窒化ホウ素

窒化ホウ素(Boron Nitride, BN)は最も軽い元素から成るⅢ-V化合物であり、六方晶窒化ホウ素(hBN)、立方晶窒化ホウ素(cBN)、ウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)などの多型が知られている。cBNは主として硬質・対摩耗コーティングを目的として研究されてきており、その中で松本らのAr-BF₃-N₂-H₂系DCアークジェットプラズマCVD法¹⁾が厚膜化の点でブレークスルーになったことは記憶に新しい。本稿ではhBNについての最近の研究について述べる。hBNは半導体用るつば材料や固体潤滑材料などに利用されてきたが、近年高純度の良質結晶が室温カソードルミネセンス(CL)測定において波長215 nmの強い励起子発光を示すことが見出され²⁾、新しい発光材料としての性質が明らかとなっている。波長200～300 nmの光は深紫外光と呼ばれ、医療・環境・情報、バイオなどの分野への応用で必要とされ始めており、AlGaIn, AlN, ZnO, ダイヤモンドなどの深紫外発光材料の研究が現在盛んに進められている。この中でhBNは深紫外線の最短波長域(210 nm 近辺)の発光材料である。このような深紫外発光性hBNは高温高压合成法で初めて育成され²⁾、その結晶は無色透明で自形面を示しており、特に強い励起子発光を示すものは酸素・炭素不純物濃度が10¹⁸cm⁻³以下の高純度結晶であることが明らかとなっている³⁾。この方法で合成された数10μm程度の単結晶粉末を発光層とし、電解放出型電子源と組み合わせることによりコンパクトな高効率深紫外線発光素子が最近試作されている⁴⁾。

高温高压法で得られる結晶サイズは装置上の制約により高々数mm程度であるため、バルク育成法として常圧下の金属溶媒法も現在試みられている⁵⁾。一方、粉末やバルク結晶の成長技術のみならず気相からの薄膜成長技術も発光デバイスへの応用においては不可欠である。hBN気相成長は20年以上前よりさまざまな手法により報告されてきたが、室温で明瞭な215 nm励起子発光を報告した例は皆無であり、深

紫外発光材料としてのhBNの成長技術研究は未開拓な分野である。その中で我々はBCl₃-NH₃系高温CVD法を用いて室温215 nm励起子発光を明瞭に示すhBNを多結晶Ni基板上に成長させることに成功した⁶⁾。しかしながら高温成長であるため原料ガス(BCl₃)によるNi基板のエッチング反応を起こし、基板表面に10μm以上の段差の凹凸を生じ、それに対応して発光強度分布も大きくなった⁷⁾。この改善方法として低温成長によりエッチング反応を抑え、その後のアニールでhBNの結晶性を向上させる方法が試みられた⁸⁾。石英上の1000 nm厚Niスパッタ膜(Ni(1000 nm)/石英)を基板とした低温(870℃)BN堆積を行い、その後1170℃でのアニールにより、表面荒れが抑えられるとともに220 nm付近に明瞭な励起子発光を示すhBN薄膜が得られている。この他、気相成長とは厳密には異なるが、Ni被覆を施したBN薄膜をアニールし、BN薄膜をNi層に固溶・拡散させ、励起子発光を示すhBN結晶層として表面に析出させる方法も行われている⁸⁾。この方法は金属溶媒法に比較すると溶媒や熱源が小容量で済む点や数100℃程度低温のプロセスであり熱応力を抑制できる点で有利であろう。

これまでのところ励起子発光性hBN成長はいずれもNi基板上かあるいはNiを援用した方法でしか成功しておらず、この波長域で透明なサファイアや他の基板への成長法が必要となっている。ごく最近の我々の成果では成長条件の最適化により室温215 nm励起子発光を示す高配向hBN薄膜をSi(111)上にCVD成長させることに成功している(図1)。現時点では不純物に因ると考えられる300 nm付近の発光バンドが215 nm励起子発光より数倍から1桁程度強く、更なる不純物の低減と結晶性改善が必要である。しかしながら非Ni基板上に励起子発光性hBNを気相法により直接成長させ得ることが明らかとなったことは大きな進展であり、この結果はhBN研究が「いかに良好結晶を作るか?」という材料研究の初期段階から抜け出るための一つの道になると期待される。

文 献

- 1) S. Matsumoto and W. J. Zhang ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L442 (2000).
 - 2) K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda ; *Nature Materials*, **3**, 404 (2004).
 - 3) T. Taniguchi and K. Watanabe ; *J. Cryst. Growth*, **303**, 525 (2007).
 - 4) K. Watanabe, T. Taniguchi ; *Nature photonics*, **3**, 591 (2009).
 - 5) Y. Kobota, K. Watanabe, O. Tsuda and T. Taniguchi ; *Science*, **317**, 932 (2007).
 - 6) O. Tsuda, K. Watanabe and T. Taniguchi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L287, (2007).
 - 7) O. Tsuda, K. Watanabe and T. Taniguchi ; *Diamond Related Mater.*, (2009) (in press).
 - 8) 津田 統, 渡邊賢司, 谷口 尚 ; *New Diamond*, **25**, 29 (2009).
- ((独)物質・材料研究機構 津田 統)

図1 Si(111)上に成長させたhBN薄膜の室温カソードルミネセンス