

研究報告書

「二次元窒化物半導体を用いたエピタキシャル積層構造の創出と光電子機能デバイス応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 27 年 10 月～平成 29 年 9 月

研究者: 太田 実雄

1. 研究のねらい

hexagonal Boron Nitride (hBN)はグラフェンと類似の 2 次元層状物質であり、坩堝材や絶縁材などの用途で古くから用いられてきたセラミック材料である。一方で、この hBN は約 6.0 eV のバンドギャップを持つワイドギャップ窒化物半導体でもあり、深紫外領域の発光材料や高品質な絶縁膜材料として有望であることから、次世代のナノエレクトロニクス材料として、近年、大きな注目を集めている。

ところが、これまで実用に適した hBN の大面積薄膜成長技術が存在していなかったため、hBN のエレクトロニクス応用は滞っていた。hBN 薄膜の作製法として機械的剥離法が現在主流であるが、この方法ではマイクロからミリメートルオーダー程度の小片しか得られないためエレクトロニクス応用は難しい。また、化学気相成長法(CVD 法)を用いた hBN 薄膜の結晶成長技術では、成長温度が 1300℃以上と高いため、異種材料との急峻なヘテロ界面の形成が難しく、GaN などの光電子機能性材料との良質な積層構造を形成できなかった。このような本質的な問題があったために hBN を用いたデバイス開発は停滞しており、現状を打破するためには薄膜成長技術にブレークスルーが必要とされている。もし、ウェハスケールの hBN 薄膜を低温で結晶成長する技術を開発できれば、これらの問題が一挙に解決され、hBN を用いた新構造のエレクトロニクスを開拓することが可能となる。

本研究のねらいは、研究代表者らがこれまでの研究において開発してきた半導体低温結晶成長技術を駆使して、ウェハスケールで hBN 薄膜の低温結晶成長を実現することにある。この低温結晶成長技術はパルス・スパッタリング法をベースとしたものであり、高エネルギー原料粒子を大量にパルス供給することで、結晶成長温度を劇的に低減できる。このねらいが成功すれば、従来法における hBN 薄膜成長技術の限界を突破でき、ウェハスケール hBN 薄膜をベースとした高効率深紫外 LED や中性子検出デバイスの開発、hBN と異種機能性材料（グラフェンや GaN 系半導体）との積層融合による新構造の光電子デバイスの開発、が可能となる。また、hBN の構造的性質を利用すれば、hBN 薄膜上に作製したデバイスを任意の支持材に転写することも可能であることから、その応用範囲は多岐に亘る。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、ワイドギャップ 2 次元層状窒化物半導体である hBN 薄膜を、ウェハスケールで結晶成長する技術の開発と、それを用いた積層構造の形成技術開発を行い、hBN が持つ光学的・電氣的・構造的性質を利用した新構造の光電子素子創出のための素材技術開発を目的とした。この目的を実現するために、ウェハスケール hBN 薄膜の結晶成長技術の開発、およ

びヘテロ構造作製プロセスの開発を中心に研究を進めた。

ウェハスケール hBN 薄膜の結晶成長技術の開発では、パルススパッタ法を用いた hBN 成膜装置の開発と成膜プロセスの開発を行った。装置開発では、スパッタガンの改良によってスパッタ収率を増大することに成功し、2 $\mu\text{m/hr}$ の成膜速度を実現した。また、スパッタ条件の最適化によって薄膜成長の再現性が向上し、精密なスパッタ条件探索が可能となった。hBN 成膜プロセス開発の開発では、図 1 に示すように、AlN バッファ層と金属層を用いてパルススパッタ成長を行うと、800°C 程度の低温でも高い結晶性を有する hBN 薄膜の成長が可能であることを見出した。この成膜プロセスでは、hBN 薄膜が金属層表面側だけでなく、金属層/AlN 界面にも形成され、この界面析出によって形成された hBN が高い結晶性を示すことが分かった。さらに、本手法を用いることで、ウェハスケールの高結晶性 hBN 薄膜成長に成功した。

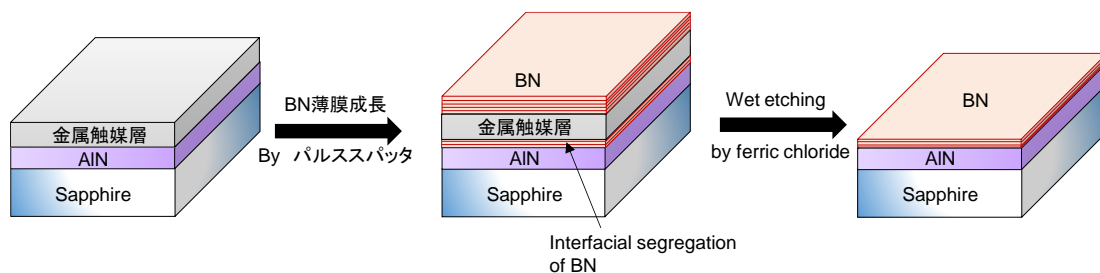


図 1 本研究における BN 薄膜成長プロセスフロー概略

ヘテロ構造作製プロセスの開発では、パルススパッタ法を用いて低温(800°C 以下)で hBN/GaN ヘテロ構造の形成を行い、GaN に熱的なダメージを与えることなく、急峻な界面を有するヘテロ構造の作製に成功した。hBN/GaN ヘテロ構造は約 2.0 eV の大きな伝導帯バンドオフセットを有しており、電子デバイス応用に有利であることが明らかになった。また、hBN の層状物質という構造的長所を利用した剥離・転写プロセスによって、ガラス上への高結晶 GaN 薄膜の転写が可能であることを実証した。この手法を用いると、任意の支持基板上に GaN 系 LED などの形成が可能であることから、支持基板の特性を生かした素子開発が可能になると期待できる。同時に、GaN 結晶成長用の下地基板を再利用できることから、現在は高価な GaN 系デバイスの低コスト化を図ることができる。

(2) 詳細

研究項目① hBN 薄膜のウェハスケール低温結晶成長技術の開発(J. Ohta *et al.*, APL Materials. 5, 076107 (2017).)

図1で示した成膜プロセスを開発し、hBN 薄膜の成長を 800°C で行った。本プロセスを用いてパルススパッタ法によって B および N を供給すると、金属層の表面上だけでなく、金属層/AlN 界面にも BN が析出して薄膜が形成されることが明らかになった。これは、パルススパッタ法では高エネルギー原料粒子を大量に供給できるので、B および N 原子が金属触媒層中に高濃度で溶け込んだためだと考えられる。その後、ウェットエッチングによって表面 BN 層と金属層を除去し、金属層/AlN の界面に析出した BN 薄膜を露出させ、BN/AlN/サファイア基板という試料構造を作製した。なお、本プロセス用の金属層材料探索を進めたところ、Fe を用いた場合に均一性や結晶品質の高い BN 薄膜を作製できることが明らかになった。

この構造の BN 試料について、構造および光学特性評価を進めた。作製した BN 薄膜につい

てラマンスペクトルの E_{2g} ピークマッピング(測定領域: $20 \times 20 \mu\text{m}^2$)を行ったところ、ピーク位置がバルクでの値(1366 cm^{-1})に近い $1364 - 1366 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内にあったことから、BN 薄膜が sp^2 結合によって形成されていること、格子歪みが小さいこと、が分かった。同様にラマンピークの半値幅をマッピングしたところ(図 2(a))、BN 薄膜の E_{2g} ピーク半値幅は 5 から 8 cm^{-1} の範囲内であり、最小値として 5.1 cm^{-1} (図 2(b))が得られた。これらの値は、従来の hBN バルク結晶での報告値 ($7 - 9 \text{ cm}^{-1}$)と同等あるいはそれ以下であり、本スパッタプロセスで作製した BN 薄膜がバルク結晶に遜色ない高い結晶性を有していることが示唆された。X 線回折や電子線後方散

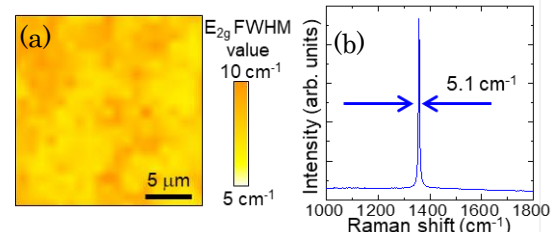


図 2 スパッタ BN 薄膜の(a)ラマン半値幅マッピング ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$), (b) ラマンスペクトル。

乱回折などによって構造解析を行ったところ、作製した BN 薄膜が hexagonal 相であること、高い c 軸配向性を有していること(図 3(a))、平均粒径が $3.6 \mu\text{m}$ であること、が分かった。図 3(b)は、作製した hBN 薄膜の室温カソードルミネッセンススペクトルである。波長 300–350 nm 付近に欠陥や不純物に由来するブロードな発光が観測されたものの、波長 215 nm および 223 nm の深紫外領域にバンド端近傍からの発光が明瞭に観測された。室温においてもバンド端近傍からの深紫外発光が明瞭に観測されたという事実は、本研究で作製した hBN 薄膜が良好な光学特性を有していることを示している。さらに、本プロセスを用いてデモンストレーションした、2 インチウェハ上への hBN(0001)薄膜成長の試料写真を図 3(c)に示す。本試料(hBN/AIN/Sapp. 基板)では、hBN(膜厚: 約 30 nm)がウェハ全面に形成されており、着色はなく高い透明性を示した。

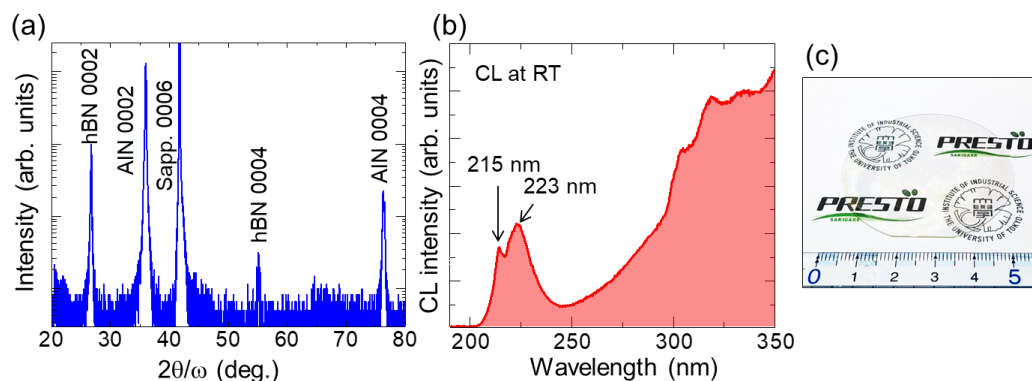


図 3 スパッタ BN 薄膜の(a) XRD 測定カーブ、(b)室温カソードルミネッセンススペクトル、(c) 本プロセスを用いてデモンストレーションした 2 インチウェハ上の hBN 薄膜試料の写真。

以上のように、本さがけ研究において、高い結晶性を有するhBN薄膜をウェハスケールで作製する技術を開発することができた(目標達成)。

研究項目②「hBN と異種機能材料の積層」

hBN 薄膜を用いたヘテロ構造として、hBN/GaN ヘテロ構造の作製を試みた。このヘテロ構造はノーマリオフ型の GaN 系 MISFET への応用を想定している。サファイア基板上に MOCVD 成長された膜厚約 $2 \mu\text{m}$ の GaN を下地(GaN テンプレート)として、パルススパッタ法によって BN 薄膜を 50 nm 成長した。その際、GaN の熱分解を抑えるため成長温度は 800°C に設定し

た。AFM 像から求めた hBN の表面ラフネス rms 値は 0.5nm と小さく、その表面にはステップ構造が観測された(図 4(a))。これは、下地である GaN 表面のステップ構造を引き継いで 2 次元的に BN 成長が進行していることを示唆している。また、ラマンスペクトルにおいては GaN に由来するピークと共に、1360 cm^{-1} 付近に hBN の E_{2g} ピークが観測された(図 4(b))。800°C という低い温度でも hBN 成長が実現したことは、パルススパッタ法による低温成長技術が hBN 成長に有効であることを示している。この hBN/GaN ヘテロ構造のバンドオフセットを光電子分光法によって求めた。試料として、GaN ($[n] < 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)、hBN(1.5 nm)/GaN($[n] < 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)、hBN(50 nm)/ GaN($[n] \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の 3 種類を準備し、価電子帯上端、Ga $2p_{3/2}$ 、B $1s$ のスペクトルを測定することで、バンドアラインメントを見積もった。その結果、図 4(c)に示すように、hBN/GaN ヘテロ構造は Type I 型のアラインメントであり、その伝導帯バンドオフセット(ΔE_c)は 2.0 eV と大きく、電子デバイス应用到に有利なものであることが明らかになった。

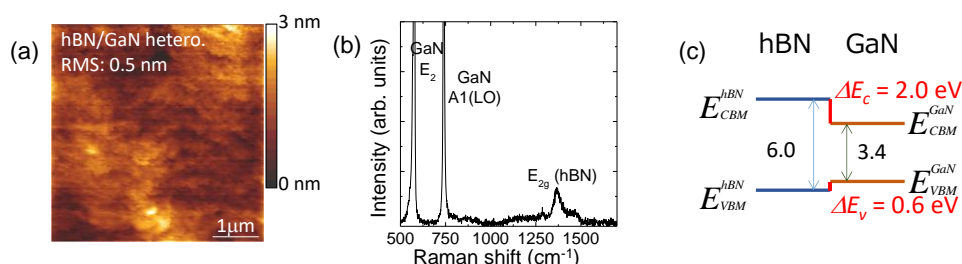


図 4 hBN/GaN ヘテロ構造の(a)表面 AFM 像、(b) ラマンスペクトル、(c) バンドオフセット概略図。

続いて、hBN の構造的な特長を利用した、剥離・転写プロセスの開発を行った。基板として、GaN 基板を用い、hBN 薄膜をパルススパッタ法によって 1~2 nm 堆積し、その後、GaN 薄膜を同じくパルススパッタ法で約 1 μm 再成長した。図 5(a)は、実際に作製した 15 ミリ角の GaN/hBN/GaN/Sapp.試料を、hBN 層で剥離してスライドガラス上に転写した試料の写真である。この転写試料について XRD 測定を行ったところ、GaN の 0002 および 0004 回折が明瞭に観測され(図 5(b))た。これは、任意の支持基板上に、疑似的な単結晶 GaN 薄膜を形成できることを示唆している。本成果は、GaN 系デバイス作製プロセスの低コスト化および新構造デバイスの開発に寄与すると期待できる。

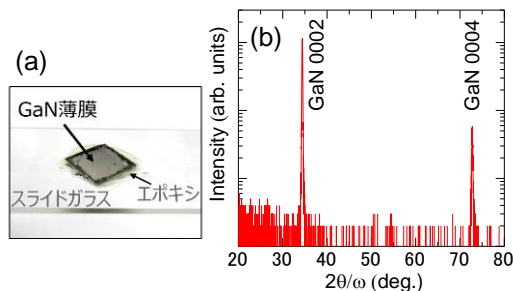


図 5 hBN 剥離層を用いてスライドガラス上に転写した GaN 結晶薄膜:(a)試料写真、(b)XRD カーブ。

以上のように、パルススパッタ法を用いることによって、急峻なヘテロ界面を有する hBN/GaNヘテロ構造の作製や、GaN/hBNヘテロ構造の転写技術を開発した。(目標達成)。

3. 今後の展開

本研究では、パルススパッタ法を用いることによって hBN 薄膜を低温で作製する技術を開発した。この技術は、従来法では実現が困難であったウェハスケールでの薄膜成長やヘテロ構造形成を可能とするものであり、滞っていたhBN系エレクトロニクスの応用展開に大きく貢献すると期待できる。具体的には、本技術を用いることで、hBN を活用した高速電子デバイスやパワーデバイス、紫外発光デバイスなどの開発が進展すると考えられる。また、hBN の構造的な特長を利

用した剥離・転写プロセスを行えば、任意の支持基板上に疑似的な単結晶薄膜を作製できることから、フレキシブル素子の開発やマイクロ LED 集積によるディスプレイ開発などが可能になると期待できる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、ウェハスケール hBN 薄膜成長技術を構築した。また、この技術を用いて低温で hBN/GaN ヘテロ構造を作製することにも成功した。これらの成果から、本研究の目的はほぼ達成できたと考えている。なお、研究代表者本人の事情により、本さがけ研究は研究期間を短縮して終了となった。そのため、hBN を用いた素子の検証を行う時間がなかったことが悔やまれる。本研究は研究代表者が個人で実施し、研究費は結晶成長装置の改良や原料の購入などに有意義に使用させていただいた。本研究で得られた成果は、従来技術では困難であった、ウェハスケールの hBN 薄膜成長・ヘテロ構造形成を可能にするものであり、停滞していた hBN ナノエレクトロニクス的发展に大きく寄与すると期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

hBN 原子薄膜を用いたエピタキシャル積層構造をウェハスケールで作製する技術を開発し、hBN の光学的・電氣的・構造的性質を利用した新構造のナノエレクトロニクス材料創出を目的として研究を始めた。この目的を実現するために hBN 薄膜の低温成長技術を確認し、異種機能性材料と積層融合によって高効率発光素子や低損失デバイスといった次世代低消費電力デバイスへと展開する計画であった。

得られた成果としては独自開発のパルス・スパッタ法で hBN 薄膜成長用の装置を開発、パルスのかけ方にも工夫することでサファイア基板上に AlN バッファをはさんでウェハスケールの BN 薄膜を形成することに成功した。hBN をウェハレベルの高面積で、高速に薄膜作製できる技術の開発にも成功した。作製した hBN 薄膜について、ラマン散乱で BN の形成を確認し、X 線回析などで高品質でヘキサゴナルであることを確認した。さらに室温 CL で欠陥に由来する発光に加えて、バンド端発光も確認した。hBN/GaN 構造の作製において低温成長にも成功。これは世界で初めて、GaN とのヘテロ接合を実現した成果である。電氣的あるいは光学的評価には至らなかったが、ヘテロ構造バンドオフセットを確認した。

ただし、獲得した hBN 膜を用いた GaN トランジスタやその他のデバイスなど応用面でのアプローチまでは達成できなかったのが残念である。

パルススパッタ法による結晶成長法は低温であり、hBN は原子層構造に大変有用な膜なので、科学技術に対するインパクトは極めて大きい。また、触媒金属の下層に結晶性の良い hBN 膜が形成できることを発見したことも極めて意義の有る研究となった。このような hBN 膜の社会・経済への波及効果はまだ明確ではないが、すべての原子層構造さらには半導体に適用可能なエピタキシャル絶縁性原子層膜として、更にはグラフェンなどより優れた材料として大きな波及効果が得られる可能性もある。特許権に関する内容も最終の締めとして完了し

て頂きたい。

研究者は既にパルススパッタ法によるエピ成長技術を用いて多くの研究成果を発表している。このプロジェクトが研究者の成長に繋がったかどうか判断できないが、短期間で十分な成果を得たと言える。

本プロジェクトで実現した構造は大変新鮮で、後継者によって本研究分野が継続されることを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. J. Ohta and H. Fujioka. Sputter synthesis of wafer-scale hexagonal boron nitride films via interface segregation. APL Materials. 5, 076107 (2017).
2. H. Kim, J. Ohta, K. Ueno, A. Kobayashi, M. Morita, Y. Tokumoto, and H. Fujioka, "Fabrication of full-color GaN-based light-emitting diodes on nearly lattice-matched flexible metal foils", Scientific Reports 7, 2112 (2017).
3. H. Kim, J. Ohta, K. Ueno, A. Kobayashi, and H. Fujioka, "Characterization of GaN films grown on hafnium foils by pulsed sputtering deposition", Phys. Stat. Sol. A 214, 1700244 (2017).

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. (招待講演)太田実雄、上野耕平、小林篤、藤岡洋、"低温パルススパッタ法を用いた窒化物系新規ヘテロ構造の作製"、第9回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会
2. (口頭講演)太田実雄、藤岡洋、"金属触媒層を用いた AlN 層上への hBN 薄膜スパッタ成長"、第64回応用物理学会春季学術講演会
3. (口頭講演)小林広師、太田実雄、他、"グラフェンバッファ層を用いた非晶質基板上への AlGaIn/GaN HEMT 構造の作製"、第64回応用物理学会春季学術講演会
4. (口頭講演)金恵蓮、太田実雄、他、小林篤、上野耕平、藤岡洋、"ハフニウム上に作製した GaN 薄膜の特性評価"、第77回 応用物理学会 秋季学術講演会

受賞

1. 太田実雄 他、日本結晶成長学会 第23回技術賞、2016年