

六方晶窒化ホウ素の高品位化と残留不純物評価

P17

Synthesis of high purity hexagonal boron nitride single crystals and their properties

谷口 尚 taniguchi.takashi@nims.go.jp

物質・材料研究機構

はじめに

III-V 化合物である BN は炭素と類似の振る舞いを呈し、黒鉛型の hBN は耐熱材料などとして、ダイヤモンド型の cBN は超硬質材料として既に産業利用が進められている。更に BN は AlN、GaN 等、他の III-V 化合物と同様にワイドギャップ半導体として興味深い。しかし良質な単結晶の合成が困難であり、焼結体、粉末による産業応用に留まっているのが現状である。hBN は常圧、高温で分解するため、バルク単結晶の合成は溶媒法に限られている。窒化物結晶の主たる不純物である酸素と炭素を低減する上で、筆者らは高反応性のバリウム (Ba) - 窒化物溶媒が有効であることを見だし、遠紫外バンド端発光を呈する高純度 hBN 単結晶を得た[1]。

近年、グラフェンを始めとした 2 次元(2D)系原子層の積層による新現象の発見、デバイス研究が国内外で活発に進められている[2]。この 2D 系物質研究において唯一のワイドギャップ半導体が hBN ($E_g=6.4\text{eV}$) であり、原子レベルで平坦かつ単結晶表面に非結合特性を持たない。個々の原子層への外場からの物理的、化学的擾乱を排除し、真の特性を引き出す基板、絶縁膜として、現在 hBN 単結晶が活用されている。その上、最近は量子応用研究として活発なダイヤモンドの NV センターに次ぐ単一光子源としての特異な hBN の発光機能[3]、赤外領域の光閉じ込み効果など、様々な機能の発見がなされてきた。

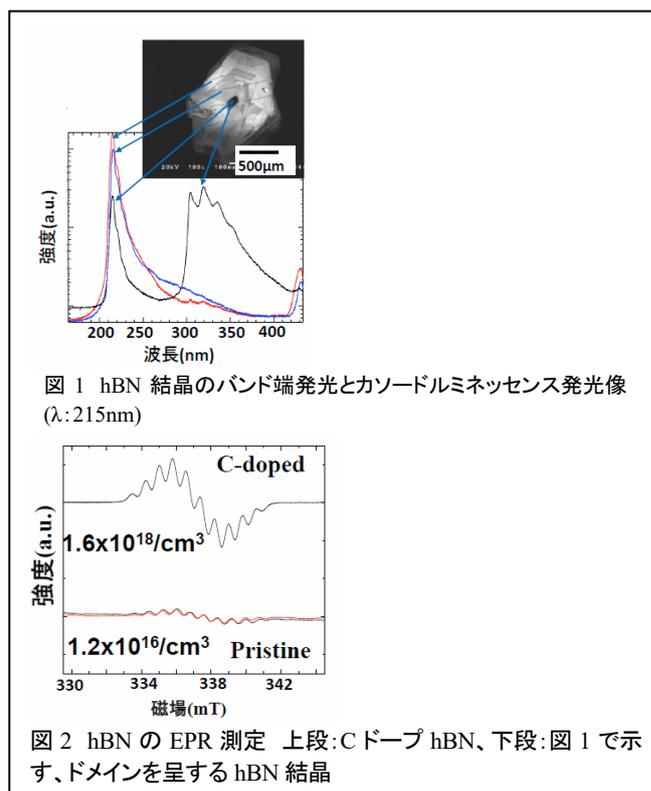
これらの BN の研究で重要な要素の一つは、他の窒化物半導体と同様、残留する炭素、酸素不純物の排除であり、そのための合成、評価技術双方の高度化が必要である。本報告では、高圧合成法による hBN 単結晶中の残留炭素不純物の評価とその低減について、最近の取り組みを紹介する。

2. 実験、結果

高純度 hBN 単結晶の特徴であるバンド端の高輝度の遠紫外線発光特性(波長 215nm)は残留不純物と強い相関があり、炭素濃度に応じてバンド端発光が減衰し、波長 330nm 近傍の発光が支配的となる。高圧合成した hBN 中には炭素濃度が 10ppm を上回る不純物ドメインがしばしば見いだされている。現在、この不純物ドメインの除去が課題であると共に、ドメイン外の所謂高品質領域の更なる高品位化(高純度化)と SIMS 分析の検出限界である炭素不純物濃度の 10ppm 以下の分析手法の確立が課題である。そこで、残留不純物領域の低減のため、Ba 系溶媒の改良を進めた。図 1 の発光像は Ba 溶媒の改良の結果、炭素不純物領域(黒色部分)が低減した例である。完全に消失している訳ではないが、本取り組みの効果が期待できる。更にバンド端発光強度の分布は、残留する炭素濃度との相関が予想される。

1980 年代に hBN 中の炭素不純物が EPR 法により評価されている。この手法に則り、合成した hBN 結晶の EPR 分析

を行った。図 2 に示す通り、炭素を高温下で拡散ドープした hBN は 10ppm オーダー($2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)の欠陥を呈し、これは SIMS 分析の結果と整合している。他方、図 1 で示す様な異なるドメインを有する結晶の欠陥濃度は 10~100ppb 程度であった。EPR 分析はバルク結晶全体の欠陥に由来するスピン数の総和を与えるため、不純物分布の評価はできないが、欠陥濃度の定量が可能である。2D デバイス及びバンド端発光特性と EPR による欠陥濃度との相関を合成条件の最適化に帰還することで、真の物性発現に必要な超高純度 hBN の合成指針が得られると考えている。



[共著者(所属)]

渡邊賢司(物質・材料研究機構)

[関連プロジェクト]

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>電子材料拠点

[参考文献]

- [1] T. Taniguchi, and K. Watanabe, J. Cryst. Growth **303**, 525 (2007).
- [2] C.R. Dean, et.al., Nature Nanotechnology, **5**, 722–726(2010).
- [3] A. L. Exarhos, et.al., Nature Communications **10**, 222 (2019).