六方晶 BN の薄膜成長とその深紫外発光評価

Thin Film Growth of Hexagonal BN and Its Deep-UV Luminescence

静大創造院¹,静大電子研²,東北大多元研³ ⁰原 和彦^{1,2},梅原直己¹,小島一信³,秩父重英³

GSST-Shizuoka Univ.¹, RIE-Shizuoka Univ.², IMRAM-Tohoku Univ.³

°K. Hara^{1,2}, N. Umehara¹, K. Kojima³, S. F. Chichibu³

E-mail: hara.kazuhiko@shizuoka.ac.jp

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、ホウ素および窒素の sp²結合からなる原子シートが積層した結 晶構造をもつ、禁制帯幅が約 6.0 eV のワイドギャップ材料である。従来は、その優れた耐熱性や 化学的安定性から、高温セラミックスやルツボ材として利用されていたが、近年、高圧溶液法に より 215 nm に強い固有励起子発光を示す高品質な単結晶試料が作製されたことがきっかけとな り、次世代電子デバイス用の材料として注目されるようになった¹⁾。遷移型については、直接型 と間接型の両面から議論がなされてきたが、最近では間接遷移型であるとの結論に落ち着きつつ ある²⁾。それにもかかわらずバンド端発光の効率は高く、この手法により作製された粉体試料を 蛍光体とした電子線励起型の深紫外ランプが試作されている³⁾。さらに、高電子移動度を有する グラフェンや半導体のバンド構造を有する MoS₂ などの遷移金属カルコゲナイドに類似した結晶 構造と優れた電気絶縁性⁴⁾から、2次元材料電子デバイス用の基板や絶縁層材料としても期待され ている⁵⁾。そのような応用を実現する上で、大面積で高品質なh-BN薄膜を得ることは重要である。 これまでに h-BN の薄膜は、主に各種原料を用いる化学気相法(CVD)や分子線エピタキシー法 により作製されている⁶⁻⁹⁾。我々は、工業的に pyrolytic BN (PBN)の作製に利用されている BCl₃ と NH₃を原料とする CVD に着目し、大面積ウエハの入手が容易なサファイアを基板とする h-BN

薄膜の作製法確立を目指している¹⁰。

試料作製に用いた CVD 装置は、BN セラミック製反応管(内径 40 mm)と横型管状炉から構成 される。基板として c 面サファイアウエハを用い、基板温度を 1000 ~ 1700 °C、成長圧力を 5 kPa ~ 常圧の範囲で変化させて成長を行った。これまでに、成長圧力を常圧から 20 kPa に低下させるこ とにより、結晶性が大幅に改善することを明らかにした。この圧力のもと 1200 °C で作製した薄 膜は、上部が平坦な約 1 μ m 径の柱状グレインから構成され、表面平坦性にはまだ課題が残るもの の、面外・内方位共に単一に揃って成長した。エピタキシャル関係は({100}_{h-BN}//{110}_{sapphire}, {001}_{h-BN}//{001}sapphire</sub>)であった。

一方、カソードルミネッセンス (CL) 特性については、成長圧力が 20 kPa~常圧の場合、320 nm 付近の不純物が関与した発光が支配的でバンド端発光はほとんど観測されなかった。しかし、成 長圧力を 10 kPa にまで低下させることにより、215 nm 付近に明瞭な発光を示す h-BN 薄膜が得ら れた。スペクトルは 215 nm のピークと 220 nm 付近の肩状の構造からなり、その形状は高品質バ ルク単結晶で観測されたバンド端発光とよく一致した。バルク結晶で同定された発光起源から、 前者は h-BN 固有の励起子、後者は積層欠陥に束縛された励起子を起源とすると判断される。10 K の測定では微細な発光線が分離して観測され、それらはバルク結晶で観測される間接励起子とそ のフォノンレプリカとほぼ一致することから結晶品質の高さが示された。ミクロスコピックな CL の面分析からは、固有励起子発光は柱状グレインのみから、不純物発光は主に柱状グレイン間の 無配向グレインから観測されることがわかった。これらの結果から、無配向グレインの形成を抑 制することが、薄膜の平坦性および発光特性を向上につながることが示唆される。

謝辞 本研究の一部は、日本学術振興会科研費(No. 16K14222)および東北大学電気通信研究所 共同プロジェクト研究の援助により行われた。

1) K. Watanabe et al., Nat. Mater. 3, 404 (2004). 2) G. Cassabois et al., Nat. Photon. 10, 262 (2016). 3) K. Watanabe et al., Nat. Photon. 3, 591 (2009). 4) Y. Hattori et al., ACS Nano 9, 916 (2015). 5) A. K. Geim & I. V. Grigorieva. Nature 499, 419 (2013). 6) C. L. Tsai et al., J. Cryst. Growth 331, 3054 (2009). 7) S. Majety et al., Appl. Phys. Lett. 100, 061121 (2012). 8) O. Tsuda et al., Jpn. J. Appl. Phys., 46, 13 (2007). 9) M. Chubarov et al., pss. rapid res. let., 5, 397 (2011). 10) N. Umehara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 05FD09 (2016).