

h-BN MOVPE 中における気相反応プロセスの理論的検討

Theoretical Analysis of the Reaction Process during h-BN MOVPE

°大河内 勇斗¹, 関口 一樹², 長川 健太², 洗平 昌晃^{3,2},永松 謙太郎³, 新田 州吾³, 本田 善央³, 天野 浩³, 白石 賢二^{3,2}Department of Applied Physics, Nagoya Univ¹.Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.², IMASS, Nagoya Univ.³°Yuto Okawachi¹, Kazuki Sekiguchi², Kenta Chokawa², Masaaki Araidai^{3,2},Kentaro Nagamatsu³, Shugo Nitta³, Yoshio Honda³, Hiroshi Amano³, Kenji Shiraiishi^{3,2}

E-mail: okawachi.yuto@g.mbox.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

h-BN(hexagonal-Boron Nitride)はゲート絶縁膜や次世代パワー半導体として期待されている新材料である。ところが、現在の h-BN 結晶は膜質が悪く、膜質の改善が急務となっている。そのためには h-BN の作製法である MOVPE プロセス[1]の理解が不可欠である。我々は B 原料の TEB (Triethylborane [B(C₂H₅)₃])と N 原料の NH₃ とキャリアガスの H₂を用いる MOVPE プロセスを第一原理計算と熱力学に基づいて理論的に考察した。なお、h-BN はハニカム構造になっており、気相中で六員環構造を生成すると高品質の結晶が成長すると考え、六員環形成の有無についても調べた。

2. 計算手法

気相の Gibbs 自由エネルギーの温度変化を寒川らによる熱力学手法[2]により解析し、気相反応前後のエネルギー差である形成エネルギー ΔG を計算することで、反応の起こりやすさを検討した。分圧等の計算条件は MOVPE 法の成長条件(V/III 比、TMG の初期分圧等)をもとに決定した。また、基底状態のエネルギー等は密度汎関数法に基づく第一原理計算コードである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[3]を用いた。

3. 計算結果と考察

まず TEB は H₂ と反応し、エチル基を 1 つ脱離させ H が結合し(C₂H₅)₂BH が生成する。このときの形成自由エネルギーは 1600K で-2.60eV であり反応後のほうが安定である。次にエチル基を 1 つ脱離させ H が結合し(C₂H₅)BH₂ が生成する。このときの形成自由エネルギーは 1600K で-2.35eV である。また最後に残ったエチル基の 1 つの C 元素が脱離し(CH₂)BH₂ に分解する。このときの形成自由エネルギーは-1.24eV である。さらにメチル基が脱離し、H が結合し BH₃を生成する。このときの形成自由エネルギーは-0.83eV である。したがって TEB の分解プロセスは B(C₂H₅)₃→(C₂H₅)₂BH→(C₂H₅)BH₂→(CH₂)BH₂→BH₃

のようになる。

次に BH₃からどのように六員環が形成されるかを調べた。まず BH₃ と NH₃ が結合し HBNH が生成する。このときの形成自由エネルギーは-2.46eV である。次に BH と結合し三員環の B₂NH₃が生成する。このときの形成自由エネルギーは-1.48eV である。また NH₃と結合し四員環の B₂N₂H₄が生成する。このときの形成自由エネルギーは-1.90eV である。さらに BH と結合し五員環の B₃N₂H₅を形成する。このときの形成自由エネルギーは-0.654eV である。最後に NH₃と結合し六員環の B₃N₃H₆が生成する。このときの形成自由エネルギーは-2.04eV である。形成エネルギーが負であれば反応後のほうが安定であるので反応は進行すると考えると六員環は形成される。

講演ではこの気相中の六員環がどのように結晶成長に寄与するかについても議論する予定である。

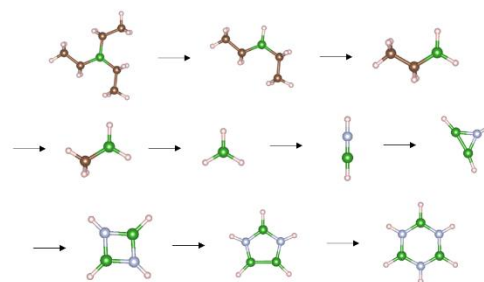


Fig.1 Illustration of Decomposition and Formation Reaction of TEB and NH₃

Reference

- [1] H. Amano et al., Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986)
- [2] Y. Kangawa et al., Surf. Sci. **493**, 178 (2001).
- [3] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169, (1996).