熱 CVD 法による深紫外発光性六方晶窒化ホウ素の合成

津田 統*, 渡邊 賢司*, 谷口 尚*

* (独)物質・材料研究機構 光材料センター (〒 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1)

Synthesis of Hexagonal Boron Nitride with Deep Ultraviolet Emission by Thermal Chemical Vapor Phase Deposition

Osamu TSUDA*, Kenji WATANABE* and Takashi TANIGUCHI*

*Optronics Materials Center, National Institute for Materials Science (NIMS) (1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044)

Keywords : Hexagonal Boron Nitride, Free Exciton, Deep Ultraviolet, CVD, Cathodoluminescence

1. はじめに

近年、医療・環境・情報などの分野への応用の要請により深紫外領域(200~300 nm)の発光材料開発が盛んに行われ、AlGaIn, AlN, ZnO, ダイヤモンドなどの材料がその対象となっている。窒化ホウ素(BN)の多形の一つである六方晶窒化ホウ素(hBN)は半導体結晶成長用のるつぼ、潤滑材、絶縁材などの用途に古くから使われているセラミック材料であるが、最近、深紫外発光材料の一つとして“新たに”見出された^{1),2)}。この高品位(すなわち高純度・高結晶性)のhBN結晶が、室温において215 nmの強い自由励起子発光を示すことがカソードルミネセンス(CL)測定により観測され、電子線励起により室温レーザー発振を示すいくつかの現象も観測されている。また発光および光吸収特性より5.971 eVのワイドバンドギャップを持つ直接遷移半導体であることが実験的に示唆されている¹⁾。hBNと言うと白色またはやや黄色がかった物質を思い浮かべる方も多いだろうが、このようなhBN結晶は無色透明で、六角形状の自形面が見られる。この高品位hBN結晶は高温高压合成法で4.5~5.5 GPa, 1500~1,700°Cの条件で育成された。このため結晶サイズは高々数mm程度であり、デバイスへの応用研究だけでなく基礎物性研究においても障壁となっており、よりソフトな環境での合成法、またより大面積な合成法が必要とされていた。こうした背景の中で、ごく最近我々のグループは金属溶媒を用いた常圧合成法による単結晶hBNの作製に成功した³⁾。この方法はバルク結晶成長法として有望である。一方、薄膜化や、LED・レーザーなどの発光デバイスへの応用に不可欠なドーピングによる伝導性制御を視野に入れると、他の半導体材料と同様に気相法によるhBN結晶成長技術も必要であることは言うまでもないであろう。本トピックスではこの気相法(CVD法)を用いた深紫外発光性hBNの気相合成についての我々の研究を紹介する。

2. 六方晶窒化ホウ素の気相合成

hBNの気相合成研究は20年以上前より、熱CVD法^{4)~9)}、プラズマCVD法^{10)~12)}、PVD法^{13),14)}などのさまざまな手法により進められている。また、材料ガスもBCl₃-NH₃系^{4)~6)}、BCl₃-N₂系¹⁰⁾、B₂H₆-NH₃系⁹⁾、B₂H₆-N₂系¹¹⁾、BF₃-NH₃系^{7),8)}などのホウ素源ガスと窒素源ガスを用いるもの、ボラジンなどの単一のプリカーサーを用いるもの^{15),16)}などが報告されている。このようにhBNの気相合成研究は多く成されてきているが、室温での自由励起子発光(215 nm)を示すほどの高品位のhBNを気相合成した例はこれまでのところ皆無である。Taylorらはスパッタ法により堆積したhBN薄膜のCLスペクトルにおいて233 nmの発光ピークと225 nmに肩を持つスペクトルを報告しているが、4.2 Kの低温においてもこれらの強度は非常に弱く、300 nm付近に見られる発光バンドの1/20以下であった¹⁷⁾。また小林らはFlow Modulation法による方法で227 nmのCL発光ピークを観測している¹⁸⁾が、これらは後述する束縛励起子によるものであり、自由励起子発光は観測されていない。市販のpBNは高配向した多結晶hBNであり、半導体プロセスに使われるほど高純度のものであるが、このpBNもCL測定では230 nm付近に弱いブロードな発光を示すのみである。

このように自由励起子発光(215 nm)が気相合成hBNにおいて観測されてこなかったことは、おそらく結晶性および純度が十分に高いものではなかったためと思われる。実際に、高压合成hBNにおいては不純物の低減、とりわけ炭素および酸素の低減が鍵であり、BaBN溶媒を使い約2桁低減することが自由励起子発光性のhBN合成の鍵であることが報告されている¹⁹⁾。

3. 深紫外発光性六方晶窒化ホウ素の気相合成

気相合成においてはなんらかの基板上にhBNを堆積させるわけであるが、我々はニッケル基板を用いた。ニッケル基

板がその触媒作用により結晶性 BN を生成させること²⁰⁾, ニッケル-ホウ素系の共晶温度以上の基板温度で透明性の良い hBN 薄膜が生成すること²¹⁾が報告されており(ただし, これらの報告においても自由励起子発光は観測されていない。), 我々の予備的な実験においても同様の基板材料依存性が見出されていたからである。また炭素のニッケルに対する固溶限は 2.7 at% であり, 液相においても数%程度の溶解度がある²²⁾ため, 脱炭効果により膜中の不純物炭素が低減されることも期待される。したがって我々は熱 CVD 法によりニッケルを基板として, ニッケル-ホウ素系の共晶温度以上の堆積温度で, かつ気相中での反応を抑えるため極力低圧で, hBN 合成を試みた。この結果, 後述するように得られた hBN から固有の発光である自由励起子発光(215 nm)が室温で観測された。

本研究で用いた熱 CVD 装置は, 外径 50 mm の石英管を反応管とし, 加熱源としてスリーゾーン炉を用いたものである。原料ガスは三塩化ホウ素(BCl_3)およびアンモニア(NH_3)である。原料ガスの気相中での反応を抑えるため, NH_3 は石英反応管の上流側より導入し, 一方 BCl_3 は基板表面近傍 20 mm の位置まで挿入した 9.5 mm 径の石英管から導入した。基板には 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 0.3 mm の多結晶ニッケル板を用い, モリブデン製ホルダーに固定し, ガス流に対向するように配置した。堆積前にまず反応管を 4×10^{-3} Pa 以下にターボ分子ポンプにより排気し, その後液体窒素トラップを介したロータリーポンプ系に切り替え, He(>99.99995%)と NH_3 (>99.999%)の混合流(He 100 sccm, NH_3 5 sccm)中で基板温度 1170°C まで昇温した。その後ガス流量を BCl_3 0.5 sccm, NH_3 0.5 sccm とし, 圧力 9 Pa で 40 分堆積を行った。実験手順の詳細は文献 23)を参照されたい。

図 1 に試料の室温 CL スペクトルを示す(電子線の加速電圧およびプローブ径はそれぞれ 20 kV および約 1 μm である。)。位置による違いはあるものの, どの位置においても 215 nm に自由励起子(FE)に由来するピーク(あるいは肩)がはっきりと現れている。特に位置 D および F では自由励起子ピークの半値幅は高圧合成単結晶 hBN (HPHT sc-hBN)のそれと同程度($\sim 5\text{ nm}^{-1}$)である。一般に自由励起子発光は良質の結晶に見られるものであることから, 得られた hBN が部分的には高圧合成単結晶 hBN に比べ得るほどの高品質のものであると考えられる。前述のように気相法により合成された hBN でこのような自由励起子発光が観察された例は現在までになく, 本報告が初めてである。この自由励起子ピークの他に, 221 nm あるいは 226 nm にピーク(あるいは肩)が見られている。このうち 226 nm のピークは basal 面の積層方向の不整に起因する束縛励起子(BE)ピークであると考えられている²⁴⁾。したがって得られた hBN にはこのような結晶学的な不完全性が存在すると考えられる。また 300 nm 付近のブロードな発光バンドが見られているが, これは炭素, 酸素などの不純物(あるいはそれに付随する欠陥)によると考えられている^{19), 26)}。この 300 nm 付近のブロードな発光バンドと自由励起子発光ピークの強度比は, 高圧合成単結晶 hBN に比べて 30 倍以上大きい。このことは不純物, 欠陥などに関しては合成条件を更に最適化して低減する必要がある

ことを示している。なお図 1 の CL スペクトルの位置依存性は, 基板温度の分布やガス流量分布によると考えられる。このような mm オーダーの位置依存性に加えて, 次のような数 μm ～数 10 μm の大きさの分布も見られている。

図 2 (a)は試料のほぼ中心部における 215 nm 発光の CL 像である。島状の暗い領域(領域 1)とその間の数 μm ～数 10 μm の幅を持つ帯状の明るい領域(領域 2)に分かれている。この領域 2 では 215 nm～226 nm の励起子発光が 300 nm 付近のブロードな発光バンドとともに観測された。図 1 の CL スペクトルはこの領域 2 に相当する部分からのスペクトルである。一方, 領域 1 では発光が極めて弱く, 226 nm から 300 nm 付近にわずかにブロードな発光が見られるのみであった。図 2 (b)は同じ位置での表面粗さプロファイル鳥瞰図であるが, これより領域 1 が凸, 領域 2 が凹であり, それらの段差は数 10 μm であることが分かる。オージェ電子分光測定によりどちらの領域にもほぼ 1 : 1 組成のホウ素および窒素が確認されたが, ラマンスペクトルにおいて hBN の in-plane 振動モードに対応するピーク(1365 cm^{-1})が明瞭に見られたのは領域 2 のみであった。すなわち, 領域 1 では結晶性の劣る hBN が生成しているのに対し, 領域 2 では高結晶性の hBN が生成していると考えられる。なお深さ組成プロファイル測定から求めた膜厚は, どちらの領域でも 10 nm のオーダーであった。

図 1 気相合成 hBN のカソードルミネッセンススペクトル(加速電圧 20 kV)

このような表面凹凸プロファイル成因は不明であるが、Ni 基板の部分的な表面溶融、あるいは BCl_3 による Ni のエッチングに因ると考えている。前者に関しては、ニッケル-ホウ素系状態図では 1090°C に共晶温度があるため²⁷⁾、堆積中にホウ素がニッケル基板に固溶した場合、表面が部分的に溶融する可能性がある。実際、 1070°C 以下ではこのような凹凸は見られず、堆積した BN 膜にも自由励起子発光は観測されなかった。これらのことから溶融したニッケルが自由励起子発光性 hBN の生成に関与している可能性が考えられる。後者に関しては、Ni 基板が粒界等で優先的に BCl_3 によりエッチングされ凹凸が形成された可能性がある。この際に還元され表面に残されたホウ素が窒化され hBN を生成し、この反応で生成した hBN が自由励起子発光性を示すのではないかと考えられる。

図 3 (a) は、CL スペクトルに強い自由励起子発光 (215 nm) ピークが強く見られた位置 (D および F) におけるラマン散乱スペクトルである (測定には Ar^+ レーザー (514.5 nm) を使用した。プローブ径は CL 測定とほぼ同じ約 $1\text{ }\mu\text{m}$ である。)。hBN の in-plane 振動モードに対応するピークが 1365 cm^{-1} に明瞭に見られている。これらのピークの半値幅は高压合成単結晶 hBN の半値幅 (9.1 cm^{-1}) と同程度であり、これは生成した hBN が高い結晶性を有していることを示している。このラマンピークの半値幅は CL スペクトル同様に位置依存性を示しており、 $9\sim 16\text{ cm}^{-1}$ の間に分布していた。

図2 試料中央部における 215 nm の CL 発光像(a)と表面プロファイル(b)

各位置における CL スペクトルの 226 nm (束縛励起子) 発光強度の 215 nm (自由励起子) 発光強度に対する比とラマンピークの半値幅の関係を図 3 (b) に示す。ばらつきはあるものの CL 発光強度比とラマンピーク半値幅には比較的良好な相関関係が見られる。すなわち、自由励起子発光が強い結晶ほどラマンピーク半値幅は小さく、高い結晶性が自由励起子発光性に寄与していることを示唆している。

以上の CL 測定およびラマン測定の結果は得られた hBN が高压合成単結晶 hBN に匹敵するほどの高い結晶性を有することを示している。市販の pBN が 1500°C 以上の高温で合成されていることを考慮すると、プラズマなどの反応活性化手法を用いずに 1170°C の比較的低い温度での熱 CVD 法で高品位 hBN が得られたことは驚くべきことである。この低温生成メカニズムは不明であり、ニッケル基板の役割などを含めて明らかにする必要がある。また面内方向の不均一性の改善も急務の課題である。

4. おわりに

本稿では、気相合成法の一つである熱 CVD 法による深紫外発光性 hBN の合成研究に関して我々の最近の成果を紹介した。文頭でも述べたが、この他に当研究グループではごく

図3 気相合成 hBN のラマン散乱プロファイル(a)とラマンピークの半値幅と励起子発光ピーク強度比の関係(b)

最近に金属溶媒を用いた単結晶 hBN の常圧合成にも成功しており³⁾, この方法を利用したバルク単結晶 hBN 合成プロセス開発を進めているところである。気相法では今後このバルク単結晶を基板とした気相合成法によるホモ成長や異種基板上でのヘテロ成長, ドーピングによる伝導性制御などを試みて行くことを計画している。現在のところ hBN は深紫外発光材料としては認知されているとはいえない。紫外発光材料をまとめた表の短波長側の 1 列を hBN で埋めてもらえるようになることを当面の目標としつつ, hBN 深紫外発光素子の実現を目指している次第である。

本トピックスで紹介した成果は, 科学研究補助金(No. 18360321 および No. 16350105)の助成により実施された研究によるものである。

(2007-10-3 受理)

文 献

- 1) K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda ; *Phys. Status Solidi*, **A201**, 2561 (2004).
- 2) K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda ; *Nat. Mater.*, **3**, 404 (2004).
- 3) Y. Kobota, K. Watanabe, O. Tsuda and T. Taniguchi ; *Science*, **317**, 932 (2007).
- 4) T. Takahashi, H. Itoh and M. Kuroda ; *J. Cryst. Growth*, **53**, 418 (1981).
- 5) T. Matsuda, N. Uno, H. Nakae and T. Hirai ; *J. Mater. Sci.*, **21** 649 (1986).
- 6) J. D. Ferguson, A. W. Weiner and S. M. George ; *Thin Solid Films*, **413**, 16 (2002).
- 7) O. Dugne, S. Prouhet, A. Guette, R. Naslain, R. Fourmeaux, K. Hsein, J. Sevely, C. Guimon, D. Gonbeau and G. Pfister-Guillouzo ; *J. Phys. Colloq.*, **5**, 333 (1989).
- 8) F. Rebillat, A. Guette, R. Naslain and C. R. Brosse ; *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 1403 (1997).
- 9) A. C. Adams and C. D. Capiro ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 399 (1980).
- 10) T. Sugino, S. Kawasaki, K. Tanioka and J. Shirafuji ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2704 (1997).
- 11) K. Montasser, J. Tamano, S. Hattori and S. Morita ; *Plasma Chem. Plasma Processing*, **4**, 251 (1984).
- 12) A. Bath, P. J. van der Put, J. G. M. Becht, J. S. Schoonman and B. Lepley ; *J. Appl. Phys.*, **70**, 4366 (1991).
- 13) M. D. Wiggins and C. R. Aita ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 2**, 322 (1984).
- 14) K. L. Chopra, V. Agrwal, V. D. Vanker, C. V. Deshpandey and R. F. Bunshah ; *Thin Solid Films*, **126**, 307 (1985).
- 15) A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai and C. Ohshima ; *Phys. Rev.*, **B 51**, 4606 (1995).
- 16) Y. Kimura, Y. Kubo and N. Hayashi ; *J. Inorg. Orgomet. Polymers*, **2**, 231 (1992).
- 17) C. A. Taylor II, S. W. Brown, V. Subramaniam, S. Kidner, S. C. Rand and R. CLarke ; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1251 (1994).
- 18) Y. Kobayashi, T. Nakamura, T. Akasaka, T. Makimoto and N. Matsumoto ; *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**, 1789 (2007).
- 19) T. Taniguchi and K. Watanabe ; *J. Cryst. Growth*, **303**, 525 (2007).
- 20) T. Takahashi, H. Itoh and A. Takeuchi ; *J. Cryst. Growth*, **47**, 245 (1979).
- 21) 高橋武彦, 伊藤秀章, 大竹章夫 ; 窯業協会誌, **89**, 68 (1981).
- 22) M. Yukinobu, O. Ogawa and S. Goto ; *Metal. Trans.*, **B 21**, 791 (1990).
- 23) O. Tsuda, K. Watanabe and T. Taniguchi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L 287 (2007).
- 24) K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kuroda and H. Kanda ; *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 141902 (2006).
- 25) R. Geick and C. H. Perry ; *Phys. Rev.*, **146**, 543 (1966).
- 26) V. V. Lopatin and F. V. Konusov ; *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 847 (1992).
- 27) P. K. Liao and K. E. Spear ; Phase Diagram of Binary Alloy System 2nd ed. Vol. 1, p. 508 (ASM International, Ohio, 1990).