特集-ダイヤモンドの高圧合成-

c B N 単結晶の高圧合成

Synthesis of cBN Single Crystal under High Pressure

谷口 尚
Taniguchi, Takashi

A single crystal of cubic boron nitride (cBN) was grown under the high-pressure and high-temperature conditions of 5.5 GPa and 1500-1700 °C for 10 min.-100 h. A temperature gradient method was employed for the crystal growth by using lithium boron nitride as a solvent. In order to characterize the growth features of cBN single crystal on seed surfaces, large seeds of diamond crystals were employed, and the heteroepitaxial growth of cBN on (100) and (111) diamond surfaces was studied. The initial growth feature of the cBN crystal was found on the diamond seed surface after a growing time of 10 min. On the (100) seed surface, typical anti-phase boundaries were exhibited in the grown crystals, while they were not seen in crystals grown on a (111) surface. Two types of growth features such as (111) and (113) faceted growth typically appeared in the grown crystal on the (111) surface. Considering the growth process under a constant P-T growing condition, the growth rate of cBN crystal was significantly small as compared to that of diamond.

[cBN single crystal, diamond seed, temperature gradient method, heteroepitaxial growth, anti-phase boundary]

1.はじめに

cBNはダイヤモンドに次ぐ硬度と熱伝導度を有し、鉄系金属に対しては高温下でより安定である等、これまでにダイヤモンドと共に優れた耐摩耗材料としての応用が活発になされている[1]。一方cBNはIII-V化合物として物質中最も広いバンドギャップを持ち、p,n両型の半導体化が可能など興味の対象として挙げられており、高温動作の半導体、紫外線発光素子等への応用が期待されている[2,3]。ところがこれら応用研究を進める上で、単結晶を用いた基本的な物性の理解が進んでおらず、結晶の大型化、不純物の制御はもとより、育成結晶の良質化(双晶やクラックを含まない結晶の合成)とその再現性の確立は依然として重大な研究課題である。

Fig.1に高圧下、温度差法により合成したcBN単結晶の光学顕微鏡写真を示す。この結晶は種子結晶を用いずに、ほう空化リチウムを触媒として反応容器の低温側で自然核発生により得られたものであるが、自形面の発達したクラックを含まない結晶のサイズは1 mm程度までであり、それ以上では双晶や亀裂を内包したものとなる。また、結晶育成の再現性にも問題があり、合成条件の僅かな変動により結晶の骸晶化や粗

大化を生じる。更に良質で大型の単結晶を再現性良く育成する手法を確立する為には、近年進展が著しい高品位ダイヤモンドの育成研究[4]に習ってcBN結晶育成における問題点を抽出することが重要であろう。cBNとダイヤモンド単結晶の育成研究を比較した場合、前者では元来良質な単結晶の供給が難しい分、良質で大型の種子結晶を育成に用いることができないこと、育成機構に対する基本的な理解が十分に成されていないこと等がその難しさの要因として挙げられる。

Fig. 1. cBN single crystals grown by spontaneous nucleation using temperature gradient method.

成長機構の理解の為に、大型種子結晶上への成長様式を自然核発生を起こさない条件で吟味することが有効である。この観点から、ダイヤモンド種子結晶上へのcBN結晶の育成研究を行った。ほう空化リチウムを触媒とした場合、ダイヤモンド上にcBN結晶がエピタキシャル成長することは知られているが[5]、種子結晶の方位等に依存した成長様式やその評価、問題点等に対する十分な知見は得られていない。本報告ではダイヤモンドを種子結晶としてcBN結晶を育成した際の成長様式の特徴を紹介し[6,7]、得られた結晶の評価を通じて現状の問題点と今後の展望について述べる。

2. 実験

高压育成実験はシリンダー口径60mmのベルト型高压装置FB60Hを使用した。育成実験用圧力セルの断面図と種子結晶周辺の構成の光学顕微鏡写真をFig. 2-(a), (b)に示す。モリブデン (Mo) 製の試料容器にはほう空化リチウムを触媒として充填し、上下をダイヤモンド種子結晶基板とhBN原料で挟む構成となっており、種子結晶を配置する際には成長面以外の面（種子結晶の側面）

Fig. 2(a) Sectioned view of cell assembly for crystal growth.

Fig. 2(b) Configuration of seed assembly in Mo chamber. (a):diamond seed, (b): Mo plate, (c): assembly of (a) and (b) with Mo thin plate window.

を反応系から隔離することを意図して、Mo製円盤により種子結晶を囲む構成とした。種子結晶は市販のIb型の人工ダイヤモンド単結晶を用い、(100)及び(111)面上への成長について検討した。種結晶のオフ角は評価していない。育成実験はFig. 2-aに示すようにMo容器を高圧セル内中央よりやや上側に種子結晶が上になるように配置して5.5 GPa, 1600-1700℃の条件で10分~100時間の育成実験を行った。尚、育成条件は自然核発生を起こさせないことを第一義としたうえで、温度差を2通りとし、育成温度を変化させて種子結晶上への結晶の育成状況を観察した。

育成した結晶の評価は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡観察を中心に、オージェ電子分光法(AES)、ラマン散乱及び反射電子線回折(RHEED)により結晶性、相の同定を行った。

3. 結果、考察

育成した単結晶の光学顕微鏡写真をFig. 3に示す。結晶はMo円盤の円孔内で初期的に成長した後に図に

Fig. 3 As grown crystal in Mo capsule.

Fig. 4 Auger spectra of grown crystal on diamond seed (after Ar ion etching).

Fig. 5 Raman spectrum of grown crystal on diamond seed.

Fig. 6 cBN crystal grown on (100) diamond seed surface. growing time:68h.

示すように円孔外に発達している。図は(111)及び(100)面上への成長の様子であるが、以下に述べるようにダイヤモンド種子結晶の面方位に応じて結晶の育成形態は異なる。

はじめに、育成した結晶がcBNであることを確かめた。ダイヤモンド上にcBN結晶がエピタキシャルに成長することは既に報告されている[5]。Fig. 4,5に(111)結晶面上に成長した結晶のオージェスペクトルとラマンスペクトルのパターンを示す。後者は下地であるダイヤモンドからのスペクトルが重畳しているが、両者より種子結晶状に育成された結晶がcBN単相であることを確かめた。

(100)面上に成長した結晶の SEM 写真をFig. 6に示す。表面には顕著な直交する(111)の条線が見られるが、これは極性結晶であるcBNが(100)面上の成長において1原子層毎にBとNを繰り返すために、下地のダイヤモンド上の原子オーダーのステップに追随して、いわゆるアンチフェーズ境界を形成していることを示している。これはシリコン基板上にGa-As等をエピタキシャル成長させた場合等にしばしば見られる現象であるが、今回のこの主たる原因は、cBN結晶の育成直前におけるダイヤモンド表面の触媒によるエッチングにあると現在考えている。シングルメインを得るためには種子結晶基板のオフ角を操作する等の改善策が考えられるが、ダイヤモンド表面

Fig. 7 Morphology of grown cBN crystals on (111) diamond seed surfaces as a function of growing time at constant pressure and temperature. (a):growing time/2h. (b):7h. (c):10h. (d):42.5h.

Fig. 8 Morphology of grown cBN crystals on (111) diamond seed with (113) faceted growth feature. (a): growing time/4h. (b):18h.(c):25h.(d):113h.

の触媒による浸食を防ぐことが優先課題であり、ダイヤモンド育成の際に使用する白金箔等の工夫を見いだす必要がある。

(111)面上に成長させた結晶のSEM写真をFig. 7及び8に示す。図のように(111)面が発達した平滑な面を有する結晶 (Fig. 7)と、条線で形成され頂点に小さく(111)面が現れている(113)面が優勢となる結晶(Fig. 8)が得られた。両者の育成時間の変化に伴う育成形態の特徴として、前者は沿面成長を主体として平滑な(111)面を形成しているのに対して、後者は島状成長と沿面成長の混在が見られ、時間の経過に伴って(113)面に覆われ、これ以降は(113)面上での沿面成長が主体となるようである。これらの育成様式は触媒中の温度差の僅かの違い、あるいは反応容器内の溶媒中の熱対流等に起因する溶質濃度の差の影響を受けているようである。(111)面上への成長初期の様子をFig. 9に示す。10分間程度の育成時間で既にダイヤモンド結晶表面上にエピタキシャルに成長した結晶が見られる。三島らの方法[8]で極性を吟味すると、ダイヤモンド(111)面上に成長したcBN結晶の(111)面は常に窒素面となっている。この結果はダイヤモンド基板にはホウ素がまず選択的にエピタキシャルに成長することを示唆する。この点は既に清らにより指摘されているが[5]、cBN単結晶の(111)面上にダイヤモンドを気相成長させた場合にも、cBNのB面にダイヤモンドが選択的に成長することが知られている[9]。高圧下における成長において、(100)面で見られたアンチフェーズ境界が(111)面には生じないのは、cBN-ダイヤモンドの成長界面におけるこの選択成長に起因するものと考えられる。

尚、(113)面はしばしばcBN単結晶の成長の際に優先的に発達する面であるが、この面が優勢となった後の結晶の育成速度について吟味すると、粗い見積もりではあるがFig. 10に示す関係が得られた。

Fig. 9 Diamond seed crystal after cBN crystal growth for 10 min. (a) whole view of the crystal. (b) enlarged surface view showing cBN nucleation.

Fig. 10 Calculated grown crystal size and weight vs growing time of (113) faceted growth.

育成時間に対して成長した結晶の寸法(重量の3乗根)と重量の関係をプロットしたところ前者が育成時間に対して直線的に増加する傾向が見られた。このことは結晶の成長がダイヤモンドの結晶成長において知られている溶質原子の拡散律速型の成長ではなく、育成面における界面反応が律速となっていることを示唆している。この際の結晶の育成速度について吟味すると、その速度はダイヤモンドの場合[10]と比較すると1/1000程度である。(113)面が優勢となるまでの成長は(111)面上におけるアイランド/ステップ成長が主体であり、この間の見かけの成長速度(Fig. 10の点線部分)は評価が難しいが、成長面の表面積が多い為に後の(113)面上での沿面成長速度よりは早いことが予想される。沿面成長を示す結晶の成長速度がダイヤモンドの場合と比較して極めて遅く、またその際の律速過程が結晶表面の界面反応にあるという特徴は上述した(111)面上における(113)面の成長過程を観察して得られたものであり、これを持ってcBNの高圧下における普遍的な成長機構として捉えることは早計である。しかしこのような検討は、cBNとダイヤモンド成長様式との差を際立たせるうえで重要であり、今後他の育成面における成長や、これらに及ぼす育成条件の影響についてのより詳細な評価が重要であると考えている。

Fig. 11に(100)、(111)面上に成長した結晶のRHEEDパターンを示す。両者共に双晶や二次構造は認められず単結晶の回折パターンを示し、ダイヤモンド種子結晶上にエピタキシャル成長していることを示唆する。(111)面上から得られたパターンはストリークを

Fig.11. RHEED pattern of grwon crystals.
(a) grown on (100) diamond seed surface:
measured from [011] azimuth.
(b) grwon on (111) diamond seed surface:
measured from [011] azimuth.

呈し、面方位の発達を示しているが、(100)面上から得られたパターンはスポット状である。これは(100)面上でアンチフェーズ境界の生成に応じた面の凹凸に起因するものと推察され、研磨面から得られるRHEEDパターンはストリークと共に菊池パターンを呈し、面方位の発達を顕している[11]。

以上、ダイヤモンド種子結晶上でのcBNの結晶成長について述べたが、一連の育成実験で前提となっているのが育成温度を低く押さえている点である。育成速度を向上させるために温度を上げると多核発生と共に結晶の質が低下するため、現在のところ大型の結晶を再現性良く得るためには長時間の育成を行う必要がある。このように現行の触媒を使用する限りにおいては、大型の結晶を育成する為に結晶の質を維持しつつ育成速度を上げることは難しい。そこで他の触媒系[12]により同様の育成実験を試みたが、ダイヤモンドを種子結晶としてcBNの育成に使用できたのは一連のcBN合成触媒の中ではここで述べたほう窒化リチウムだけであった。他の触媒系では結晶育成下限温度がダイヤモンド安定域をはずれて黒鉛側に寄っていたり、或いはダイヤモンド自身が触媒に溶解するなどの理由によりダイヤモンドを種子結晶としたcBNの育成は行えなかった。

一方、育成速度は遅くとも、大型のダイヤモンド種結晶を用いて大面積上に良質のcBN結晶を育成できれば、cBNの単結晶としての評価は可能である。現在この観点からBeを添加したp型半導体結晶を育成し、低速電子線回折(LEED)、RHEED等の手法によりその結晶の表面構造等を検討している[13,14]。しかしながら、得られた結晶中には劈開面に沿った亀裂等があり、依然として多くの改善の余地があり、また育成した結晶はドーパント無添加でも橙色を呈してい

る(Beドーパでは青色)。結晶の純度についての評価は不十分であり、触媒成分と酸素等の不純物の評価とその制御は、B-N量論比の定量的な評価も含めて結晶の欠陥制御を指向する上で今後の重要な課題である。とりわけダイヤモンドを種子結晶とした場合、炭素不純物の影響を問題点として吟味する必要がある。先に述べた通り、種子結晶であるダイヤモンドが触媒による浸食を受けるためにcBNの育成環境下には不純物として炭素原子が多量に存在することになる。これら予想し得る不純物はオージェ電子分光法による検出感度以下であり、また詳細な報告例は見られないがcBN結晶中に炭素等が不純物として取り込まれ、これが半導体特性に影響を及ぼす可能性は高いと考えられる。

4. ダイヤモンドの結晶成長との比較

高圧下温度差法におけるダイヤモンドの結晶成長は成長した結晶の寸法の3乗が育成時間に比例する関係にあり、これは原料黒鉛が溶媒中を拡散する過程が結晶成長の律速となるとして理解されている。これに対してcBN結晶の(113)面上への沿面成長を評価したところ、試料寸法が育成時間の増加に対して直線的に増加することが見出された。このことはcBN結晶の成長の場合には原料の拡散よりも結晶表面における成長界面の反応が律速になっていることを示唆している。

このようにダイヤモンドとcBNの結晶成長の大きな差違はその成長過程における成長速度と律速過程の差違にあるように思われる。両者には相関があろうが、先に述べたように、自然核発生を起こさせない条件ではcBN結晶の成長速度はダイヤモンドの1/1000程度である。成長界面の反応が律速過程であるならば、大型で良質の結晶を効率よく得るための鍵は成長界面における原料BNの結晶面上への堆積を(供給ではない)促進することを考えるべきであり、この為には新規の触媒探索が重要と考えられる。

ダイヤモンドを成長させる際に通常用いられる触媒としてNi, Co等が知られているが、これらは炭素と共融関係を持つが安定な炭化物は形成しない。これに対してcBNの合成触媒として通常用いられているのは本研究で用いたようにアルカリ、或いはアルカリ土類金属のほう窒化物であり、これらは本質的にBNとの化合物である。結晶成長初期において既にBN原料は触媒中の一成分として種子結晶近傍に存在して

いるわけで、このことは10分間程度の育成においてcBN結晶の析出が認められていることとも相関がある。このようにcBNの場合、結晶成長の開始は早い、その進行は極めて遅い。その原因としてcBNの場合、種子結晶上における触媒成分とBN原料との親和性がダイヤモンドの場合と比較して大きいことをその成長過程の特徴として挙げられないだろうか？ダイヤモンドの場合には先に述べたように触媒自身は炭素原料と安定な化合物を形成せず、このため比較的容易に種子結晶上へ原料を供給できるために結晶の成長は結晶界面よりもむしろ原料の拡散が律速となると推察される。勿論ここで述べた成長様式の描像は単純なものではなく、また原料となるBNが触媒中をどれだけ、どのような形態で移動しているか、また結晶との界面でどのような反応が起きているのか、等の基本的な事柄に対する理解が不足しているが、cBNの結晶成長は結晶界面の反応律速過程を促進、制御することが鍵となろう。この観点からcBNの合成触媒としてBN成分と化合物を形成しにくい物質の探索が重要であると考えている。

謝辞

本研究を進めるに当たり沢山の方々のご協力を戴きました。研究全般を通じてご助力と有益な議論を無機材質研究所山岡信夫博士に、結晶成長及び面方位の評価について有益なご助言を同、神田久生博士に戴きました。またRHEED並びにオージェ分光測定は同、小泉聡博士にラマン分光測定は同、中野智志博士のご協力を戴きました。紙面をお借りして感謝いたします。

参考文献

- [1] R. H. Wentorf Jr., R. C. DeVries and F. P. Bundy, *Science*, **208**, 873-880 (1980), "Sintered super hard materials".
- [2] R. H. Wentorf Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1990-1991 (1962), "Preparation of semiconducting cubic boron nitride".
- [3] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, and O. Fukunaga, *Science*, **238**, 181-183 (1987), "High-

Temperature cubic boron nitride P-N junction diode made at high pressure".

- [4] 佐藤周一、角谷均、*高圧力の科学と技術*, **2**, 315-320 (1993), "大型ダイヤモンド単結晶の合成".
- [5] H. Sei, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa and S. Yamaoka, in *New Diamond Science and Technology*, ed. R. Messier et. al., (MRS. Proc., Pittsburgh, PA 1991), pp. 1057-1062, "Epitaxial growth of cBN crystal on diamond".
- [6] T. Taniguchi and S. Yamaoka, in *Polycrystalline Thin Films*, ed. S. M. Yalisove et. al., (MRS. Proc. Vol. 472, Pittsburgh, 1997) pp. 379-383, "Heteroepitaxial growth of cubic boron nitride single crystal on diamond seed under high pressure".
- [7] T. Taniguchi and S. Yamaoka, *Rev. High Press. Sci. and Techn.*, **6**, (1997) in press, "Growth of cubic boron nitride single crystal under high pressure using temperature gradient method".
- [8] O. Mishima, in *Appl. Diamond Films and Relat. Mater.*, ed. Y. Tzeng, et. al., (Elsevier, Amsterdam, 1991), pp.647-651, "Growth and polar properties of cubic boron nitride".
- [9] S. Koizumi and T. Inuzuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3920-3927 (1990), "Initial growth process of epitaxial diamond thin films on cBN single crystals".
- [10] R. C. Burns, S. Kessler, M. Sibanda, C. M. Welbourn and D. L. Welch, *Advanced Materials '96, Proc. The 3rd NIRIM Int. Symp.* (1996), pp. 105-111, "Large synthetic diamond".
- [11] T. Ando, K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, and T. Taniguchi, to be submitted.
- [12] cBNの育成触媒として今回使用したほう窒化リチウム以外にも他のアルカリ、及びアルカリ土類金属のほう窒化物、ニッケル-アルミニウム合金等が知られている。
- [13] K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, *Phys. Rev. B*, **56**, R12791-R12794 (1997) Surface structure of single crystal cubic boron nitride (111) studied by LEED, EELS and AES".
- [14] K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, *Phys. Rev. B* (in press), "Hydrogen-induced surface structuring of cubic boron nitride (100) face studied by low energy electron diffraction and electron spectroscopic techniques".

[1998年3月4日受理]