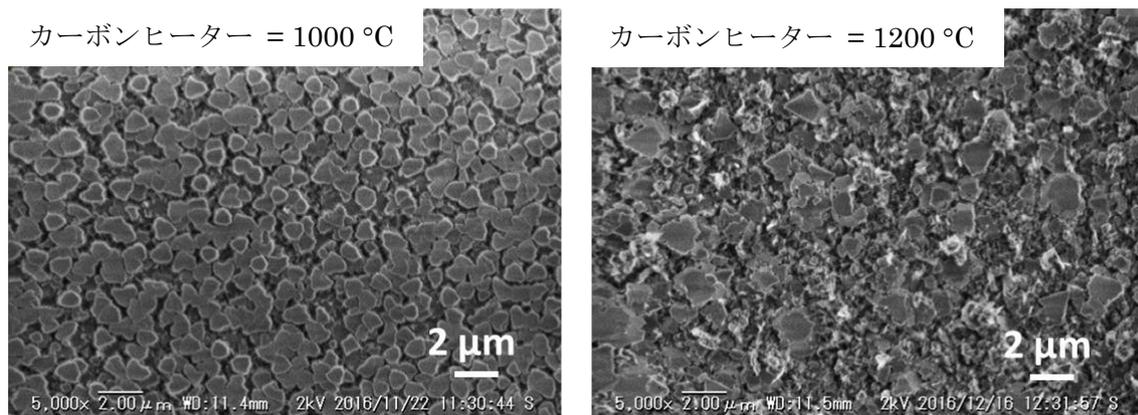


図 5.22 試料の表面モフォロジー(左図：カーボンヒーター = 1000 °C, 右図：カーボンヒーター = 1200 °C)

● 発光特性の比較

図 5.23 に CL により発光特性を評価・比較した結果を示す。図中の赤線に表 5.9 の条件で作製した試料のスペクトルを、黒線に表 5.10 の条件で作製した試料から得られたスペクトルを示す。図に示すように、気相反応を抑えた条件で作製した試料からは、h-BN の固有の励起子発光と不純物発光が明確に観測された。一方で、気相反応が抑制されていない条件で作製した試料からは、微弱な固有の励起子発光と 350 nm 付近の起源不明の発光を観測した。

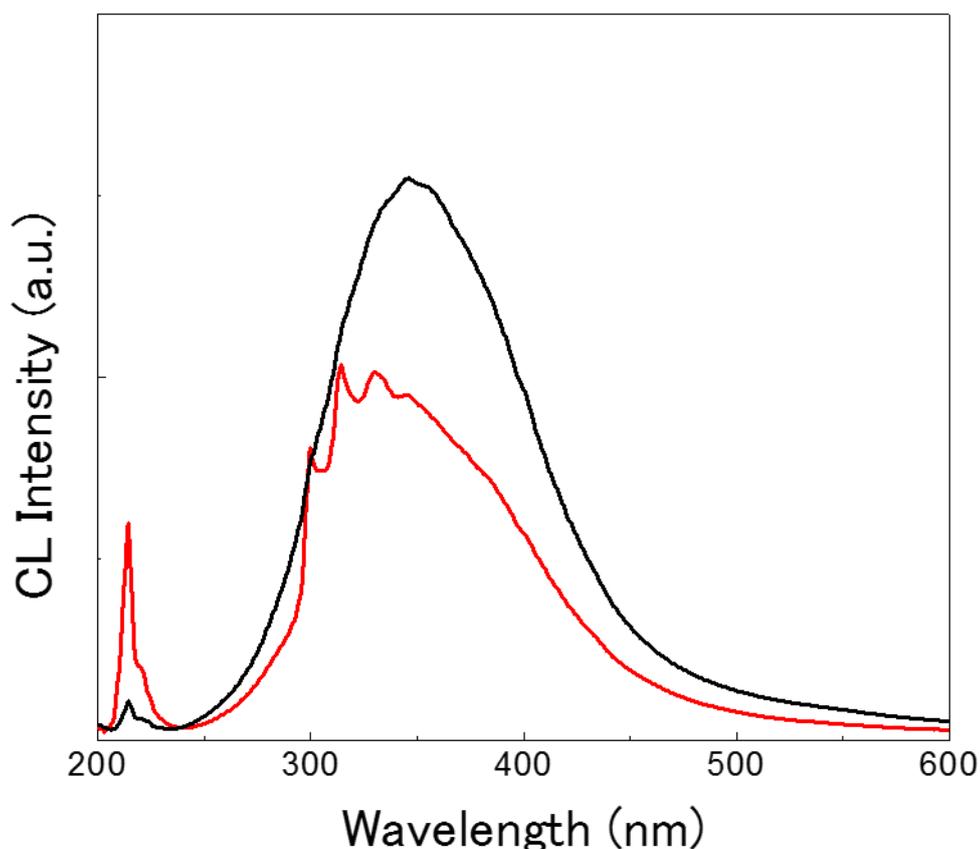


図 5.23 試料の CL スペクトル(赤線：カーボンヒーター = 1000 °C, 黒線：カーボンヒーター = 1200 °C)

● 気相反応の影響まとめ

気相反応の原因となるカーボンヒーターの温度を異なる温度に設定し、抵抗加熱を用いて基板温度を一定に保ち試料を作製することで気相中の反応の影響を明らかにした。

- 表面モフォロジーの比較からは、気相反応を抑えて作製した試料からは c 軸配向したコラム状グレインが支配的に形成されていることが確認された、一方で気相反応を抑えていない試料からは、無配向グレインの形成が確認された。
- CL による発光特性評価からは、気相反応を抑制し作製した試料からのみ h-BN 固有の発光を観測した。

以上の結果から、無配向グレインの形成が少なくとも温度による気相中の反応に起因しており、その抑制が高品質な結晶の成長に有効であることを実証した。

6章 総括

6.1 本研究のまとめ

本研究では、新規電子材料として注目されている h-BN について、デバイス応用に向けた高品質な h-BN 結晶の作製法を確立するため、サファイア基板上への塩化物原料を用いる化学気相法による薄膜成長とその高品質化を試みた。以下に本研究で得られた結果をまとめる。

1. 大気圧成長と減圧成長の比較・発光特性改善に向けた成長条件探索

はじめに、成長圧力および成長温度が薄膜成長に与える影響を明らかにするため、反応炉内圧力を大気圧および減圧に設定し成長温度を変化させて、サファイア基板上への h-BN 薄膜成長を試みた。大気圧での試料の成長温度依存性からは、成長温度 1500 °C で作製した試料において最も結晶性および発光特性が向上し、h-BN の特性を示す薄膜の作製を達成した。しかしながら、作製した薄膜は c 軸に配向しているが、薄膜の大部分は面内配向がランダムな多結晶で、発光特性からは h-BN の不純物発光が支配的に観測された。また、成長温度 1600 °C 以上では結晶性、発光特性ともに低下し、t-BN の形成が確認された。この原因として、XRD 測定および光学顕微鏡による表面観察から、過度の窒化による成長前基板の表面状態の悪化によるものであると考えられることから、高温域での薄膜成長およびその高品質化は困難であることがわかった。

成長圧力 20 kPa で同様に成長温度依存性を調査した結果、減圧においては成長温度 1200 °C で最も結晶性および発光特性が向上することが明らかになった。結晶性評価から作製した薄膜は単結晶薄膜であることが確認され、大気圧成長との比較から h-BN 薄膜の高品質化に減圧成長が有効であることを実証した。減圧により特性が向上した原因としては、減圧および成長条件の変更により、原料ガスが基板表面で拡散、反応するのに十分な時間が確保されたためと考えられる。一方で、単結晶薄膜であっても発光特性からは h-BN の不純物発光のみが観測され深紫外領域のバンド端発光は観測されなかった。

先行研究などから発光特性の向上には結晶性の向上による、窒素空孔の低減が必要であると考え、減圧での成長条件探索を行った。BCl₃ 供給量依存性からは、h-BN の成長速度が BCl₃ 供給量に比例すること、さらに原料供給量の増加に伴い横方向成長が支配的になることが明らかになった。また、成長速度と BCl₃ 供給量の関係からは、成長速度によらず一定量の原料が薄膜成長に寄与していないことが示唆された。

NH₃ 供給量依存性からは、NH₃ 供給量 200 sccm において上面がフラットなグレインが試料全面へ形成されている様子が確認された。このようなグレインは NH₃ 供給量の増加につれて形成割合が減少し、その一方で無配向グレインの形成割合が増加する傾向を示した。

この傾向に伴って、膜厚や結晶性の低下がみられたことから上面がフラットなグレインの形成が h-BN 薄膜の高品質化につながることを示唆された。

また、この原料供給量依存性を明らかにする過程で作製した試料からは、微弱ではあるが波長 215 nm にバンド端発光が観測され、この原因を明らかにするため各成長圧力で条件最適化を行った試料の発光特性を比較した。その結果 10 kPa 以下で作製した試料から室温で明確な h-BN 固有の励起子発光を観測した。

CVD 法によるサファイア基板上への固有の励起子発光を室温で示す薄膜の作製は、測定を行った当時では世界初の報告であり、本研究で採用した原料組み合わせと減圧成長での成長条件最適化が高品質な h-BN 薄膜成長に有効であることを実証した。

2. 詳細な膜質評価

固有の励起子発光を示す薄膜について、その特性を決定するため詳細な膜質評価を行った。結晶性および発光特性評価、その相関関係から、作製した薄膜が固有の励起子発光を室温で示す c 軸配向した高品質なコラム状グレインと、不純物発光のみを相対的に強く示す無配向グレインから構成されていることを明らかにした。また、低温で測定した CL スペクトルのピーク位置は、バルク結晶の低温 PL スペクトルとほぼ一致し、本研究で作製した薄膜がバルク結晶と同等の特性を有することを示した。

一方で、デバイス応用の観点からは、発光特性や表面平坦性は十分ではない。結晶性(表面平坦性)と発光特性の両面においてその特性を向上させるためには、不純物などの 300 ~ 400 nm 帯の発光源となり、かつコラム状グレインの形成および結合を阻害していると考えられる無配向グレインの形成を抑制し、そのうえでコラム状グレインの形成を制御することが課題であることを示した。

3. 薄膜形成過程の解明および膜質改善の試み

本研究で確認された 3 次元的なコラム状グレインの形成に関して、初めに成長時間依存性から薄膜形成過程を調査し、2 種の成長条件の比較から、成長初期の成長モードの制御が薄膜の特性向上に有効であることを実証した。

成長初期の NH₃ 供給量依存性から、低 NH₃ 分圧で成長することにより無配向グレインの形成抑制と、コラム状グレインの形成密度増加による谷間のない薄膜成長を達成した。一方で、コラム状グレインが密な状態では成長時間の長時間に伴い、成長モードが変化し特性が低下することが明らかとなり、より精密に、段階ごとに結晶成長を制御することが今後の課題であることを示した。

また、基板の表面処理が成長初期のグレイン形成に与える影響について調査を行い、窒化処理による表面のステップ増加によりグレイン形成密度が増加することを示唆する結果が得られた。結晶成長の制御の観点からは、窒化処理が 3 次元的なコラム状グレインの形成

密度増加に有効であると結論できるが、一方でコラム状グレインの高密化は薄膜の特性低下につながるため、高品質化に必ずしも有効に作用するわけではないと考えられる。また、薄膜の形成過程解明から結晶成長のモデル化を行い、薄膜の表面構造に関する考察を行った。

試料作製装置を改良し気相反応の影響を調査した結果、少なくとも無配向グレインの形成が気相反応に起因し、その抑制が薄膜の高品質化に有効であることを実証した。

以上をまとめ、本研究で得られた薄膜特性と当初目標を比較したものを表 6.1 に示す。サファイア基板上への h-BN 薄膜の作製とその高品質化について、室温で固有の励起子発光を示す単結晶薄膜の作製を達成したこと、その起源がこれまでに報告されていない 3 次元的に成長したコラム状グレインにあること、およびその形成制御に関する有用な知見を明らかにしたことは、デバイス応用に必要不可欠な高品質な h-BN 薄膜作製法を確立するうえで、極めて重要な進展であるといえる。特に発光特性に関して、金属基板以外への室温で固有の励起子発光を示す薄膜の作製は、本研究と本論文執筆時期(2017 年 12 月)⁷⁶⁾に報告された 2 例しかない。さらにこの報告も、self-limiting regime により 1 ないし 2 ML 厚の薄膜しか作製できないといった問題がある。そのような他グループの関連研究と本研究で得られた結果を総括すると、膜厚の制御と高品質な薄膜成長を両立可能な BCl₃ を原料に用いる薄膜成長法は、将来的な h-BN を用いる電子デバイスの量産に向けて有力な手法であるといえる。

表 6.1 本研究で得られた薄膜特性および目標

薄膜特性の目標		本研究で得られた薄膜特性(4 章から)
結晶性	単結晶薄膜	○ 明確な面内外の配向性を有する単結晶
表面平坦性	原子レベルで平坦	○ コラム状グレインの上面は原子レベルで平坦 × 無配向グレイン、グレインの谷間による凹凸
発光特性	固有の励起子発光を室温で示す	○ 室温で固有の励起子発光を示す × 300 ~ 400 nm 帯の発光
成長速度	成長速度 0.5 μm/h 以上	○ 固有の励起子発光を示す薄膜 0.65 μm/h

6.2 今後の展望

残された課題として表面平坦性の向上および 300 ~ 400 nm 帯の発光低減があげられる。平坦性の向上に関しては、無配向グレインの形成を抑制し、かつコラム状グレインの形成をより均一に、精密に制御することが有効であると考えられる。これらに関しては、本研究で明らかにした成長モードの制御および成長速度の制御に関する知見から、低 NH₃ 分圧での成長速度最適化により達成可能であると見込まれる。300 ~ 400 nm 帯の発光低減には、主な発光源である無配向グレインの抑制と併せて、不純物源の除去が有効であると考えられる。特に本研究で使用したカーボンヒーターは気相反応と不純物源の両面において結晶成長へ悪影響を与えることが実証されている。そのため完全なコールドウォール型 CVD 装置を使用しこれらの問題を取り除くことで、薄膜の特性の大幅な向上と結晶成長の制御性の向上が見込まれる。

謝辞

本研究は2015年4月から2018年3月まで静岡大学大学院創造科学技術大学院自然科学系教育部ナノビジョン工学専攻(博士後期課程)において行われたものです。

本研究を進めるにあたり、静岡大学電子工学研究所 原和彦教授には、修士課程、博士課程と長きにわたりご指導、研究に関する議論・ご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

また、本論文の作成にあたり、御多忙の中、懇切に内容を検討していただき、また有意義なご助言を賜りました永津雅章教授、村上健司教授、立岡浩一教授、光野徹也准教授に深く感謝いたします。

ミーティングや懇親会の席で多くのご助言、ご指導を頂きました小南裕子准教授、試料評価などに協力して頂いた栗野春之氏に深く感謝いたします。

東北大学多元物質科学研究所 秩父重英教授、小島一信准教授、嶋紘平助教授、菊地清氏には低温 CL による測定および解析においてご協力いただきました。ここに深くお礼申し上げます。

本研究を行うに際し、学内外の様々な方に日頃のお世話をいただきましたことを深く感謝いたします。また研究生生活を共にした原研究室、小南研究室、光野研究室の卒業生並びに在学生の皆様には常日頃から様々な機会に大変お世話になりました。深く感謝いたします。

本研究における XRD 測定、FE-SEM 観察などは静岡大学・浜松キャンパス共同利用機器センターにて測定を行いました。懇切丁寧にご指導いただいたセンター職員の方々に深くお礼申し上げます。

本論文の完成を陰で支えてくださった皆様に感謝いたします。また、大学入学以来9年間の長い学生生活を援助してくださった、両親や家族に深くお礼申し上げます。

本論文の著作権は国立大学法人静岡大学創造科学技術大学院自然科学系教育部ナノビジョン工学専攻梅原直己が所有しています。本論文の記事・図表の無断複写、複製および無断転載を禁じます。

ただし、著者は本論文の複写権および公衆送信権を国立大学法人静岡大学および指導教員原和彦教授に許諾します。

平成 30 年 3 月 21 日

梅原 直己

参考文献

- 1) 高橋清 監修、長谷川文夫、吉川明彦 編著: ワイドギャップ半導体光・電子デバイス、森北出版株式会社 (2006).
- 2) 日本学術振興会ワイドバンドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会編: ワイドギャップ半導体 あげぼのから最前線へ、培風館 (2013).
- 3) W. H. Balmain, *J. Prakt. Chem.*, 27, 422-30 (1842).
- 4) G. Will, G. Nover, and J. von der Gönna, *J. Solid State Chemistry* 154, 280-285 (2000).
- 5) K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, *Nat. Mater.* 3, 404 (2004).
- 6) Y. Kobayashi, T. Akasaka, and T. Makimoto, *J. Cryst. Growth* 310, 5048 (2008).
- 7) R. W. Lynch and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 44, 181 (1966).
- 8) Y. N. Xu and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B, Condens. Matter Mater. Phys.* 44, 7787 (1991).
- 9) *Janaf Thermochemical Tables*, US Dept. of Commerce NBS PB 16384 (1965).
- 10) B. Yates, M. J. Overy, and O. Pirgon, *Philos. Mag.*, 32, 847 (1975).
- 11) R. F. Hill and P. H. Supancic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 851 (2002).
- 12) G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil, *Nature Photonics* 10, 262–266 (2016).
- 13) N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* 63, 115207 (2001).
- 14) Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, and K. Nagashio, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 27877 (2016).
- 15) デンカ株式会社、h-BN 製品カタログ、(2017 年 12 月 23 日現在)、
http://www.denka.co.jp/denzai/product/pdf/17_catalog.pdf
- 16) 昭和電工株式会社、放熱フィラー製品カタログ、(2017 年 12 月 23 日現在)、
<https://www.sdk.co.jp/assets/files/ceramics%20%20filler/filler%20japanese.pdf>
- 17) S. M. Kim, A. Hsu, M. H. Park, S. H. Chae, S. J. Yun, J. S. Lee, D. H. Cho, W. Fang, C. Lee, T. Palacios, M. Dresselhaus, Y. H. Lee, and J. Kong, *Nat. Commun.* 2015, 6, 8662.
- 18) C. M. Orofeo, S. Suzuki, and H. Hibino, *J. Phys. Chem. C*, 118 (6), pp 3340 (2014).
- 19) K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios, and J. Kong, *ACS Nano*, 6 (10), pp 8583 (2012).
- 20) Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, and K. Nagashio, *ACS Nano*, 9 (1), pp 916 (2015).
- 21) J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 50, 15606 (1994).
- 22) X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 51, 6868 (1995).

-
- 23) B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, and M. Alouani, *Phys. Rev. Lett.* 96, 026402 (2006).
 - 24) S. P. Gao, *Solid State Commun.* 152, 1817 (2012).
 - 25) A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin, *Phys. Rev. B* 13, 5560 (1976).
 - 26) D. A. Evans, A. G. McGlynn, B. M. Towlson, M. Gunn, D. Jones, T. E. Jenkins, R. Winter, and N. R. J. Poolton, *J. Phys. Condens. Matter* 20, 075233 (2008).
 - 27) K. Watanabe and T. Taniguchi, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8, 977-989 (2011).
 - 28) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *Nature* 490, 192–200 (2012).
 - 29) A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature* 499, 419–425 (2013).
 - 30) C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Nature Nanotech.* 5, 722–726 (2010).
 - 31) W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, and A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* 98, 242105 (2011).
 - 32) P. J. Zomer, S. P. Dash, N. Tombros, and B. J. van Wees, *Appl. Phys. Lett.* 99, 232104 (2011).
 - 33) T. Yamaguchi, Y. Inoue, S. Masubuchi, S. Morikawa, M. Onuki, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Moriya, and T. Machida, *Appl. Phys. Exp.* 6 (2013) 073001.
 - 34) L. Liu, J. Park, D. A. Siegel, K. F. McCarty, K. W. Clark, W. Deng, L. Basile, J. C. Idrobo, A.-P. Li, and G. Gu, *Science* 343, 6167, pp. 163-167 (2014).
 - 35) Q. Li, Z. Zhao, B. Yan, X. Song, Z. Zhang, J. Li, X. Wu, Z. Bian, X. Zou, Y. Zhang, and Z. Liu, *Adv. Mater.* 29, 32 (2017).
 - 36) E. Maeda, Y. Miyata, H. Hibino, Y. Kobayashi, R. Kitaura, and H. Shinohara, *Appl. Phys. Exp.* 10 055102 (2017).
 - 37) Z. Zhang, X. Ji, J. Shi, X. Zhou, S. Zhang, Y. Hou, Y. Qi, Q. Fang, Q. Ji, Y. Zhang, M. Hong, P. Yang, X. Liu, Q. Zhang, L. Liao, C. Jin, Z. Liu, and Y. Zhang, *ACS Nano*, 2017, 11 (4), pp 4328–4336.
 - 38) M. Fujihara, S. Ogawa, S. Yoshimura, R. Inoue, Y. Maniwa, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Shinohara, and Y. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 055102 (2017).
 - 39) K. Kim, J.-Y. Choi, T. Kim, S.-H. Cho, and H.-J. Chung, *Nature* 479, 338 (2011).
 - 40) K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Niiyama, K. Miya, M. Taniguchi, *Nature Photonics* 3, 591–594 (2009).
 - 41) D. Leea and S. H. Song, *RSC Adv.*, 2017, 7, 7831.
 - 42) S. Majety, J. Li, X. K. Cao, R. Dahal, B. N. Pantha, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 100, 061121 (2012).
-

-
- 43) 谷口 尚、渡邊 賢司: 物質・材料研究機構 2006 年度物質材料研究アウトLOOK p214、(2006)、(2017 年 12 月 23 日現在).
http://e-materials.net/outlook/OUTLOOK2006/OL2006_cap/cap3-3-2a.pdf
- 44) T. B. Hoffman, B. Clubine, Y. Zhang, K. Snow, J. H. Edgar, *J. Cryst. Growth* 393, p. 114-118 (2014).
- 45) J.H.Edgar, T.B.Hoffman, B.Clubine, M.Currie, X.Z.Du, J.Y.Lin, H.X.Jiang, *J. Cryst. Growth* 403, p. 110-113 (2014).
- 46) Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, and T. Taniguchi, *Science* 317, 5840, pp. 932-934 (2007).
- 47) C. M. Orofeo, S. Suzuki, H. Kageshima, and H. Hibino, *Nano Res.* 6, 335 (2013).
- 48) A. Hemmi, C. Bernard, H. Cun, S. Roth, M. Klöckner, T. Kälin, M. Weinl, S. Gsell, M. Schreck, J. Osterwalder, and T. Greber, *Rev. Sci. Instrum.* 85, 035101 (2014).
- 49) Y. Gao, W. Ren, T. Ma, Z. Liu, Y. Zhang, W.-B. Liu, L.-P. Ma, X. Ma, and H.-M. Cheng, *ACS Nano* 7, 5199 (2013).
- 50) Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z.-Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L.-J. Li, and J. Kong, *Nano Lett.* 10, 4134 (2010).
- 51) S. Suzuki, R. M. Pallares, C. M. Orofeo, and H. Hibino, *J. Vac. Sci. Technol. B* 31, 041804 (2013).
- 52) L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, and P. M. Ajayan, *Nano Lett.* 10, 3209 (2010).
- 53) N. Guo, J. Wei, L. Fan, Y. Jia, D. Liang, H. Zhu, K. Wang, and D. Wu, *Nanotechnology* 23, 415605 (2012).
- 54) G. Lu, T. Wu, Q. Yuan, H. Wang, H. Wang, F. Ding, X. Xie, M. Jiang, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6160.
- 55) O. Tsuda, K. Watanabe, and T. Taniguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, L287 (2007).
- 56) M. H. Khan, H. K. Liu, X. Sun, Y. Yamauchi, Y. Bando, D. Golberg, and Z. Huang, *Materials Today* 20, 10, 611-628 (2017).
- 57) K. Ahmed, R. Dahal, A. Wetz, J.-Q. Lu, Y. Danon, and I. B. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* 109, 113501 (2016).
- 58) S. Majety, J. Li, W. P. Zhao, B. Huang, S. H. Wei, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 102, 213505 (2013).
- 59) M. Chubarov, H. Pedersen, H. Hogberg, Zs. Czigany, and A. Henry, *CrystEngComm* 16, 5430 (2014).
- 60) A. Henry, M. Chubarov, Z. Czigány, M. Garbrecht, and H. Högberg, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 05FD06 (2016).
-

-
- 61) S. Majety, X. K. Cao, J. Li, R. Dahal, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 101, 051110 (2012).
 - 62) R. Dahal, J. Li, S. Majety, B. N. Pantha, X. K. Cao, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 98, 211110 (2011).
 - 63) X. Z. Du, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 108, 052106 (2016).
 - 64) T. C. Doan, S. Majety, S. Grenadier, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 748, 84 (2014).
 - 65) H. X. Jiang and J. Y. Lin, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014) 084003.
 - 66) M. Chubarov, H. Pedersen, H. Hogberg, J. Jensen, and A. Henry, *Cryst. Growth Des.* 12, 3215 (2012).
 - 67) A.-R. Jang, S. Hong, C. Hyun, S. I. Yoon, G. Kim, H. Y. Jeong, T. J. Shin, S. O. Park, K. Wong, S. K. Kwak, N. Park, K. Yu, E. Choi, A. Mishchenko, F. Withers, K. S. Novoselov, H. Lim, and H. S. Shin, *Nano Lett.*, 2016, 16 (5), pp 3360–3366.
 - 68) X. Li, S. Sundaram, Y. E. Gmili, T. Ayari, R. Puybaret, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16 (6), pp 3409–3415.
 - 69) T. Q. P. Vuong, G. Cassabois, P. Valvin, E. Rousseau, A. Summerfield, C. J. Mellor, Y. Cho, T. S. Cheng, J. D. Albar, L. Eaves, C. T. Foxon, P. H. Beton, S. V. Novikov, and B. Gil, *2D Mater.* 4 (2017) 021023.
 - 70) X. Yang, S. Nitta, K. Nagamatsu, S.-Y. Bae, H.-J. Lee, Y. Liu, M. Pristovsek, Y. Honda, and H. Amano, *J. Cryst. Growth* 482 (2018) 1.
 - 71) Q. S. Paduano, M. Snure, J. Bondy, and T. W. C. Zens, *Appl. Phys. Exp.* 7, 071004 (2014).
 - 72) 李惠 映、平成 25 年度静岡大学修士論文
 - 73) Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Asakura and T. Makimoto, *Nature*, 484, 223 (2012).
 - 74) M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högberg, V. Darakchieva, J. Jensen, P. O. Å. Persson, and A. Henry, *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.* 5, 397 (2011).
 - 75) K. Ahmed, R. Dahal, A. Wertz, J.-Q. Lu, Y. Danon, and I. B. Bhat, *Materials Research Express* 4, 1 (2017).
 - 76) A. Rice, A. Allerman, M. Crawford, T. Beechem, T. Ohta, D. Medlin, C. Spataru, J. Figiel, and M. Smitha, *J. Cryst. Growth* 485 (2018) 90.
-

本件研究に関する論文等

A 学位論文申請資格に関わる論文

- 1) N. Umehara, A. Masuda, T. Shimizu, I. Kuwahara, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Influences of growth parameters on the film formation of hexagonal boron nitride thin films grown on sapphire substrates by low-pressure chemical vapor deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, 55(5S), 05FD09 (2016).

B 学位論文内容に関わる論文

- 1) N. Umehara, T. Adachi, A. Masuda T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Room temperature intrinsic excitonic luminescence from h-BN thin films grown on sapphire substrate by LP-CVD”, (投稿準備中).

C その他の論文

- 1) T. Kouno, M. Sakai, K. Kishino, A. Kikuchi, N. Umehara and K. Hara, “Crystal structure and optical properties of a high-density InGaN nanoumbrella array as a white light source without phosphors”, NPG Asia Materials, 8, e289 (2016).

D 口頭発表など

国際会議 口頭発表

- 1) N. Umehara, I. Kuwahara, T. Kouno, H. Kominami, Y. Nakanishi and K. Hara, “Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride films on c-plane sapphire substrates”, Solid State Device and Materials 2014(SSDM2014), (Thukuba, Japan), H-2-2, September 9 2014.
- 2) N. Umehara, A. Masuda, T. Shimizu, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Influence of the source gas composition on the film formation of hexagonal boron nitride grown by low pressure chemical vapor deposition”, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), (Hamamatsu, Japan), We-A38, November 11 2015.
- 3) N. Umehara, A. Masuda, T. Shimizu, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Low pressure chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride thin films grown on c-plane sapphire substrates”, 2016 International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University, (Hamamatsu, Japan), P-13, March 3 2016.

国際会議 ポスター発表

- 1) N. Umehara, A. Masuda, T. Shimizu, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Free Exciton Emission from Hexagonal Boron Nitride Films Grown on Sapphire Substrates by Low Pressure Chemical Vapor Deposition”, Solid State Device and Materials 2015 (SSDM2015), (Sapporo, Japan), PS-8-6, September 29 2015.
- 2) N. Umehara, A. Masuda, T. Shimizu, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Film formation process of hexagonal boron nitride films on a c-plane sapphire substrate grown by low pressure chemical vapor deposition”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2016), (Orland, USA), PS1.158, October 3 2016.
- 3) N. Umehara, K. Kijima, T. Shimizu, T. Adachi, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Film formation process and growth model of hexagonal boron nitride grown on a c-plane sapphire substrate by LPCVD” , The 18th Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium, (Hamamatsu, Japan), No. 16, November 15 2016.
- 4) N. Umehara, A. Masuda, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Room temperature bandedge luminescence from h-BN thin film grown on sapphire substrate by LP-CVD” , 12th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-12), (Strasbourg, France), A.1.9, July 24 2017.
- 5) N. Umehara, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Influence of growth parameters on the nucleation and film formation of hexagonal boron nitride during low pressure chemical vapor deposition”, International Workshop on UV Materials and Devices 2017 (IWUMD 2017), (Fukuoka, Japan), Th-P30, November 16 2017.
- 6) N. Umehara, T. Kouno, H. Kominami, K. Kojima, S. F. Chichibu, K. Hara, “Cathodoluminescence characterization of the hexagonal boron nitride thin films grown on c-plane sapphire substrates”, International Workshop on UV Materials and Devices 2017 (IWUMD 2017), (Fukuoka, Japan), Th-P31, November 16 2017.

国内会議 口頭

- 1) 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(電気情報通信学会 2014), 新潟, 2014 年 1 月 24 日.
 - 2) 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, 青山学院大学, 18p-E3-17, 2014 年 3 月 18 日.
 - 3) N. Umehara, I. Kuwahara, T. Kouno, H. Kominami, Y. Nakanishi and K. Hara, “Low pressure chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride films”, 33rd Electric Materials Symposium, 修善寺, Th1-5, 2014 年 7 月 10 日.
-

-
- 4) 梅原 直己, 増田敦, 清水乙生, 光野徹也, 小南裕子, 原 和彦, “六方晶窒化ホウ素薄膜の減圧 CVD 成長”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 17a-C5-1, 2014 年 9 月 17 日.
 - 5) 梅原 直己, 増田敦, 清水乙生, 光野徹也, 小南裕子, 原 和彦, “減圧 CVD で成長した六方晶窒化ホウ素薄膜の深紫外発光特性の向上”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学, 12p-B1-23, 2015 年 3 月 12 日.
 - 6) N. Umehara, A. Masuda, T. Shimizu, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Band edge emission from hexagonal boron nitride films grown on sapphire substrates by low pressure chemical vapor deposition”, 34rd Electric Materials Symposium, 守山, We1-3, 2015 年 7 月 15 日.
 - 7) N. Umehara, A. Masuda, T. Shimizu, T. Kouno, H. Kominami and K. Hara, “Crystal growth modes of hexagonal boron nitride films on a c-plane sapphire substrate grown by low pressure chemical vapor deposition”, 35rd Electric Materials Symposium, 守山, Th2-13, 2016 年 7 月 7 日.
 - 8) 梅原 直己, 清水乙生, 増田敦, 光野徹也, 小南裕子, 原 和彦, “六方晶窒化ホウ素薄膜の形成過程と結晶成長モデル”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 16a-A21-9, 2016 年 9 月 16 日.
 - 9) 梅原 直己, 安達拓郎, 光野徹也, 小南裕子, 原 和彦, “六方晶窒化ホウ素薄膜成長における初期核形成の成長条件依存性”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 15a-F203-3, 2017 年 3 月 15 日.
 - 10) 梅原 直己, 川原崎 匠, 名嘉真 朝泰, 光野徹也, 小南裕子, 原 和彦, “サファイア基板上に成長した六方晶窒化ホウ素薄膜の面発光分析”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 8a-A301-2, 2017 年 9 月 8 日.

(他 セカンドオプサー11 件(招待講演 5 件含む))