

論文の内容の要旨

論文題目 Theoretical study of deposition mechanism of cubic boron nitride
(cBN 蒸着機構の理論研究)

氏名 古賀 裕明

本論文は、次世代のワイドギャップ (約 6 eV) 半導体として注目されている立方晶窒化ホウ素 (cBN) の新しいエピタキシャル成長方法を提案し、その実現可能性を第一原理計算により示したものである。cBN は、グラファイトに類似の構造をもつ sp^2 相の形成が抑制される条件下でのみ成長する。現行の cBN 蒸着プロセスでは、数百 eV に加速したイオンを成長表面に照射することで sp^2 相の形成を抑制しているが[1]、エピタキシャル成長の報告例がほとんどなく、また高強度のイオン衝撃が引き起こす照射損傷のため、デバイス作製に適さない可能性がある。したがって、イオン衝撃に依存しない新たな cBN 成長方法が必要不可欠である。 sp^2 相は成長表面上の吸着 B 原子と吸着 N 原子が会合してできるから、吸着原子種を一種に限定すれば、イオン衝撃なしに sp^2 相形成を抑制できる。そのような成長方法として、化合物の各原子層を単原子種蒸着により成長させる拡散促進エピタクシー(Migration Enhanced Epitaxy: MEE[2])法がある。そこで本研究では、MEE を cBN(001)上に適用した場合の成長素過程(図 1)を第一原理的に予測し、cBN 成長の実現可能性を示す。さらに、MEE によるダイヤモンド基板上での cBN 成長の実現可能性を示す。

本研究では、平面波基底・ウルトラソフト擬ポテンシャル・一般化密度勾配近似を用いた密度汎関数理論に基づく第一原理計算[3]を行った。平面波展開のカットオフエネルギーは 30.25Ry である。cBN(001)表面のモデルとして、6 原子層(B 面では 5 原子層)のスラブと、7 原子層の真空領域からなる周期スラブモデルを用い、モデル裏面 B 原子のダングリングボンドは価電子数 1.25e の仮想水素原子により終端した。蒸着表面の初期構造として、第一原理計算[5]により N 被覆率 1.0 での安定表面として予想されている(2×1)ダイマー再構成面を用いた。用いた計算セルの水平方向の大きさは 2×2、2×4、4×2、4×4 である。今回の条件で計算された cBN の格子定数と体積弾性率(3.626 Å 及び 3.725 Mbar)は、実験値(3.615 Å 及び 3.69–4.65 Mbar)をよく再現している。また、B 面の $\alpha(2\times 2)$ 構造と(2×1)構造のエネルギー差(-0.004 eV/1×1)は文献[4]の計算値(-0.01 eV/1×1)とよく一致しており、またスラブ厚さ、真空領域の厚さ、k 点サンプリングの諸条件について 0.02 eV/1×1 まで収束していることを確かめた。

はじめに、cBN(001)N 面上に B 層がエピタキシャルに成長できることを示す。まず、清浄な N 面上での B 原子吸着位置を調べたところ、B 格子位置である N ダイマー中心上のサイト(-7.8 eV)が非格子位置より 3 eV 以上安定であることがわかった。よって、蒸着初期では B 原子は B 格子位置に取込まれる。

B 層の成長が進行して N 面上の B 被覆領域が大きくなると、被覆領域上の吸着サイト(つまりアンチサイト)と B 格子位置のどちらに B が取込まれるかが問題になる。本計算によると、B 格子位置(-7.5 eV)がアンチサイト(-5.4 eV)より吸着 B 原子にとって安定なので、B 原子はほとんど B 格子位置に取込まれ、B 層がエピタキシャルに成長すると考えられる。

さらに被覆率が大きくなると、すでに B 原子で覆われている領域に B 原子が入射して B アンチサイト欠陥

が生じる。この欠陥が修復されるためには、この B 原子が B 被覆領域上を拡散して、すみやかに空の B 格子位置に取込まなければならない。そこで、B 面上の B 吸着原子位置(x,y)に関するポテンシャルエネルギー面 $E(x,y)$ を計算し、拡散バリアを決定した。計算の結果、(2×1)構造では拡散バリアはダイマー列方向に 0.5eV、列に垂直な方向に 1.1eV、c(2×2)構造では等方的に 0.8eV であることがわかった。この値とアレニウスの式を用いると、B 被覆領域上の吸着 B 原子は温度 700 K で毎秒 10^7 サイト訪れることがわかる。よって、空の B 格子位置の濃度が 10^{-7} を下回らない限り、B 原子は B 層蒸着の時間 (約一秒) 内に B 格子位置に取込まれる。まとめると、N 面上へ供給された B 原子は B 格子位置に取込まれるので、B 層がエピタキシャルに成長するということができる。

次に、cBN(001)B 面上に N 層がエピタキシャルに成長できることを示す。まず、清浄な B 面上での N 原子吸着位置を調べたところ、N 格子位置である B ダイマー中心上のサイト(-6.7eV)が非格子位置より 2.4eV 以上安定であることがわかった。よって、蒸着初期では N 原子は N 格子位置に取込まれる。

N 層の成長が進行して B 面上の N 被覆領域が大きくなると、被覆領域上の吸着サイト(つまりアンチサイト)と N 格子位置のどちらに N が取込まれるかが問題になる。本計算によると、B 格子位置(-6.4eV)がアンチサイト(-3.3eV)より吸着 N 原子にとって安定なので、N 原子はほとんど N 格子位置に取込まれる。

さらに被覆率が大きくなると、すでに N 原子で覆われている領域に N 原子が入射して N アンチサイト欠陥が生じる。計算によると、この欠陥から窒素分子が脱離するときのバリアは 0.7eV であることがわかった。このバリアから、700K でのアンチサイト欠陥の寿命が約 10ns であることがわかる。このように、N 被覆領域に吸着した余分な N はすみやかに窒素分子として脱離するので、N の被覆率は一原子層(1ML)を越えない。本節の結果をまとめると、B 面上へ供給された各 N 原子は N 格子位置に取込まれるか、窒素分子として脱離するので、N 層がエピタキシャルに成長するということができる。

さらに、窒素脱離にもかかわらず残存した N アンチサイト欠陥について、入射原子との相互作用を調べるため以下の計算を行った。まず、B ダイマー再構成面上の B 原子一つを N 原子に置き換えて構造最適化を行い、N アンチサイト欠陥を含む表面のモデルを作る。次に、このアンチサイト欠陥付近に入射 B 原子をおいて構造最適化を行う。この計算の結果、入射 B 原子は N-N 結合に割り込んで(B-N 交換反応)、アンチサイト欠陥を cBN の原子構造と互換性のある局所構造に変化させることがわかった。同様の計算により、B アンチサイト欠陥も N 原子との交換反応により修復されることがわかった。

発展研究として、MEE によるダイヤモンド基板(001)面上の cBN ヘテロエピタクシーの可能性を第一原理計算により示した。ダイヤモンドは cBN と格子整合がよく (ミスマッチ 1.3%未満)、高圧合成により数センチ角の基板も作製されているので、cBN 用基板として最適である。MEE でヘテロエピタクシーを行う場合、B 単原子層蒸着と N 単原子層蒸着のどちらを先に行うかが問題になる。計算によると、N を先に蒸着する場合、窒素分子脱離のため diamond(001)上での N 原子層の形成は困難であるということがわかった。つまり、diamond(001)上の N ダイマー(-4.8eV/atom)は窒素分子(-5.0eV/atom)よりもエネルギーが高いため、窒素分子として脱離する。これに対し B を先に蒸着する場合については、初めの 2 層について平坦面が安定であること、3 層目以降は吸着エネルギーが cBN(001)上るときとほぼ一致することがわかった。これにより、3 層目以降の表面素過程が、cBN(001)を基板とする場合と同じと見なせることがわかる。したがって、B 単原子層蒸着を先に行う場合、cBN/diamond(001)ヘテロエピタクシーが MEE により実現すると期待できる。

まとめると、cBN(001)面上での表面素過程について第一原理計算により調べ、MEEによるcBNエピタキシャル成長の可能性を示した。計算ではMEEの以下の特徴を明らかにした。(i) cBN(001)のB(N)面上では、cBNのN(B)格子位置がN(B)原子の優先吸着位置になる。(ii) B被覆領域上に吸着したB原子の拡散は速いので、すみやかに空のB格子位置に吸収されると期待できる。(iii) N被覆領域上に吸着したN原子は、窒素分子としてすみやかに脱離するので、窒素の吸着は一原子層を越えない。(iv) B(N)アンチサイト欠陥付近にN(B)原子が入射すると、B-N交換反応によりアンチサイト欠陥が修復される。以上の特徴により、B原子はcBNのB格子位置に取込まれ、N原子はN格子位置に取込まれるか、窒素分子を形成して脱離するので、cBNがエピタキシャルに成長すると期待できる。また、ダイヤモンド(001)基板についても、MEEによるcBN成長の可能性を強く示す結果を得た。以上の結果より、MEEは高品質cBN薄膜成長の理想的な方法であるといえる。

[1] Mirkarimi et al., Mater. Sci. Eng. **21** (1997) 47.

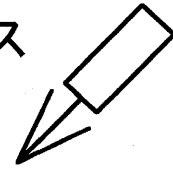
[2] Y. Horikoshi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L868.

[3] Simulation Tool for Atom TEchnology (STATE) Ver. 5.01, Research Institute for Computational Sciences (RICS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2002.

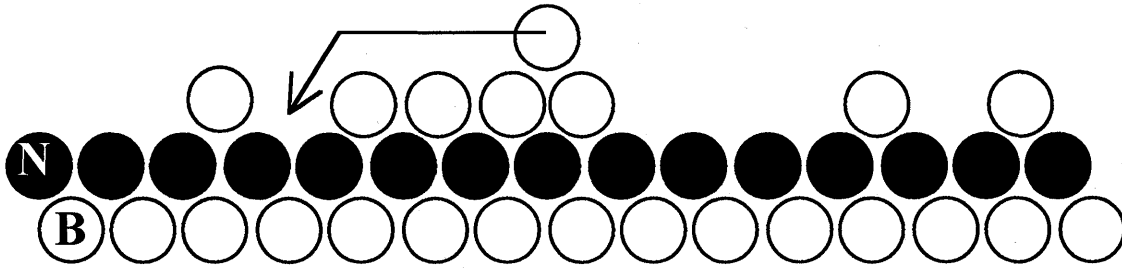
[4] J. Yamauchi et al., Phys. Rev. B **54** (1996) 5586.

(a)

Bソース

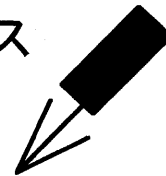


B高速拡散(700Kで毎秒 10^7 回)



(b)

Nソース



N_2 脱離(700Kで10ns以内)

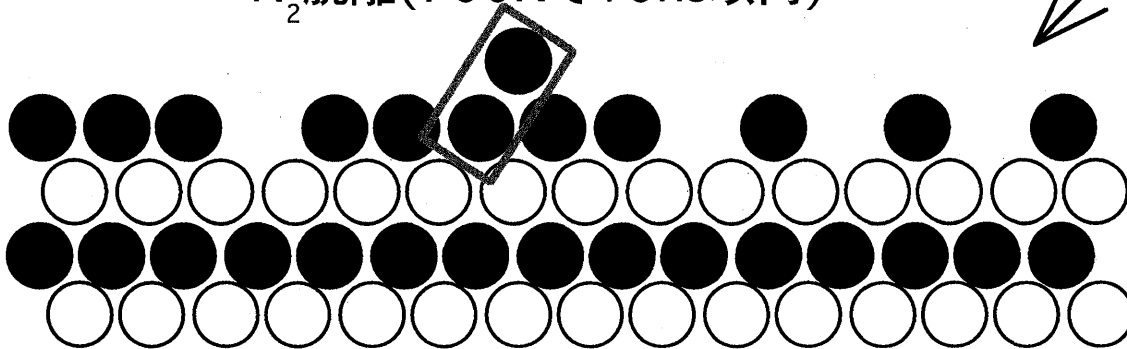


図1 : 拡散促進エピタキシー