

平成 22 年 6 月 14 日現在

研究種目：科学研究費補助金基盤研究（A）

研究期間：2006 ～ 2009

課題番号：18206004

研究課題名（和文） 六方晶BN窒化物半導体に関する研究

研究課題名（英文） Research on hexagonal boron nitride semiconductors

研究代表者 小林 康之

(Kobayashi Yasuyuki)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部

薄膜材料研究グループ 主幹研究員 研究者番号：90393727

研究成果の概要（和文）：我々は、有機金属気相成長法により、(0001)六方晶窒化ホウ素薄膜が、ニッケル(111)基板とサファイア(0001)基板上にエピタキシャル成長することを見出した。六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜は、カソードルミネッセンス測定から室温において 227nm 付近のバンド端近傍の発光を示し、その光学バンドギャップは、5.9eV、直接遷移であり、遠紫外発光材料として有望である。

研究成果の概要（英文）：We demonstrate that (0001) hexagonal boron nitrides (h-BN) are epitaxially grown on (111) Ni and (0001) sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy. A near-band-gap ultraviolet emission peak centered at energy of 5.47 eV (227 nm) is clearly observed in cathodoluminescence spectra at room temperature from the h-BN epitaxial layers. The photon energy dependence of the squared absorption coefficient is linear, indicating a direct band gap in the h-BN, and the optical band gap is determined to be 5.9 eV. The h-BN has a promising as an optoelectronic material in the deep ultraviolet spectral region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	9500000	2850000	12350000
2007 年度	9200000	2760000	11960000
2008 年度	6200000	1860000	8060000
2009 年度	6200000	1860000	8060000
年度			
総計	31100000	9330000	40430000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：半導体、結晶成長、半導体物性、光物性

1. 研究開始当初の背景

(1)半導体発光素子の未踏の波長領域である遠紫外領域(200nm)で発光する素子は、環境汚染物質の検出、分解、HeCd レーザーの置き換え、光記録ディスクの高集積化、蛍光灯

の励起光源、殺菌用水銀ランプの置き換えなどさまざまな応用が期待され、産業に及ぼす影響が計り知れない。また、将来の量子情報通信技術には、その基本素子として量子もつれ光子対生成電流注入素子の実現が必須で

あるが、その実現のためには励起子の束縛エネルギーが大きく、pn接合の作製が可能な材料が必要となる。従来の4eV以上のバンドギャップを有するAlGaIn系化合物半導体では、ドーピングによる伝導性の制御（特に、p型伝導性制御）が困難であり、また励起子の束縛エネルギーも、24meVから60meVと小さいため、量子情報処理には適応が困難であった。

(2)六方晶窒化ホウ素(h-BN)窒化物半導体は、バンドギャップが6eVと大きく、また実験的に得られた励起子の束縛エネルギーが150meVと従来のAlGaIn系窒化物半導体に比べて2.5倍以上大きく、200nm近辺の遠紫外領域の発光デバイスおよび励起子および励起子分子を用いた量子情報処理材料として非常に有望な材料である。しかしながら、六方晶窒化ホウ素の成長のためには、1500°C以上の超高温が必要、バルク六方晶窒化ホウ素基板が存在しないという大きな問題があった。我々は、独自に開発した結晶成長法（流量変調エピタキシー）および結晶成長のその場観察法（紫外光斜入射光反射法）、そして格子整合基板上への結晶成長を用いて、世界で初めて単結晶の六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長に成功した。研究開始当時、単結晶六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長に成功しているのは、本研究グループのみであり、六方晶窒化ホウ素の研究を世界に先駆けて推進できる立場にあった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、この世界で初めて実現された六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の高品質化により、その未解明な基礎物性を解明することにある。具体的な研究目的は以下の3点である

(1)六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の高品質化を実現し、その成長機構解明を解明する。

(2)六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の発光特性、光学バンドギャップ、バンド構造等の基礎物性、および抵抗率、キャリア濃度、移動度等、基礎伝導特性の解明とともに、ドーピングによる伝導性の制御を実現する。

(3)BAlN、BGaN等Bを含む混晶半導体を成長し、その成長機構を解明すると共に、高品質化を実現し、量子井戸構造等ヘテロ構造における光物性の解明を行う。

3. 研究の方法

研究方法についての具体的な内容は以下の通りである。

(1)高品質化と成長機構の解明

有機金属気相成長法と流量変調エピタキシー法を用いて成長した六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長薄膜の成長条件と結晶

性、転位密度、不純物取り込みの関係を解明し、高品質化を実現する。結晶性、転位密度の評価は、既存のXRD装置を用いて評価を行い、不純物濃度評価は、2次イオン質量分析を用いて行う。

(2)基礎物性の解明

六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の発光特性を解明するため、カソードルミネッセンス、フォトルミネッセンスにより、バンド端近傍、深い準位からの発光特性を評価するとともに、成長条件と発光特性の関係を解明する。透過反射スペクトル測定を行うことにより、光学バンドギャップ、バンド構造を解明する。比抵抗率およびホール測定から、六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の伝導度、キャリア濃度、移動度等伝導性を解明する。ドーピングによる伝導性の制御を実現する。

(3)Bを含む混晶窒化物半導体の成長と成長機構の解明

有機金属気相成長法と流量変調エピタキシー法成長により、BAlN、BGaNを成長し、X線回折とカソードルミネッセンスから、格子歪と光物性の解明を行うと共に、その成長機構を解明することにより、高品質化を実現する。

4. 研究成果

(1)六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜からの紫外発光

六方晶窒化ホウ素の発光特性は、高品質なエピタキシャル成長が困難であったために、未解明であった。我々は、六方晶窒化ホウ素とほぼ格子整合するニッケル(111)基板上に、トリエチルボロンとアンモニアを用いる流量変調エピタキシー法により、単結晶六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の成長に成功した。図1は、その六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の室温におけるカソードルミネッセンススペクトルである。六方晶窒化ホウ素は、室温において波長227nm付近のバンド端近傍の発光が支配的な遠紫外領域での発光を示した。また、アンモニア供給時間の増大が、六方晶窒化ホウ素の結晶性を改善し、バンド端近傍の発光を増大させることを見出した。この結果は、六方晶窒化ホウ素薄膜が遠紫外領域の発光材料として極めて有望であり、薄膜構造であることからデバイス化の可能性を示唆しており、今後の発光特性の解明の点からも重要な成果である。また、アンモニア流量の増加は、X線ロックアップの半値幅を減少させ、またバンド端発光強度の増加させることがわかった。これは、窒素空孔等の欠陥を抑制し、高品質化することが、バンド端近傍の発光に重要であることを示している。

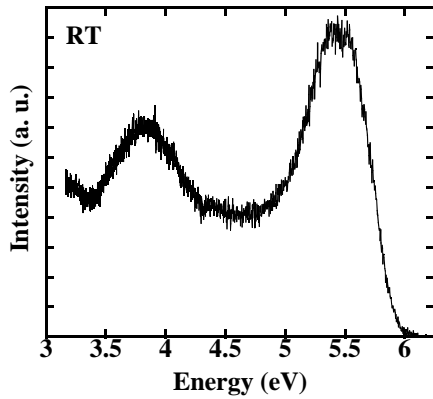


図1 六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の室温におけるカソードルミネッセンススペクトル

(2) サファイア基板上六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜成長の実現

サファイア基板は、GaN、AlN等窒化物半導体用成長基板として幅広く用いられており、結晶性に優れている。また、ニッケル基板と比較して、サファイア基板は、優れた絶縁性を有しており、広い波長領域で高い光透過率を持つなど優れた物性を有している。しかしながら、六方晶窒化ホウ素とサファイアの格子不整合が極めて大きいため、サファイア基板上の六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長は困難であった。我々は、有機金属気相成長法により、トリエチルボロンとアンモニアの比率、V/III比の大きな成長条件を用いることにより、サファイア基板上に六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長が可能であることを見出した。

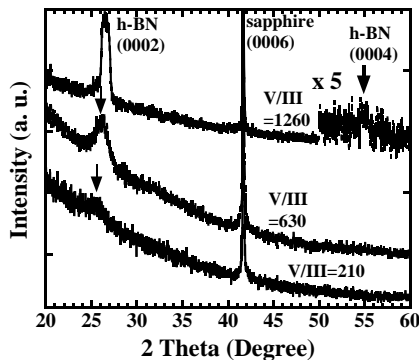


図2 (0001)サファイア基板上に異なるV/III比で成長した窒化ホウ素薄膜の $2\theta/\omega$ X線回折

図2は、(0001)サファイア基板上に異なるV/III比で成長した窒化ホウ素薄膜の $2\theta/\omega$ X線回折である。V/III比210で成長した窒化ホウ素は、X線回折から、窒化ホウ素の回折を示さない。V/III比を増大させ、V/III比1260で成長した窒化ホウ素は、 2θ

$=26.7^\circ$ においてh-BN(0002)からの回折を示した。これは、(0001)サファイア基板上に(0001)六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜が成長したことを示している。この六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜は、ラマン散乱測定においても、 1366cm^{-1} に六方晶窒化ホウ素のラマン活性モードを示した。また、サファイア基板と六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の界面の断面TEM観察からも、そのエピタキシャル成長が観察された。

(3) サファイア基板上六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の光学バンドギャップの解明

六方晶窒化ホウ素の光学バンドギャップは、発光特性や伝導性等物性解明の観点から、極めて重要な基礎物性である。光学バンドギャップは、光透過および反射スペクトルから、求められる。しかし、その光物性評価のためには、光透過性に優れた基板上に極めて平坦な単結晶六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜を成長することが必要である。我々は、(0001)サファイア基板上に、有機金属気相成長法を用いることによりV/III比3200の成長条件で、平坦な六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜が成長することを見出した。図3は、六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の吸収係数の光子エネルギー依存性である。透過スペクトルと反射スペクトルを測定し、多重反射を考慮することにより、その吸収係数の光子エネルギー依存性を求めた。その光学バンドギャップは、 5.9eV であり、吸収係数の二乗は、 5.9eV 以上で、光子エネルギーと比例関係にあることから、そのバンド構造は直接遷移構造であることが示唆される。

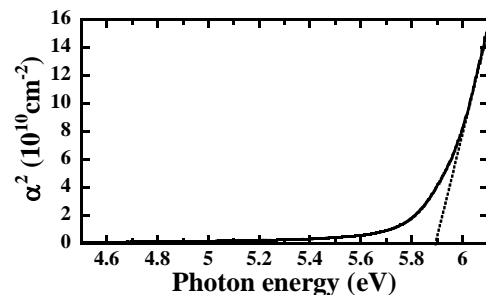


図3 六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の吸収係数の光子エネルギー依存性

また、六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の反射高速電子線回折像から、サファイア基板と六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の面内配向関係が、 $[11\bar{2}0]\text{h-BN} \parallel [1\bar{1}00]\text{sapphire}$ であることがわかり、 30° 回転して成長していることがわかった。今後、光学バンドギャップと発光特性を解

明することにより、励起子束縛エネルギーや励起子物性の解明が進むことが期待される。

(4) バッファ層を用いたサファイア基板上六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長

トリエチルボロンとアンモニアを同時供給する有機金属気相成長により、サファイア基板上に六方晶窒化ホウ素がエピタキシャル成長することを見出したが、原料間の気相中での反応が激しいため、成長速度が小さくなり、厚膜成長が困難であった。流量変調エピタキシャル成長は、気相反応を効果的に抑制するが、サファイア基板上の直接成長は困難であった。そこで、我々は、有機金属気相成長を用いてサファイア基板上に単結晶六方晶窒化ホウ素バッファ層を成長し、そのバッファ層上に流量変調エピタキシャル成長法により窒化ホウ素を成長する2段階成長を提案した。

図4は、サファイア基板上に直接流量変調エピタキシャル成長法により成長した窒化ホウ素とバッファ層上に成長した窒化ホウ素のX線回折である。反射高速電子線回折から、バッファ層は、(1×1)のストリークパターンを示し、原子レベルで平坦な単結晶六方晶窒化ホウ素バッファ層が成長している。バッファ層上に成長した窒化ホウ素は、(0001)BN回折を示し、六方晶窒化ホウ素に近い窒化ホウ素が成長している。対照的に、サファイア基板上に直接成長した窒化ホウ素は、BN関連の回折を示さず、アモルファスBN構造である。

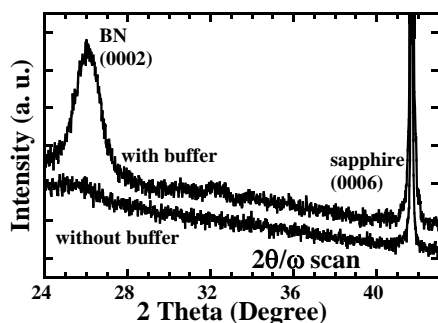


図4 バッファ層上と直接サファイア基板上に成長した窒化ホウ素のX線回折

これは、バッファ層を用いることによりサファイア基板上に流量変調エピタキシャル成長法により、膜厚1 μm程度の窒化ホウ素薄膜を成長することが可能であることを示している。サファイア基板上に、膜厚1 μm程度の窒化ホウ素薄膜が成長できれば、抵抗率測定、ホール測定が可能となるため、現在ほとんど未解明の窒化ホウ素の伝導性の解明やドーピングによる伝導性制御が可能と

なることを示しており、今後、伝導性に関する基礎物性の解明が進むことが期待される。

(5) 分子線エピタキシャル成長によるニッケル(111)基板上の六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長

分子線エピタキシャル成長は、有機金属気相成長に比べて、低温成長が可能、反射高速電子線回折による成長過程のその場観察が可能、超高真空成長であるため、炭素、酸素等不純物の混入が抑制できる等の利点を有している。しかながら、Bが極めて高い融点を有するため、六方晶窒化ホウ素薄膜の分子線エピタキシャル成長は困難であった。我々は、B源として電子銃を用いた分子線エピタキシャル成長を提案し、ニッケル(111)基板上への六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜成長が可能であることを示した。

図5は、ニッケル(111)基板上に1000 Åの窒化ホウ素を分子線エピタキシャル成長した後の反射高速電子線回折である。(1×1)ストリークパターンが明瞭に観測されており、六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜が成長していることを示している。(1×1)ストリークパターンは、六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の成長表面が原子レベルで平坦であることを示しており、そのエピタキシャル方位関係は、 $[11\bar{2}0]h\text{-BN} \parallel [\bar{1}10]\text{Ni}$ および $[0001]h\text{-BN} \parallel [111]\text{Ni}$ であり、有機金属気相成長法でニッケル(111)基板上に成長した六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜のエピタキシャル配向関係と一致している。原子間力顕微鏡から求めた二乗平均ラフネスは、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 当たり 9.5 Å であった。X線回折測定からも、六方晶窒化ホウ素エピタキシャル成長が確認できた。

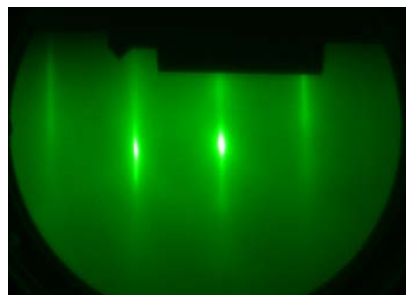


図5 ニッケル(111)基板の $[\bar{1}10]$ 方位から入射した六方晶窒化ホウ素薄膜の反射高速電子線回折

この結果は、分子線エピタキシャル成長を用いることにより平坦性の優れた六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の成長が可能であることを示している。また、この六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜は、室温におけるフォトルミネッセンス測定から、227nm付近のバンド端近傍の発光が支配的な速

紫外発光を示した。

この結果は、今後成長条件の最適化を行うことにより、高品質六方晶窒化ホウ素エピタキシャル薄膜の成長が可能であり、フォトルミネッセンスの温度依存性、励起光強度依存性を評価することにより、その発光起源を解明することが可能になると考えられる。

(6) SiC 基板上の非極性 AlBN(11 $\bar{2}$ 0) および (1 $\bar{1}$ 00) 薄膜の成長

ウルツ鋳型窒化ホウ素系混晶半導体は、ワイドバンドギャップであり、SiC 基板と格子整合成長が可能であり、大きな励起子束縛エネルギーが期待される材料である。しかしながら、超高温成長が必要であり、またミッシェリティギャップが存在し、ウルツ鋳型窒化ホウ素が安定相ではないため、その成長は困難であった。

我々は、トリエチルボロンとアンモニアを原料とする流量変調エピタキシャル法を用いることにより、非極性 AlBN 薄膜の成長を行った。平面 TEM と格子像から、ウルツ鋳型構造 AlBN(11 $\bar{2}$ 0) 薄膜が、成長していることがわかった。その B 組成は 2% であり、X 線回折と二次イオン質量分析より求めた値と一致しており、B 原子が、ウルツ鋳型格子サイトに取り込まれていることをわかった。(11 $\bar{2}$ 0) 面は、(1 $\bar{1}$ 00) 面と比較して非極性 AlBN 成長の観点から重要である。

ウルツ鋳型窒化ホウ素の光学バンドギャップ等、基礎物性は全く未解明であり、今後成長条件の最適化を進めることにより、格子整合ウルツ鋳型窒化ホウ素の成長が期待できると共に、基礎光学物性を解明するが可能となり、AlN と AlBN 混晶窒化物半導体のヘテロ構造とその光物性を解明することが可能になると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Y. Kobayashi, C. L. Tsai, T. Akasaka, Optical band gap of h-BN epitaxial film grown on c-plane sapphire substrate, *Physica Status Solidi (c)*, 差読有、Vol. , 2010, in press.
- ② 小林康之, C. L. Tsai, 赤坂哲也, 六方晶窒化ホウ素のエピタキシャル成長とその紫外発光特性、*表面科学、執筆依頼有*、第 31 巻、2010、pp. 99-105.
- ③ C. L. Tsai, T. Akasaka, Y. Kobayashi, Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni(111) substrate, *Journal of Crystal Growth*, 差読有、Vol. 311、2009、pp. 3054-3057.

- ④ Y. Kobayashi, T. Akasaka, Hexagonal BN epitaxial growth on (0001) sapphire substrate by MOVPE, *Journal of Crystal Growth*, 差読有、Vol. 310、2008、pp. 5044-5047.
- ⑤ Y. Kobayashi, T. Akasaka, T. Makimoto, Hexagonal boron nitride grown by MOVPE, *Journal of Crystal Growth*, 差読有、Vol. 310、2008、pp. 5048-5052.
- ⑥ T. Akasaka, Y. Kobayashi, T. Makimoto, Nonpolar AlBN (11 $\bar{2}$ 0) and (1 $\bar{1}$ 00) films grown on SiC substrate, *Applied Physics Letters*, 差読有、Vol. 91、2007、041914-1-3
- ⑦ Y. Kobayashi, H. Hibino, T. Nakamura, T. Akasaka, T. Makimoto, N. Matsumoto, Boron Nitride Thin Films Grown on Graphitized 6H-SiC Substrates by Metalorganic Vapor phase Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*, 差読有、Vol. 46、2007、pp. 2554-2557
- ⑧ Y. Kobayashi, T. Nakamura, T. Akasaka, T. Makimoto, N. Matsumoto, Ultraviolet luminescence from hexagonal boron nitride heteroepitaxial layers on Ni(111) grown by flow-rate modulation epitaxy, *Physica Status Solidi (b)*, 差読有、Vol. 244、2007、pp. 1789-1792.
- ⑨ T. Akasaka, Y. Kobayashi, T. Makimoto, BGaN micro-islands as novel buffers for growth of high quality GaN on sapphire, *Journal of Crystal Growth*, 差読有、Vol. 298、2007、pp. 320-324.

[学会発表] (計 10 件)

- ① Y. Kobayashi, T. Akasaka, Optical Band Gap of Hexagonal BN Epitaxial Film Grown on c-Plane Sapphire Substrate, 2009 Asia-Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors, 招待講演、2009 年 10 月 23 日—25 日、韓国、慶州
- ② Y. Kobayashi, C. L. Tsai, T. Akasaka, Optical Band Gap of Hexagonal BN Epitaxial Film Grown on c-Plane Sapphire Substrate, 8th International Conference on Nitride Semiconductors, 差読有、2009 年 10 月 18 日—23 日、韓国、済州島
- ③ Y. Kobayashi, C. L. Tsai, T. Akasaka, Hexagonal BN epitaxial Growth by Flow-Rate Modulation Epitaxy on MBE-Grown h-BN Buffer Layer, 8th International Conference on Nitride Semiconductors, 差読有、2009 年 10 月 18 日—23 日、韓国、済州島
- ④ C. L. Tsai, Y. Kobayashi, T. Akasaka, M. Kasu, Near Band-Gap Luminescence of

Hexagonal Boron Nitride Grown on Ni(111) Substrate by Plasma-assisted MBE, Electronic Materials Conference, 差読有、2009年6月24日—26日、アメリカ、ペンシルベニア

- ⑤ C. L. Tsai, T. Akasaka, Y. Kobayashi, Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni(111) substrate, Second International Symposium on Growth of III-Nitrides, 差読有、2008年7月6日—9日、日本、修善寺
- ⑥ T. Akasaka, Y. Kobayashi, Anisotropic in-plane strains in Al(B, Ga)N (11-20) films grown on SiC (11-20), Second International Symposium on Growth of III-Nitrides, 差読有、2008年7月6日—9日、日本、修善寺
- ⑦ Y. Kobayashi, T. Akasaka, Hexagonal BN epitaxial growth on (0001) sapphire substrate by MOVPE, 14th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, 差読有、2008年6月2日—6日、フランス、メス
- ⑧ Y. Kobayashi, T. Akasaka, Boron Nitride grown by MOVPE, 14th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, 招待講演、2008年6月2日—6日、フランス、メス
- ⑨ T. Akasaka, Y. Kobayashi, T. Makimoto, Nonpolar AlBN (11 $\bar{2}$ 0) and (1100) films grown on SiC substrates, 7th International Conference of Nitride semiconductors, 差読有、2007年9月16日—21日、アメリカ、ラスベガス
- ⑩ Y. Kobayashi, T. Miyamoto, T. Akasaka, T. Makimoto, N. Matsumoto, In-situ monitoring of hexagonal BN flow-rate modulation epitaxy by shallow-angle reflectance using ultraviolet light, The 15th International Conference on Crystal Growth, 差読有、2007年8月12日—17日、アメリカ、ソルトレイク

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 康之 (KOBAYASHI YASUYUKI)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学

基礎研究所 機能物質科学研究部 主幹
研究員

研究者番号：90393727

(2) 研究分担者

牧本 俊樹 (MAKIMOTO TOSHIKI)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 機能物質科学研究部 部長

研究者番号：50374070

(H19→H20：連携研究者)

(3) 研究分担者

赤坂 哲也 (AKASAKA TETSUYA)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 機能物質科学研究部 主任
研究員

研究者番号：90393735

(4) 研究分担者

西川 敦 (NISHIKAWA ATSUSHI)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 機能物質科学研究部 社員

研究者番号：60417095

(H19→H20：連携研究者)

(5) 研究分担者

中野 秀俊 (NAKANO HIDETOSHI)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 量子光物性研究部 主幹
研究員

研究者番号：90393793

(6) 研究分担者

後藤 秀樹 (GOTOH HIDEKI)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 量子光物性研究部 主幹
研究員

研究者番号：10393795

(7) 研究分担者

俵 毅彦 (TAWARA TAKEHIKO)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 量子光物性研究部 研究
主任

研究者番号：40393798

(8) 研究分担者

眞田 治樹 (SANADA HARUKI)

日本電信電話株式会社 NTT物性科学
基礎研究所 量子光物性研究部 社員

研究者番号：50417094