

cBNのオプトエレクトロニクス材料化 に関する研究

(平成2～4年度 無機材質特別研究)

1993

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第78号

目 次

1. 研究の概要	1
1.1 課題の意図, 背景, 経緯, 概要	1
1.2 構成員, 報告の構成, 執筆分担	3
1.3 謝辞	3
2. 光学的物性	4
2.1 はじめに	4
2.2 実験系	4
2.3 カソードルミネッセンス——モデル, 伝導性と体色との関係	5
2.3.1 CL観測と要素発光帯の抽出	5
2.3.2 前節の結果の追認, 発光中心の分布の不均一性	6
2.3.3 結果の解釈	8
2.4 フォトルミネッセンス——US-1の機構	9
2.5 注入発光の機構	12
2.6 バンドギャップ近傍の発光	12
2.7 まとめと結論	12
3. 電氣的物性	13
3.1 はじめに	13
3.2 電極の形成	13
3.2.1 考察, 方針, 装置	13
3.2.2 実験と結果	13
3.2.3 今後の課題	15
3.3 ホール効果, 伝導度とその温度変化	15
3.4 まとめと結論	15
4. 材料作製	16
4.1 はじめに	16
4.2 高压高温法による結晶育成	16
4.2.1 現状と問題点	16
4.2.2 結晶育成	17
4.2.3 高純度化の試み	18
4.2.4 半導体結晶育成	18
4.2.5 まとめと今後の課題	18
4.2.6 結晶の化学分析	19

4.2.7 謝辞	19
4.3 形態と極性とエッチング模様	20
4.3.1 はじめに	20
4.3.2 極性の決定	20
4.3.3 結晶形態と表面模様	20
4.3.4 エッチング模様	22
4.3.5 結論	24
4.3.6 謝辞	24
4.4 高純度育成触媒の作製	24
4.4.1 はじめに	24
4.4.2 合成	25
4.4.3 まとめ	26
4.5 イオンインプランテーション	26
4.6 まとめと結論	26
5. 継続, 推進が望まれる問題	28
6. エレクトロニクス材料cBNの現在位置と今後	29
7. 参考文献	31
8. 研究成果	33

1. 研究の概要

1.1 課題の意図、背景、経緯、概要

本研究は「cBNのオプトエレクトロニクス材料化に関する研究」として1990, 1, 2年度に亘る当所特別研究の資金を得て行なったものである。資金の主旨は「芽が出たものから苗木に育てる」為のものと喩えられているが、果たして苗木になったと言えるものか自ら疑問に思わざるを得ない処ではある。苗木に向けて他に幹が出様もない主幹を多少は育て得たとは言えると思う。題名は花から実を实らせるべく意図されたもの

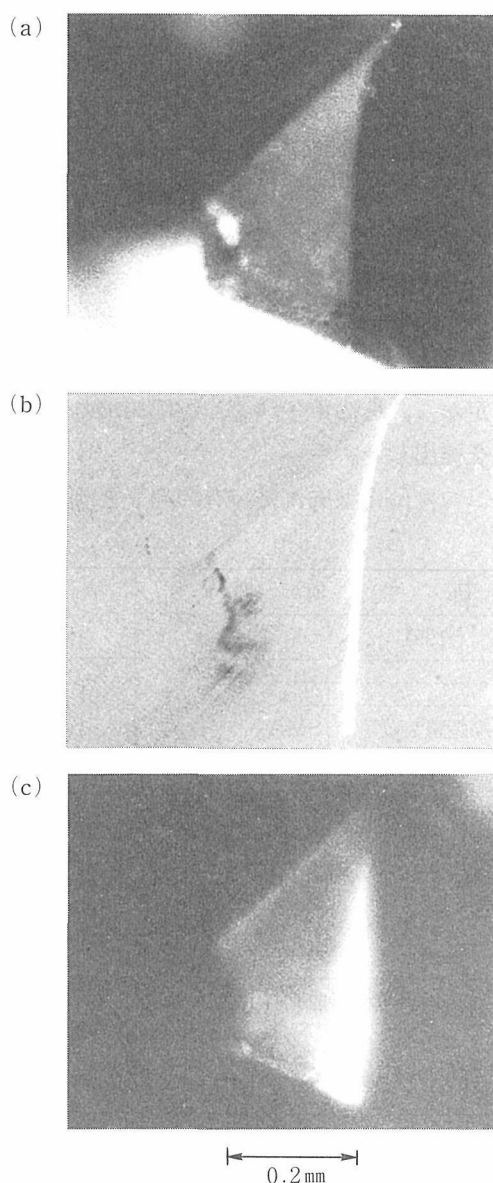


Fig. 1 Photo's of a light-emitting diode crystal: (a) real image, (b) EBIC image, (c) LED operation under forward bias. (from reference [88 M]).

の様に取られかねないもので、その意味では不適切であったかも知れない。cBNの状況はそもそもそんなものではない。従来cBNは優れた切削材料として用いられて来たが、機能的な材料としての可能性を持つ。それが現われた次第を以下に手短かにたどる。

1962年、米GE社のWentorf, Jr.はcBNの最初の合成 [57W] に続いて半導体化, p, n型化の可能性を示した [62W]。これが機能材料cBNの種と見做せる。1987年三島等がpn接合の作製とそれによる高温までの整流性を示した [87Mb]。続いて筆者が加わりpn接合が発光ダイオード (LED) 動作し, 200nm域に山を持ち可視わたって光ることを示した [88H, 89E] (Fig. 1, 2)。これが機能材料, 半導体材料cBNの芽である。筆者等はそれを育てることを目指して本企画を提案し、実行することになった。

機能材料, 半導体材料としてのcBNを考えると次の様な見方が出来る。最大の特徴は今知られている材質の中で, p, n化出来る最大バンドギャップ (E_g , 6.3eV 前後と考えられる [74C, 89M, 91S]) の半導体であることである。最近の成果を踏まえてもほぼ4 eV以上の E_g でp, n化が出来る半導体は他に知られてない。 E_g がこれほどであるとキャリア濃度の真性領域を高温に取れる, いわゆる高温半導体が固有の用途となり得るが, 物質としての安定性の問題がありcBNが最大 E_g だから最高温用と期待出来るものか問題ではある。結局

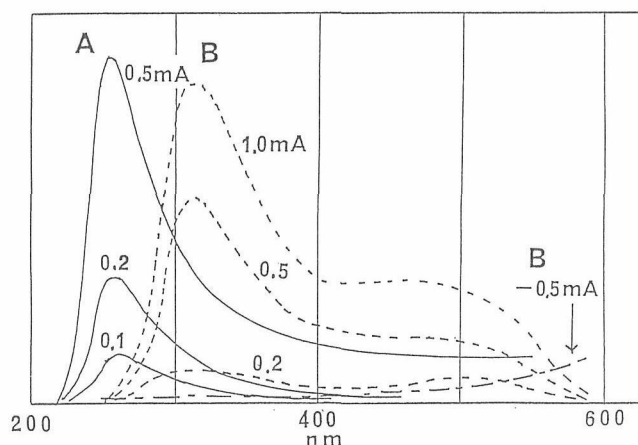


Fig. 2 Injection luminescence (LED operation) spectra: A & B are considered to be from different regions in the junction of the device. The diode currents are indicated (the minus case is for reverse bias). (from referece [89E]).

他に今代替がない200nm台のLEDをはじめとする光半導体がcBNならではの用途と考えた。特にcBNを半導体的材料とする製法の途方もない難しさを考慮すると、より容易に作製出来る他の材料でまかなえる機能は生き残れまい。他方cBNの殆ど知られていない基本的な性質の解明には光物性論的手法と解析によるほかないと考える。材料改質の指標もそうして蓄積される知識を拠り処とするのが最良である。これらを勘案して帰結した処が本課題となった。こうした考えに従って要素課題を次の様に設定した。(1)光学的物性：注入発光機構の解明、発光性の解明、関連欠陥の解明、バンドギャップの決定、ドナーとアクセプターの分光学的研究、(2)電極形成と電気的物性：p, n型夫々へのオーム性電極形成法を見出す、ホール効果によるキャリアー易動度、濃度の測定、(3)材料作製：高圧作製で欠陥制御法を見出し、ドーパ量を最適化、結晶の均質化を計る、浅いドナー、アクセプターあるいはよい発光中心となるドーパントを見出す、接合面形状制御法を見出す、大型化を計る。(4)結果の結集として電極付きの効率が向上したLEDを作る。いずれもこの種材料の研究方向として至極当然のものであるがその実行は物性的問題については試料の現状故に、作製上の問題については技術の現状故に容易なものとは考えられなかった。しかし夫々きっかけが作れば、課題への一步をしるすことになると考えて、無勢にもかかわらず出来るだけこうした項目に手をつける方針を取った。

以上の説明に実際の経過を加えて図化したものをFig. 3に示す。

この特別研究の名目による資金は3年で¥65,425,000であった。これで導入した主要な設備は、諸分光測定と光処理用を意図して、エキシマー・レーザー、分光計測の効率化を計るべく光・分光用マルチチャンネルアナライザー(SMA)、良質な結晶作製を目指して超高圧力発生装置の改良(FB60H)、結晶良質化のための高純度触媒調整用装置である。

成果の主たるものは次の通りである。

光学的物性：

- * 特有波長領域 (cBNならではの) の発光帯を新たに少なくとも3種類見出した。これはそれを生ずる欠陥を見出したことでもある。(本研究の前に見出していた2種の注入発光 [LEDの発光, injection luminescence, ILと略称] と合わせ、特有或の発光5種は皆この研究関連で初めて見出されたことになる)。
- * その一つ“US-1”と命名したバンドは各種cBNに広く見られ、特徴的な振動構造を室温でも示す。その欠陥の基底電子状態に結合している、欠陥に局在的な非調和的な振動が有ることを示している。こうした構造の観測は極めて稀なものである。この発光の励起スペクトル、温度消光、励起と発光の偏光相関の測定から、その電子状態、欠陥の構造についてモデルを提出した。
- * 他の二つはp, n型夫々に特有の発光と判定したもの

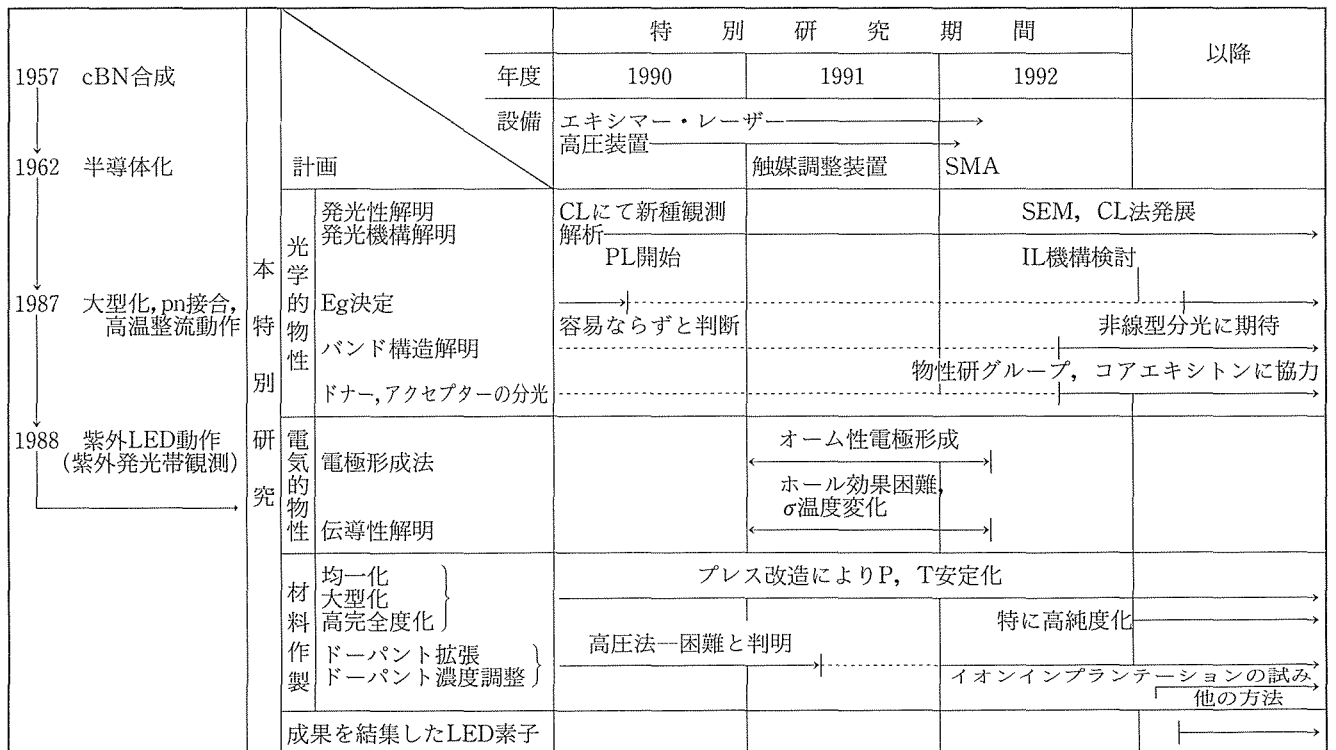


Fig. 3 Progress of the present project.

である。伝導型と発光帯の対応を確定するには至っていないが、伝導測定が困難な現状では有効な仮の指標であり、実際イオンインプランテーションの結果の判定に用いた。

- * これら発光種、結晶の体色、伝導性を説明するエネルギー構造モデルを得た。それではp, n特有の発光はUS-1欠陥によると考える。
 - * IL機構について考察、欠乏層内のものと推論した。
- 電気的物性：

- * p, n型cBNへのオーム性電極形成法を見出した。
- * ホール易動度の程度、伝導度の温度変化の結晶依存等が分かった。

材料作製：

- * 加圧装置の改良更新等により、育成中の温度、圧力の安定性を改善した。
- * 注意深く調整した育成触媒を用いることによって無色結晶が得られ、高完全化のきっかけが得られた。
- * 〈111〉極性軸に直角に現われるB面、N面を確定し、それをエッチ模様から判定し、それを基に他の面も含め成長面を判定する方法を確立した。
- * 化学分析の結果、伝導性とその型の発現機構について重要な問題が提起され、発光中心の化学種について重要なヒントを得た。
- * イオンインプランテーションによるドーピングを試みた。cBNにとり様々な意味で重要な方法になりうる。

以上によりcBNオプトエレクトロニクス材料を考えるきっかけを作り得たと考える。現存のcBN素材について、代表的な光・電子的機能とその機構、結晶自体とその製法の現状を示した。本報告ではそれを基に材料の可能性とその実現についての問題点の考察を加えるが、これらの総体が理解され、機能性材料として固有の可能性追及の重要性が認識され、それに重きを置いた研究が展開するようになることを期待したい。

1.2 構成員、報告の構成、執筆分担

本特別研究は特別研究官、江良 皓が総括と物性面

を主とする研究、超高压力ステーション主任研究官、三島修が結晶作製と結晶学的問題の研究、第6研究グループ総合研究官、佐藤忠夫が結晶育成のための高純度触媒の作製を受け持って行なったものである。

本報告は前項の意図に沿って構成し、以下の様に夫々の分担を書いた。第1, 2, 3, 5, 6, 7, 8の各章と4. 2. 6および4. 5そして各導入と結論を江良, 4章の主部を三島が, 4. 4を佐藤が執筆した。

こうした研究は立ち上げ段階にあり、世界的にも殆ど行われていないと言う状況である。またBNは化合物の原点とも言える物質でもある。それでこの研究内容は出来るかぎり一つのまとまった形にしておくべきものと考えた。しかし形はプロジェクトとはいえ、性格は基礎研究であり、思い通りには行かぬものである。実際、目指した重要目標の幾つかに決着を着けようとして、この報告自体が所定スケジュールから大幅に遅れ、担当者に迷惑を掛ける仕儀となった。論旨も文も練るゆとりもなくとりあえずのまとめとした。それでも結局重要項目の研究をなお続行中である。夫々の項目の論文化等もこの報告と前後せざるを得なかった。それらのその後について取り纏め、BNのデータ集を加えて補遺編を作ること考えている。出版すべき諸論文と共に補遺編を読まれ、ご批判をいただけることを願うものである。

1.3 謝 辞

本研究は前記担当に多くの方の協力を得て実行出来た。夫々協力をいただいた論説の処で謝辞を記すが、ここに合わせてそれらの方々に謝意を表するものである。この研究を通じ所外の研究グループと協同出来たことは、現在の希少なこの研究分野を広げる意味でも有意義であったと思う。そのきっかけを作っていただいた東北大学、蝦名惇子博士に深く感謝したい。それなしには電気物性、イオンインプランテーションも出来なかった。またその縁からSOR物性についての研究も展開中である。

2. 光 学 的 物 性

2.1 はじめに

光学的物性研究はこの物質固有の性質を明らかにしその電子論的基礎を据える意味で重要である。それは材料の仕様書の基本資料でもある。更に材料化への材料改質の重要な指標も用意する。本課題を別としてもcBNは化合物理解の重要な枠組みである $A^N B^{8-N}$ 型化合物であり、その原点にあると言ってもよい。しかしその一群中でその性質は僅かしか調べられておらず、情報は最少であろう。

新種発光を見出だしつつその機構を解明することを主眼に進めた。これはこの材質の発光性を発掘することでもある。一般に発光は、バンドギャップ付近の一部以外は、欠陥での光電子過程によるので、その機構の解明はその原因の欠陥の原子、電子構造とそこでの光学遷移、光・電子過程を解明することを意味する。cBNについてはこの関係の知識も少ないが、この物質が材料としての存在価値を発揮するはずのバンドギャップに向かう紫外から可視短波についての発光の

観測究明はIL観測に始まる本研究が初めてのものである。

バンドギャップを含むバンド構造の実験的解明、この関連でのドナー、アクセプターの光物性研究の重要性は言うまでもなく、多少の試みをしたがまとまった結果は得られていない。

なお本章の内容は研究期間が重複したために報告書66号、6章と重複する処がある。ただし考え方はその後の結果と考察を取り入れたものになっている。

2.2 実 験 系

ルミネッセンス分光の計測系をFig. 4に示す。これは既存設備と本研究資金で導入した設備で構成している。非常に特別なものではないが、cBNの研究にはよい状態に組み上がっている。その点について説明する。

最終年度のSMAの導入でカソードルミネッセンス(CL)とフォトルミネッセンス(PL)をその必要に応じて、入射ミラーの簡単な切り替えで、同じ分光器と

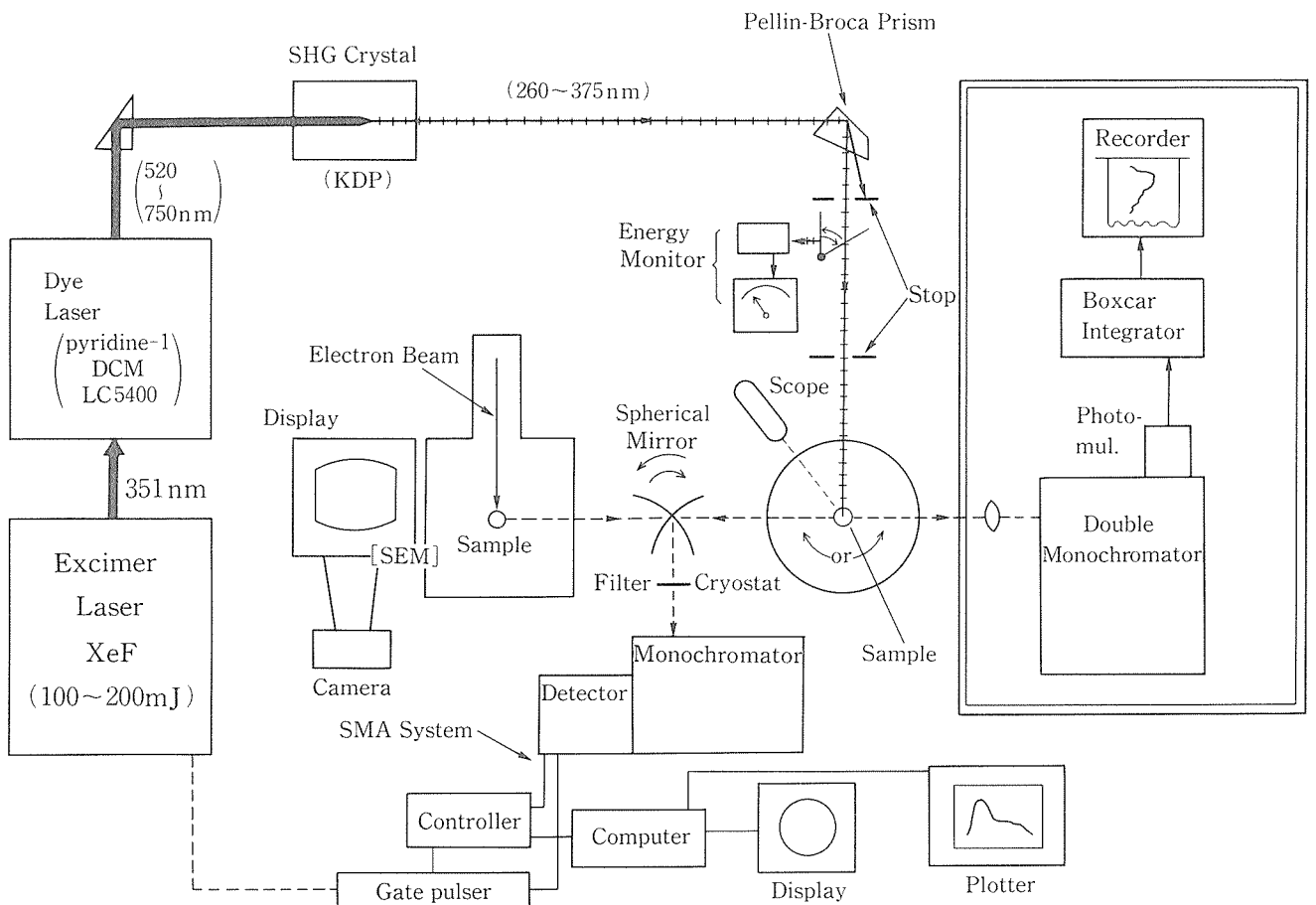


Fig. 4 Experimental system for luminescence measurements.

検出器で観測出来る様になっている。勿論、注入発光(IL)もPL試料位置に試料を置けば容易に観測出来る。

CL観測,特にSEMを利用するその効用は,現在の不完全性が多い結晶の発光観測で威力を発揮する。その実際は次項で示す。効用の第一はそのビームエネルギー故に,cBNの様にEgが大きなものでもバンド間励起が可能なことである。第二は電子ビーム径が微小でビームエネルギーが高いために,高密度の励起を実現出来てcBNの様に低発光効率の材質でも発光を測定出来ることである。これらを光でするとなるとF₂レーザーを用いるしかない。第三に結晶中の場所をSEMあるいはCLの顕微鏡像として捉えながら,その特定領域,特定線,特定点……後二者はほぼ10~数100nm……のスペクトルを測定出来ることである。この効用は特に有用であった。この装置ではジュール・トムソン方式の冷却器でほぼ80Kから室温の上までの温度の設定が可能である。電流吸収像,EBIC象は観測可能であるが,ここで報告する結果とそれらとの照合はこの報告には間に合わなかった。SEMに誘起X線による組成分析機能が付加出来たら,発光欠陥についてより進んだ知識が得られた筈である。因みに最近進歩している電子,イオンビーム像観測装置,特に組成分析のそれに微弱光対応の発光像観測装置を付加する例を殆ど聞かないのは不思議である。ある組成に伴う電子状態や機能の究明が進む筈である。

PLはかなりに大袈裟に見える装置で観測している。しかしそれなりの必然性があつての設定である。現在の試料の発光効率は雑把に言って,フォノンラマン散乱効果並である。エネルギー密度が高いレーザーが必要となる。励起スペクトルの観測が重要な目的なので励起光源は波長可変でなくてはならない。必要な紫外領域でそうであるには色素レーザーの第二高調波(SH)を使うことになる。パルスレーザーが必要になるがそれは時間分解分光を可能にすることでも望ましいことである。結晶のレーザー光処理も計画の中にあり,エキシマーレーザーを基とする選択をする。通常,色素レーザー励起にはXeClガスを用いるが,ここではXeFを使っている。それはエキシマーレーザーのArF線,KrF線を発光励起,光処理に使うことを予測したことの結果である。F系ガスとCl系ガスの置換はレーザーのガス回路系に好ましくなかったために,使えるXeClで励起出来る短波色素の使用を犠牲にしてXeFとした。しかしどの道300nm以下には第二高調波を使わざるを得ずこれは妥当なガス選択となった。色素レーザーは所内他からの借用である。色素交換の効率

化のために循環系を新たに導入し,既存Arレーザー励起用を転用して増設している。しかしなお数セットあることが望ましかった。このこととSH光系に色素レーザー付属の自動位相整合系を導入出来なかったことは励起スペクトル測定を非常に非効率で精度の悪いものとし,この執筆段階を単純なスペクトル測定が完結しないままに迎えざるを得なかった。実際励起波長を連続に走査出来ないで,波長毎にSH結晶の位相整合角を手で調節,光ビームの位置のぶれを入射一次光とSH光の分離のためのペランプロカープリズムの角度を手で調節して,小さな絞り穴を通過するようにして復元した。この系のSH光出力は十分に強く,パルス当たり数mJあり,レンズで絞れば結晶を破壊するほどであった。それでこの系は非線形光学分光にもそのまま使え,実際それを始めている。

SMAにはゲートを掛けられ,時間分解測光が可能である。レーザーのパルス幅と見合うゲート幅であり,全系としてはほぼ10nsである。

図示されているスペクトルは2.3.2のもの以外は検定された標準光源により測定系の分光感度について補正したものである。

2.3 カソードルミネッセンス

——モデル,伝導性と体色との関係

2.3.1 CL観測と要素発光帯の抽出

Fig. 5は,ほぼ30箇の当所製,GEの商品等様々な種類について,粉と言うべきものからmm程度の結晶について測定したほぼ120本のスペクトルを比較検討した結果抽出し得た要素的とも言うべきスペクトルである[90E]。大部分は4章に記す当所製の結晶についての結果である。

測定はFig. 4の二重枠内の測定系で,ボックスカーを直流増巾器に置き換えて行なったものである。電子線加速電圧25KV,電流は検定時にほぼ3nA,スポット径は小さくて10nm,実際の励起領域としては1 μ mとも言われる。これはcm²当たり10⁴から10⁸Wになる。

Fig. 5の(a)はundope, p型, n型,あるいは黒い砥粒についても観測されたものである。この発光帯の特徴はその高エネルギー側に見られる構造にある。結晶粒あるいはそのなかの場所によって構造の出方,即ち各ピークの間の切れ込み,ピークの位置にはばらつきがある。この発光帯は紫外(UV)の,構造つき(structured)の,cBNでは最初のものであることを示す名称として“US-1”と命名することにする。undope結晶についてはスペクトルの多少の変形,あるいは長波側に別のバンドが観測されることはあったが(b), (c)

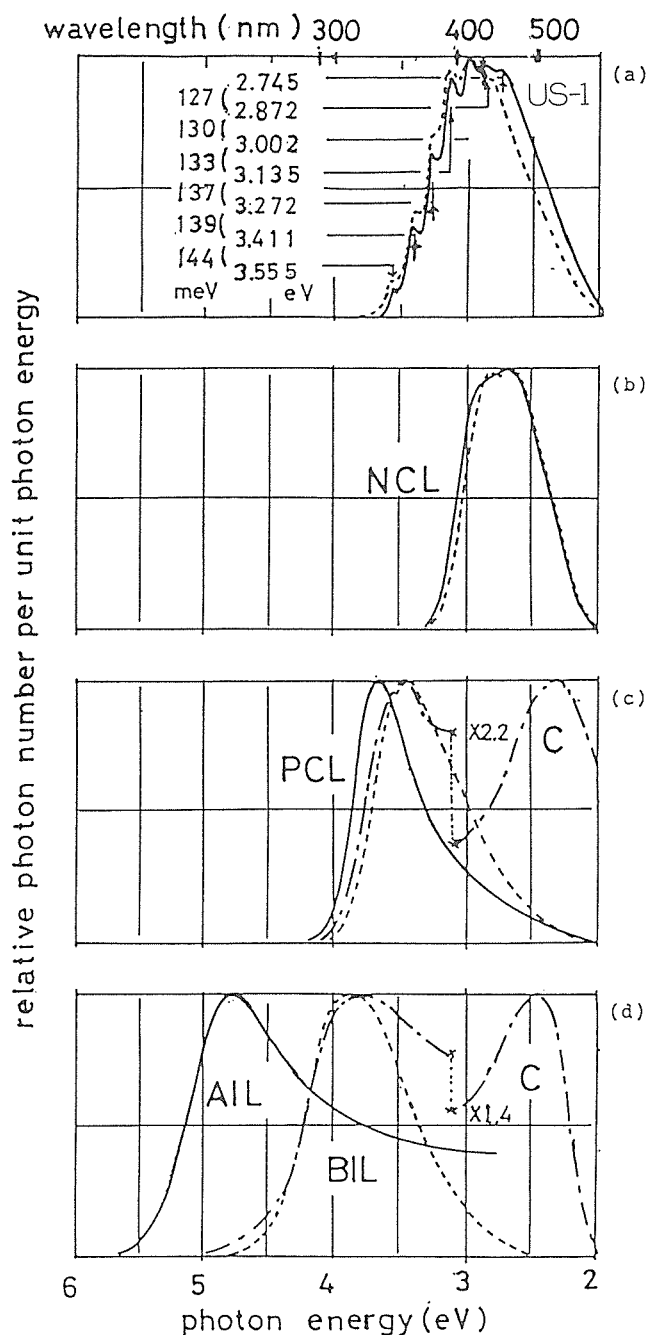


Fig. 5 Cathodoluminescence of cBN: (a) for crystals of various origin, (b) from an n-type crystal, (c) from a p-type crystal, (d) from a forward biased light emitting diode (AIL & BIL are from Fig. 2).

は観測されなかった。ただし次の副節に示すような場合が観測されるようになった。いずれにしても一つの結晶の中でのその現われ方はFig. 6(a)の例の様に不均一なものである。このバンドの詳細については2.4に記す。

Fig. 5(b)は一部のn型の結晶の、一部分について観測されたものである。Fig. 6(b)の例に見る様にn-dopeした結晶でのその現われ方は場所による外、微小な電子ビーム励起であるにもかかわらず、場所によ

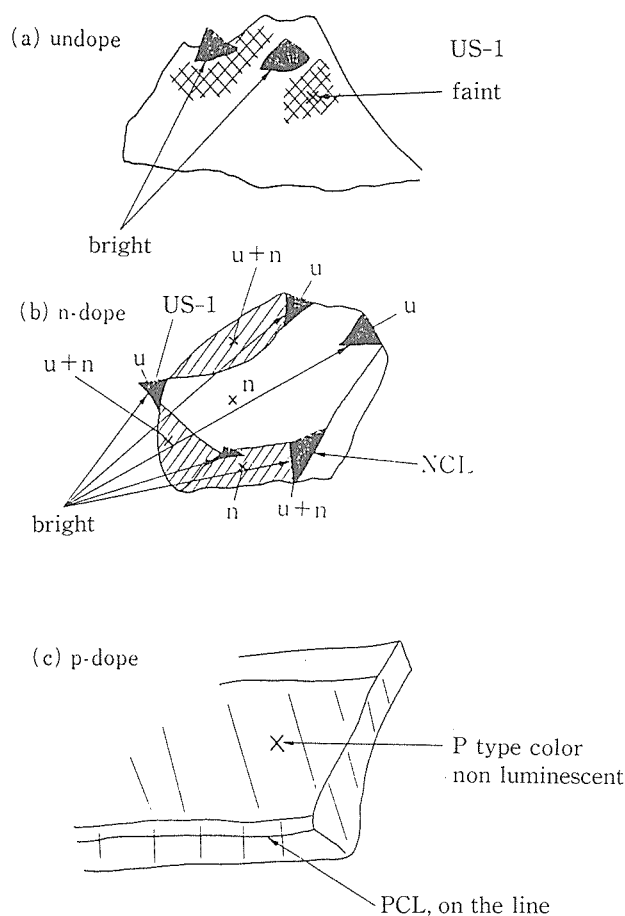


Fig. 6 Sketches of CL images taken on the SEM.

り(b)とUS-1との色々な割合での重量と解釈さるべきものであった。その様態は次の副節に示す。大切なのは(b)のスペクトルはn-dopeしたものでしか見られていないことである。次節である種のundopeでも観測されることになるが、それは後で示す様にここでの判定と矛盾せず、むしろその妥当性を支持するものである。

Fig. 5(c)はp型の結晶について、前項のn型と類似の現われ方で観測されるものである。現われ方の不均一性もFig. 6(c),あるいは次の副節で示す通りn型同様である。これもp-dopeしたものでしか観測されていない。

(b), (c)のスペクトルを夫々その出現に因んでNCL, PCLと命名することにする。

2.3.2 前節の結果の追認, 発光中心分布の不均一性

この節で示すスペクトルはFig. 4のSMAによるものである。これらについて分光系の分光感度の補正はしていない。補正は示したスペクトル範囲でそう顕著なものにはならない。また横軸が波長等間隔表示である。

前節以降にほぼ20箇の当所で育成されたundope, n-dope, p-dope結晶の比較的良好に光るほぼ50点につい

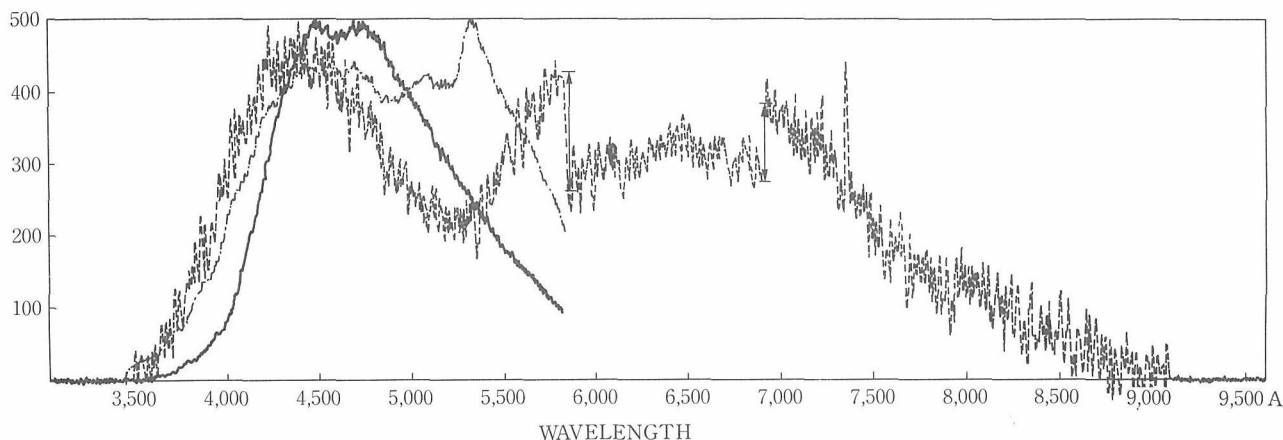
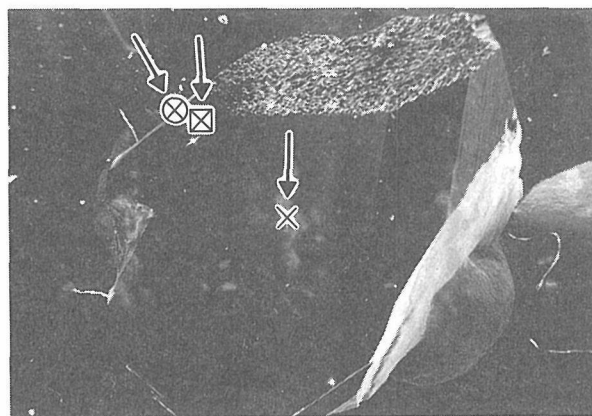


Fig. 7 CL spectra from the points shown on the SEM image. The sample is a brown colored undoped crystal. Spectrum——is from the point $\times$ on the photo, ——— from $\square$, from $\bigcirc$.

てのスペクトルを採り、比較検討した。この結晶は前の副節のものとは育成触媒が異なる。前の副節の当所製は大部分 LiCaBN_2 であったが、本副節のものは Li_3BN_2 を用いている。この結果は殆ど前節の結果を追認するものであった。即ち、US-1, NCL, PCLの出現の様態は次の新たな事実以外は同じであった。その特徴をFig. 7, 8, 9で示すことにするが、その前に新たな観測について説明する。

Fig. 7は濃い茶褐色のundope結晶のスペクトルである。これは今まで黄色から茶橙色のundope結晶で見られたものとは異なる。ほぼ480nmから長波に幾つかの発光帯が現われている。特に点線のものでは長波にわたり検出器の感度の低下による落ち方で決まる様子で観測されている。US-1は明瞭には出ていない。450 nm辺のピークはNCLと他のバンドの重畳によると考えている。長波の部分はロシアのShipilo等が報告している[88S]ものと似ている。但しこうしたバンドについては、着色が示す多種多量の欠陥がもたらしめているのであって現段階で逐一比較検討しても意味ある知識とはなり難いと考え。NCL様のものの解釈については次の副節で記す。

Fig. 7, 8, 9から読み取れる、あるいはそれによっ

て指摘出来る事柄を挙げる。

- (1) 結晶内の極めて微小な領域で発光が変動していることである。スペクトルと強度の両者で変動が見られる。このことは前項でもスケッチを用いて記した。ここではSEM像を用いて説明する。これらのスペクトルは図の説明で対応関係を示した $\times$ の位置について採られたものである。手持ちの装置の発光像は集光系と信号処理系の性能等から充分な解像度を持たない。従って $\times$ の位置はよく光る点として全視野の中から次のようにして選んだものである。分光器の波長を、探すバンドのピークに合わせ、SEMのビーム走査を線状とし、その状態で像画面中の強い発光を示す線を探り、それが見出されたらビームを点としてその線上を走査して強く光る点を探して固定する。

ここに示す例は準連続的にスポットの水準での変動を示す様にしていないが、実際は強度がスポットの単位で、ある範囲変動しないのは稀であった。スポットの範囲を出る程に動かすと光らなくなると言うことは普通であった。スペクトルについてはある程度スポットを含むある大きさの領域で似たものが観測される場合もあった。

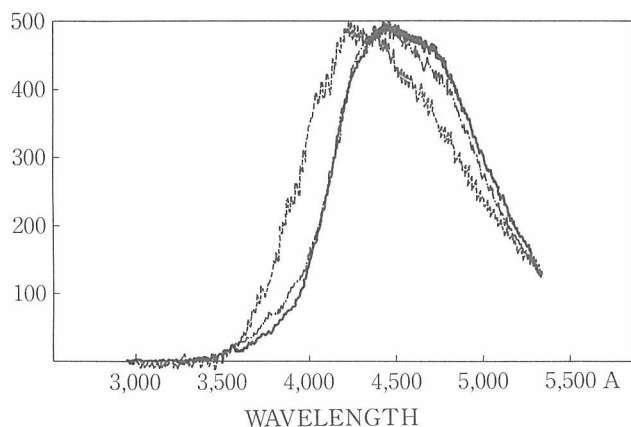
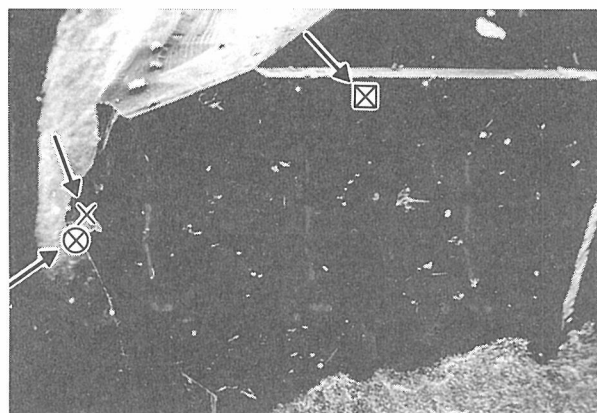


Fig. 8 n-type case, illustrations are similar to Fig. 7.

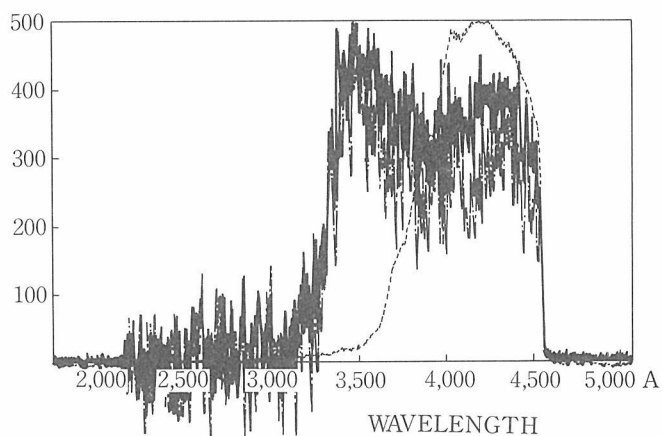
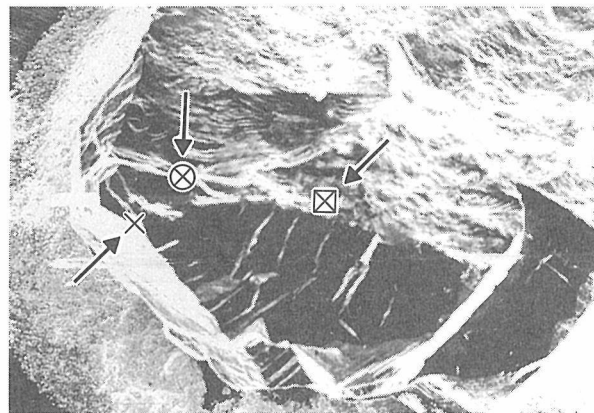


Fig. 9 p-type case, illustrations are similar to Fig. 7.

こうした事実の一つのスポットの大きさ以下の大きさで発光の変動が起きていることを示している。これはその程度で欠陥の状態が変動していることを意味している。もう少し厳密に言う、ある欠陥種について見る時その濃度分布が最大でもスポットの大きさの程度で大幅に変動していると言うことである。

- (2) Fig. 8, 9の実線と鎖線は前節の結果に照らして、夫々NCL, PCLである。どれもUS-1との重なりがあると思う。この両者がp, n型で入れ替わって観察されたことはない。前節の伝導型とこれらスペクトルとの対応の正しさをさらに補強するものである。但し伝導度との関連は捉えられていない。テスターによる大雑把な調べ方から推察すると実際にn, p伝導がかなりよい部分がこれらのスペクトルを呈する様である。但し体色が深く、伝導度が高い処ではその強度は低い。これも次の副節の描像で理解出来る。反対にn, pのドーピングしたつもりのバッチからの結晶であってもUS-1がきれいに現われる部分は絶縁的の様である。
- (3) US-1とNCL, PCLの重なり具合は様々な程度が観測されている。このことはビームスポットの

中でそれらを示す部分が均一に分布しているのではなく、スポットの中にNCL, PCLを示す小領域とUS-1を示す小領域とがあると思うべきものと思う。これは次節の仮説を構成する考えの一つである。

- (4) US-1の広範な出現が最近の一連の観測でも示されたが、本節の三つの図からもそれが類推されよう。

2.3.3 結果の解釈

以上CLスペクトルについて記したが、他に以下の様な事実がある。

結晶の色は E_g からすれば、無色透明の筈である。ドーピングしなくても実際は淡黄色、橙色、茶褐色にわたり様々な着色が見られる。これは様々な欠陥が生じて色中心を形成しているためである。前二つの副節で発光の不均一性が示す欠陥様態の微小領域水準での顕著な変動を説明したが、体色も結晶の部分で変化しているのが見て取れる。p, nドーピングすると色の変化を生ずる。特にp型では顕著である。青黒くなる。n型ではundopedの各種体色に加え淡い灰色あるいは褐色が重なるように感じられる、伝導性が高いものでは深い茶褐

色になる。これらの着色の原因は夫々ドナー、アクセプターから、夫々伝導、価電子帯への電子、正孔の遷移によるものと考えている。このドーピング結晶ではドーパント濃度の分布がある程度の容積ごと、がらっと変わるのが色から見て取れる。pドーピングではそれが顕著で、青黒い部分と無色に近い部分が単結晶をなす試料でしばしば隣接している。この無色の部分はしばしば全く発光しない。

ドーピングは結晶を概して非発光性にするようにみえる。pドーピングでは着色による自己吸収もあるだろうから、これは有りうることである。nドーピングではそれだけではなさそうである。

これらの観察と発光に関する諸事実を見渡して直感的に幾つかの仮説を立てた。Fig. 10, 11, 12がそれをバンド構造図として書いたものである。仮説について説明する。

- (1) US-1, NCL, PCLを生じている欠陥は原子的構造としては同じものであり荷電状態が異なる。NCL中心はUS-1中心が電子を一つ余分に持ったもの、PCL中心はUS-1が電子を一つ失ったものである。基底状態の伝導帯からの深さが発光エネルギーに対応しているとする三者の位置関係はこの仮説でよい。
- (2) ドーピング、あるいは欠陥生成によるフェルミ準位の変化がこうした荷電状態の変化をもたらす。即ち、nドーピングあるいはundopedでも、可視部長波に吸収を生じて深い茶褐色の原因となる伝導帯に近い準位を持つ欠陥が生成していると、フェルミ準位が上がって前項の荷電変化が起こり、NCLを生じ、pドーピングではドーピングでフェルミ準位が下がり荷電が変化してPCLを生ずる。
- (3) nドーピングでドナー価電子帯間遷移による発光が観測されないのは、ドナー電子が多量にある空いた欠陥を埋めて光吸収活性にするのに使われてしまうからである。電子を持った欠陥は励起手段で価電子帯に正孔が生じてそれを埋め、発光を吸収し、発光中心に近接していればオーグー過程で、離れていても共鳴伝達で発光エネルギーをバンドを経る無輻射過程に媒介してしまう。
- (4) pドーピングの無輻射性も前項の電子と正孔、価電子帯と伝導帯とを入れ替えて考えれば理解出来る。
- (5) 観察事実の以上以外の説明は図が象徴的に表現しているものから推察願いたい。

2.4 フォトルミネッセンス——US-1の機構

US-1はその出現から考え、cBNに生じやすい欠陥

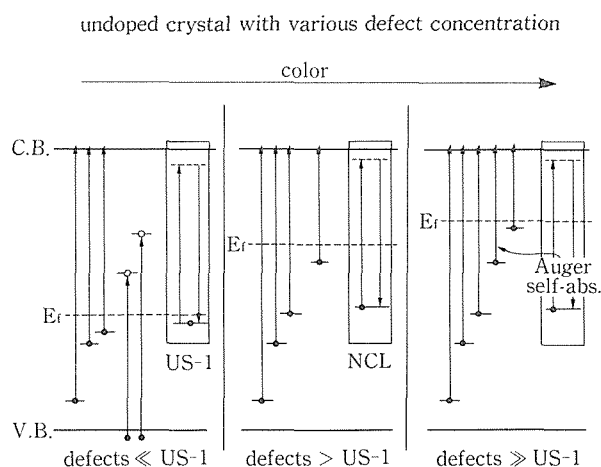


Fig. 10 This figure (for the case of undoped crystals) and the following two Fig's are schematics proposed for understanding the optical and electronic processes in crystals of cBN.

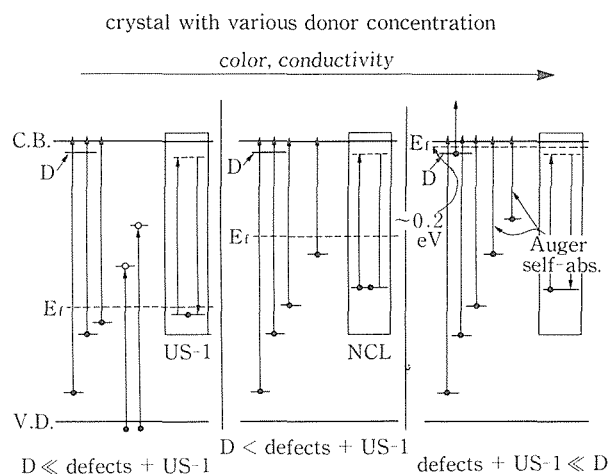


Fig. 11 Schematic for n-type cases.

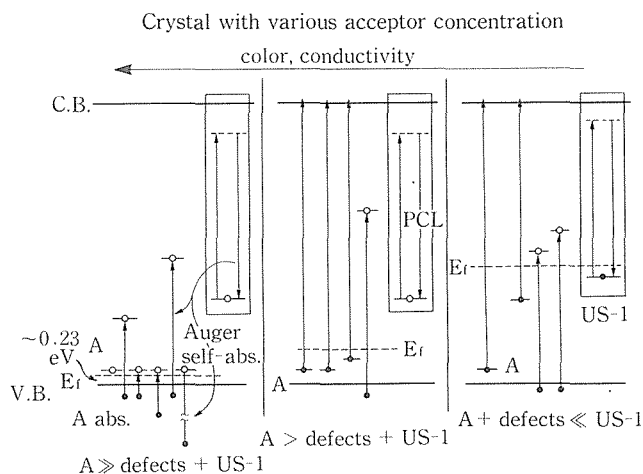


Fig. 12 Schematic for p-type cases.

によると考える。更にその振動構造の珍しい顕著な非調和性の現われ方からしてcBNに特有な、究明に値するスペクトルであり、特有の欠陥によると考える。こ

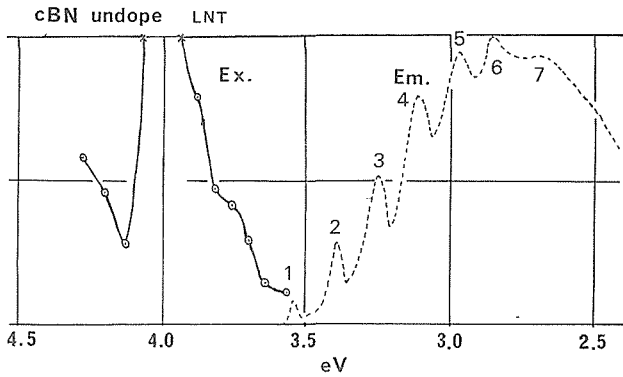


Fig. 13 The emission spectrum of the US-1 band in an undoped cBN single crystal at liquid nitrogen temperature is shown together with its excitation spectrum. The excitation is taken by monitoring peak 3 of the emission. Both the low and high energy side of the excitation are normalized at the points $\times$. The region between them has not been bridged yet. Photon energies of the peaks and their mutual separations (in []) in the emission spectrum are shown below. Peak separations are between the LO and TO phonon energies, 161.6 and 130.9 meV, respectively. 1: 3.533 eV -- [146meV] -- 2: 3.387 -- [141] -- 3: 3.246 -- [139] -- 4: 3.107 -- [133] -- 5: 2.974 -- [122] -- 6: 2.852 -- [111] -- 7: 2.741.

の発光帯の77KのスペクトルをFig. 13に点線で示す。このバンドの顕著な特徴は短波側に見られる構造である。図の説明にあるようにエネルギー間隔から見て基底電子状態に結合している振動によるものと考えられる。そのエネルギーはcBNのLOフォノンとTOフォノンの間にあることから、この振動は発光中心に局在しているギャップ・モードと考えられる。そして間隔、振動のエネルギーは長波に向け小さくなっている。これはその振動が顕著な非調和性を持っていることを意味している。固体の欠陥でこのように明瞭に非調和性が観測されている例を知らない。

このスペクトルの試料はundopeの黄色のものである。沢山のステップがある劈開面(110)を両面に持つ0.5mmほどのものである。この結晶は室温では振動構造を殆ど示さない。とにかく広い面にわたりよく光った。室温でも明瞭に構造を示す多くの結晶に比べむしろスペクトルがきれいであった。温度によるこうしたスペクトルの変化の結晶による違いは結晶毎の欠陥濃度、それがもたらす歪の効果によると考えられるが特に検討していない。スペクトルそのものはCLと同じである。

発光の逆過程と励起状態の解明のために励起スペク

トルの測定を行なった。測定は2.2節の装置系によった。但し、分光、検出は二重枠内の系であり、パルス出力はボックスカー積分器を通して読んだ。試料温度は77Kである。SH光を集光して試料に当て、生ずる発光のスペクトルを記録する。励起光のパワーを読んでおく。試料上、光が当たる場所が励起波長を変えた時に変わらないように注意を払った。励起波長毎に発光強度だけでなくスペクトルを記録したが、それは励起波長によりスペクトルが変化しないことを確認するためである。結果をFig. 13の実線で示す。長波側と短波側はそれぞれ色素DCMとR6Gによる結果である。中間を繋がないのは完全なスペクトルとならないが、とりあえず、夫々の短波端、長波端で規格化して表示してある。更に長波もゼロフォノン線の確認が必要である。また更に短波も出来ればバンド間励起までを観測したいところである。これらには別の色素をセットしなくてはならず現在継続中である。但しバンドギャップにわたる測定は単光子過程によっては出来ない。

スペクトルを吟味する。長波側に波状が認められる。これは振動構造かも知れないがより観測間隔を細かく取って吟味する必要がある。短波側4 eV当たりで急な減少が見られ、全体としてスペクトルの幅が発光に比べて狭い。これは注目点である。

発光強度の温度変化を測定した。試料を銅ブロックに貼り、ヒーターで加熱する。温度は試料近くの熱電対で検出した。励起は励起帯の長波側3.815 eVであった。結果をFig. 14に示す。意外に低温で消光を起こしている。励起状態は発光と競争する一つの熱活性化消光過程で消滅しているとする発光の温度依存は次式の様に表示する。 $\eta(T)$ は発光効率、Eは消光の活性化エネルギー、AとBは定数である。

$$\eta(T) = A / \{ 1 + B \cdot \exp(-E/kT) \}$$

この場合、消光過程が効かない低温領域で発光強度は温度変化を示さないはずである。Fig. 14に見るようにその領域の測定を現在終えていないのでその領域の強度をフィッティング・パラメータとしてデータを式に合わせたものがFig. 15である。活性化エネルギーは0.43 eVと求まる。

以上を解釈するのに考案したUS-1中心のエネルギー図がFig. 16である。励起スペクトルに見られる4 eV辺の高エネルギーに向けての効率減少は、伝導帯への励起が起こるためと考えた。伝導電子となるとこの発光中心へ戻る過程と沢山の欠陥へ捕獲消費される過程が競争するので急に効率が下がると考える。局在励起状態と局在基底状態のポテンシャルが交差していることによるとするのは強く非調和性を持ったこの場合

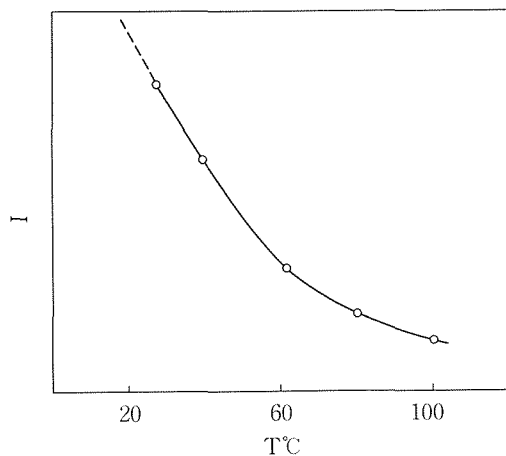


Fig. 14 Emission intensity change of the US-1 band with temperature. Excitation was 3.815 eV on the low energy side of the excitation spectrum.

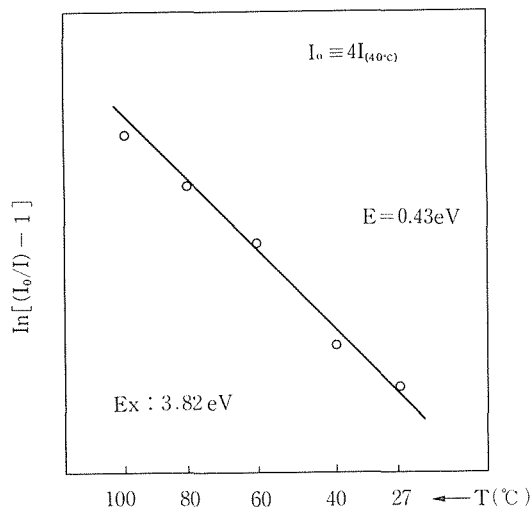


Fig. 15 Arrhenius plot of Fig. 14. The intensity in the low temperature region is chosen as a fitting parameter.

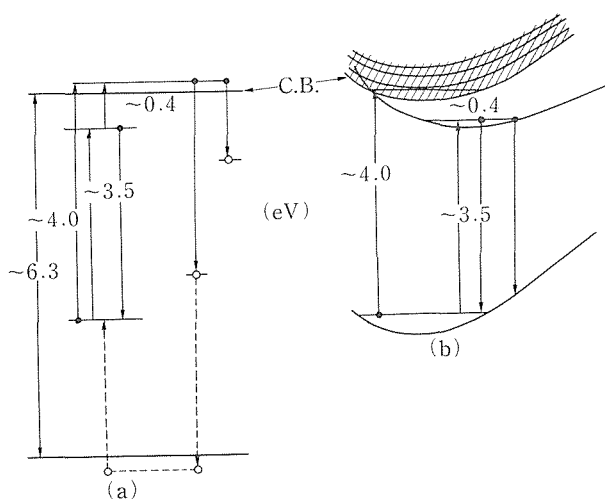


Fig. 16 Diagrams of the proposed electronic states and optical and electronic processes for the US-1 center. (b) Taking account of phonon participation.

には無理がある。励起、発光の境界の3.5 eVにゼロ振動線が位置しているとする、伝導帯からほぼ4 eV下にあるとした基底状態から上3.5 eVに局在的な励起状態を持つことになる。それは伝導帯からは0.5 eV下となり、温度消光の活性化エネルギーにほぼ対応している。励起状態から熱的に伝導帯に電子が逃げて、4 eV以上の光で生じた伝導帯電子と同様の運命をたどるのが温度消光の機構であるとして全体が矛盾なく説明出来る。細かい数字の食い違いは実験の粗さからして今は問題にしないでよいと考える。光伝導の測定が伝導帯への励起の検証に有効な筈である。しかし、現在成功していない。

この発光中心の構造について調べるために、励起と発光の偏光の相関を調べた。固有の励起帯の偏光で励起する。その偏光と発光の偏光の相関を励起光の偏光面の結晶軸に対する角度を変えて測定する。その相関の結晶軸に対する依存の仕方から発光中心の構造の対称性が推定出来る。US-1についての予備実験ではこの発光中心は結晶の点対称性と同じ、即ち格子点の欠陥と言うことであった。

この発光について珍しい現象を見出している。低温で光励起していると突然光らなくなる現象である。これは変質による劣化ではない。徐々に弱くなるのでもない。そして室温に戻すと全く元の状態になる。相転移が起こるような変化である。これは説明を見出していないが、多分これまでに説明した仮説で理解出来ると考えている。

以上がUS-1についての観測事実とそれによる物理的描像であるが、この欠陥の化学的起源は何であろうか。今まだ手掛かりを持たない。窒素欠損であろうか。しかしこれはロシアのグループが見出し研究している赤外に出るGC-1バンドの起源に擬せられている [85 T, 87 Z]。これも確定している訳ではないので候補としておいてよい。因みに本格的に研究していないが、我々の結晶ではこの赤外バンドは見出されていない。当初、育成容器からのMoを疑ったが、それを用いていないGEのボラゾンでも出現するのでこれは否定出来る。酸素はかなりに疑わしい。後の分析結果で示すようにかなりに含まれている。最近無酸素に近いと考えられる結晶も出来始めているので間もなくこの点が解明されるだろう。

前2節と本節で説明したようにUS-1発光中心はcBNにとって重要な欠陥である。欠陥の物理としても幾つかの興味深い問題を持つ対象と考える。非調和振動の機構、荷電変化モデルが正しいとして、それに伴う構造変化等々である。こうした物理はSiの欠陥につ

いて深く調べられているが、特に化合物の場合未だそう沢山例がないようである。材料作製の技術と学問にとってもその生成、制御に関して興味深い対象でもある。そして現在の結晶では応用上も重要な欠陥である。従って実験事実を確かめ、仮説の吟味を進めるべきものと考えられ、実際実行中である。ESR等でも調べられ、理論的な計算も実行されることが強く望まれる。

以上の研究を実行するについて、筑波大学、舛本泰章教授から実験上の有益な助言を得た。更に同教授の学生、和村哲郎、河村智弘、片柳智志君の助力を得た。ここに深く謝意を表すものである。

なお当然NCL, PCLについても光励起による同様な研究をすべき処である。それにより前項の仮説の検証も出来るはずである。現在出来ていない。それはUS-1すらままならぬ、専ら単純な人力的な理由によるものであるが、CL観察からすると、これらの発光帯を生ずる結晶あるいは場所が限定されていること、光は電子ビーム程には絞れないことのためにスペクトルを示す場所の指定がかなり困難と思われることから困難が見込まれる。他方励起波長による選択が有効ではあろうからそれに期待したい。

2.5 注入発光の機構

cBNの注入発光について幾つかの不思議な事柄を指摘出来る。それはFig. 2, あるいは同じものを書き換えたFig. 5(d)である。この二つのバンドはCL, PLでは全く見出されていない。ジャンクション領域のCLでも観測されない。とにかく現在のcBNの最短波の発光である。逆にILではUS-1, NCL, PCLのいずれも見出されていない。前記の様によくドーピングした結晶はCL, PLの効率が低い。しかし同じp, n結晶のILは意外なほどまとまらな強さである。そもそも最初のLED動作の観測自体、結晶の色と外見からして、予期しなかったものであった。次章のホール効果測定の結果によると電子、正孔のホール移動度は約 $10\text{cm}^2/\text{V}$ 以下である。またレーザー励起による発光減衰測定の試みで、それはレーザーのパルス幅以下と推定された。小数キャリアの寿命もこの程度とするとその拡散長は $0.5\mu\text{m}$ 以下と推定される。これらを考慮するとILはpn接合の空乏層内の特別な現象であるとの仮説に到る。そこでの特別な電子、正孔の再結合過程とあるいはそれに加え無輻射過程を抑制する機構が働いているのではないか。

この考えを幾つかの学会で発表した、ありえないことと言うのが反応である。空乏層では電子、正孔は結合どころか分離する、高電界下での拡散は速く、再

結合へのキャリア分配は極めて低いだろう、と言うのが反論であった。しかしこの機構はこの種デバイスの初期に、その物理がよく議論された。今の進歩した材料系では問題にする必要のない機構ではある。しかし現在のcBNは違う。まともに検討すべき仮説と考える。この仮説を検証する実験を試みているが今のところ成功していない。

2.6 バンドギャップ近傍の発光

II-VI族, III-V族あるいはSiCやダイヤモンドのスペクトルから類推するとcBNにおいてEgに近いエネルギー領域に励起子あるいはドナーやアクセプターに起因する一群の発光が出現してよい。2 Kあるいは77 Kに於ていくつかの結晶、特にUS-1がきれいに観測されるものについてその領域について、観測系の感度を上げてCL, PLを調べたが現在まで今まで説明した発光帯より短波には何も見出されていない。現在のところILのAが最短波の発光である。CLではPCLが最短波のバンドである。結晶の完全度が十分に高くないためと考えられる。最近になって無色の結晶が出来ようになったので当面はそれに、更により進んだ高完全化が進むだろう結晶に期待したい。

2.7 まとめと結論

cBNについて未知の領域であったバンドギャップに近い200~400nm台にかけて、前駆となったLED動作での観測を含め5種の発光帯を見出した。特徴的な振動構造の付いたスペクトルを持つ発光帯を中心にカソード、フォト、ルミネッセンスの手法でそれらの機構を研究し、幾つかの仮説に到達した。それは期せずして5つの発光が発光中心のイオンのような構造を同じくするものであった。これらの発光は急には大幅な改質が望めないだろう結晶の素子化あるいは改質の指標として重要な発光帯と考えられる。仮説の検証を含む研究展開が望まれる。

なお将来、結晶制御が進むと、ここの主題の発光の出現が制御出来るようになり、2.6節のものが出来るようになるだろう。そして実用はもっぱらそれが重要になることが考えられる。他の材料や技術では困難な発光だろうからである。ILにおいても、2.5で推定した機構でない通常のもので主役となろう。

計画しながら殆ど進めることが出来ていない真性光学物性研究については結晶の改質なしには実験的解明の進歩には限界が見込まれるものとにかく試行することが望ましい。幸い無色結晶も得られる状況となり、近々何らかの進展が期待出来る。

3. 電 気 的 物 性

3.1 はじめに

光素子としてにせよ、電子回路素子としてにせよ半導体素子として用いる以上良好なオーム性接触をする電極なしには実用素子として使用することは出来ない。同じ材質の研究開発段階でも電流の出し入れのある計測を定量的にしようとすればやはりオーム接触電極が不可欠である。かように課題の重要要素と認識してこの問題に端緒を開こうと企図した。cBNの電気伝導特性についても基本的なことが殆ど調べられていない。これについても一歩を進めておこうと考えた。

本章の研究は東京農工大学、電子情報工学科、須田良幸助教授との協同で行なったものである。同助教授、卒業研究生、阿川智君の協同に深く感謝する。

3.2 電極の形成

3.2.1 考察、方針、装置

まず文献を見ても指針になるようなものはなく、経験がないので勘の働かせ様もない。次のような考えで進めた。将来高温半導体として使われる時にも使える金属がよいだろう、高融点金属は化学的にも安定であろう、例外が多いと言われるが（実際そうではあったが）とにかく仕事関数関係を一つの指針としよう、化学的にcBNになじまなくてはならないだろう、そして現実問題として特に設備投資しなくて出来る方法で出来るものを手法としよう。

表面状態の影響がない理想的な金属半導体接合では両者の仕事関数の比較でオーム性電極形成の成否を予測出来る。cBNの仕事関数は知られていない。Harrisonの教科書に従って計算する。計算から価電子帯頂の真空準位からの深さとして16.16eVが与えられている。実際は経験的にその値から-3.8eVが実験値になると言う。それが12.36eV。Eg=6.3eVとすると、cBNの電子親和力 χ =6.06eV。ドナーの深さを0.20eVとするとn型cBNの仕事関数は ϕ_n =6.16eV、アクセプターの深さを0.24eVとするとp型の仕事関数 ϕ_p =12.24eVと求まる。理想的な接合の場合、オーム性接合の条件は金属の仕事関数 ϕ_m として

n型については $\phi_m < \phi_n$ 、p型については $\phi_m > \phi_p$ となり、ほとんどの金属がn型についてはこの条件を満たし、p型については条件を満たす金属はないことになる。とにかくhBNとではあるが、反応するとされ

Table 1 Characteristics of metals and results of trials.

	melting point (°C)	work function (eV)	results
Ti	1820	3.63	non-metallic
Mo	2625	4.14	n
Ta	2996	4.20	not stick
Zr	1750	4.33	non-metallic
Cr	1890	4.41	non-metallic
W	3410	4.46	not stick
Pt	1773	5.48	p

ている高融点金属について試してみることにした。Table 1にそれら金属の融点、仕事関数そして試行の結果を一覧した。

高融点金属を蒸着する一番簡単な方法は二極直流スパッタリングと考え、不要となっていた真空蒸着装置を改造して用いた。装置の概略をFig. 17に示す。Fig. 18は電極近傍の構造である。アルミによる外周は不要な放電の防止とスパッタの防止のためである。ターゲットは径25mmと10mmのものをを用いた。

3.2.2 実験と結果

結晶は蒸着の前に希塩酸で30分ほど煮沸した。その試料を陽極上に絶縁ワニスで蒸着部分を除いてマスクしながら付着した。典型的なスパッタリングの条件は、アルゴンのガス圧 10^{-2} torr、電極間距離10mm前後、電圧4KV前後、電流1mA前後、時間数分であった。蒸着後アニールをアルゴンガス中で500°C、1時間行なった。オーム性は単純に二つの電極間のV-I特性の直線性で判定した。Fig. 19は夫々n型にMo、p型にPtの例である。アニール後直線性が得られている。いずれも抵抗が高いが、結晶の部分と分離が出来ていない。Fig. 20はオーム性が得られなかった金属についてのV-I特性である。

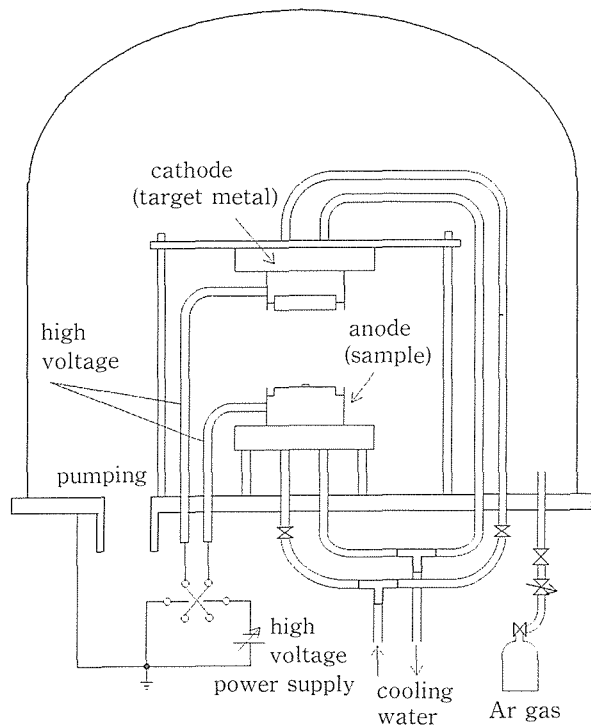


Fig. 17 Sputtering apparatus for electrode formation.

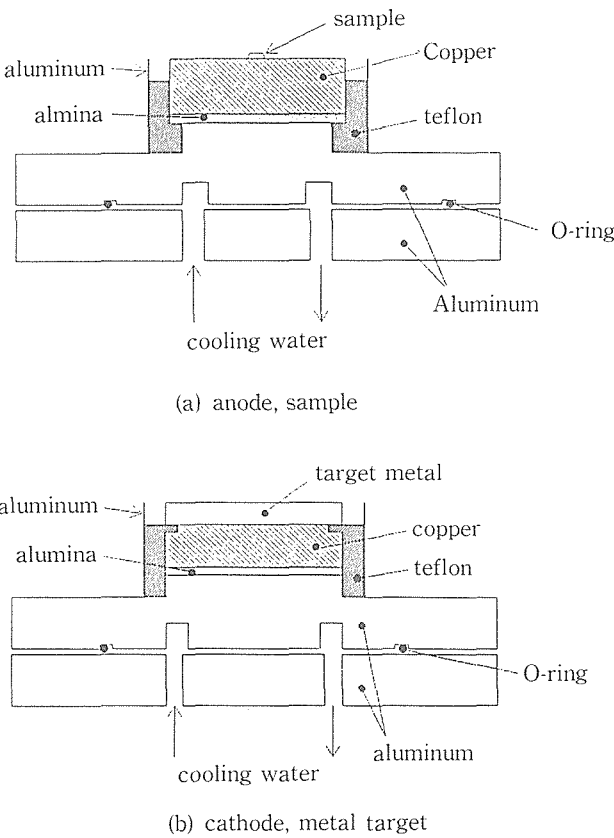


Fig. 18 A detailed schematic of the sputtering electrodes shown in Fig. 17.

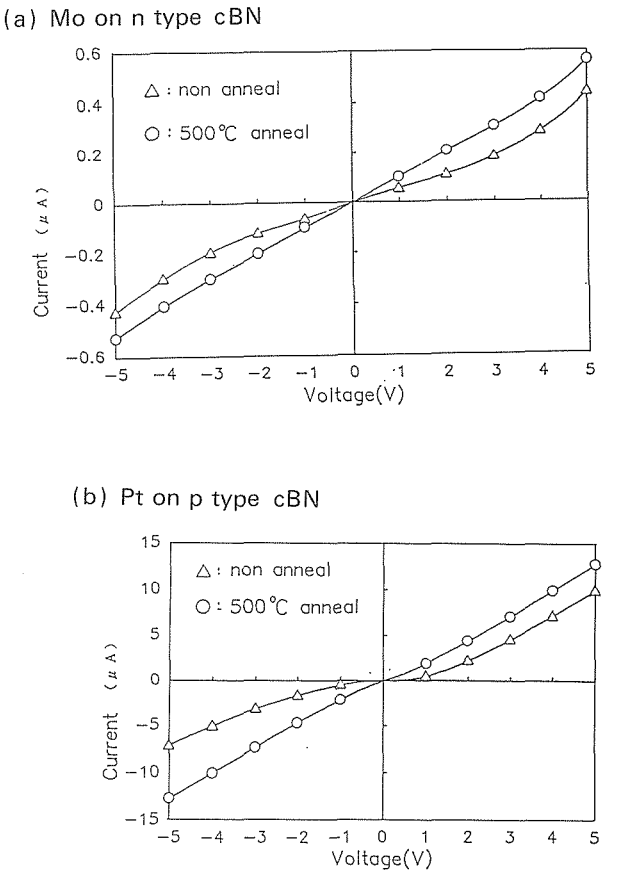


Fig. 19 V-I characteristics of cBN for successfully formed electrodes.

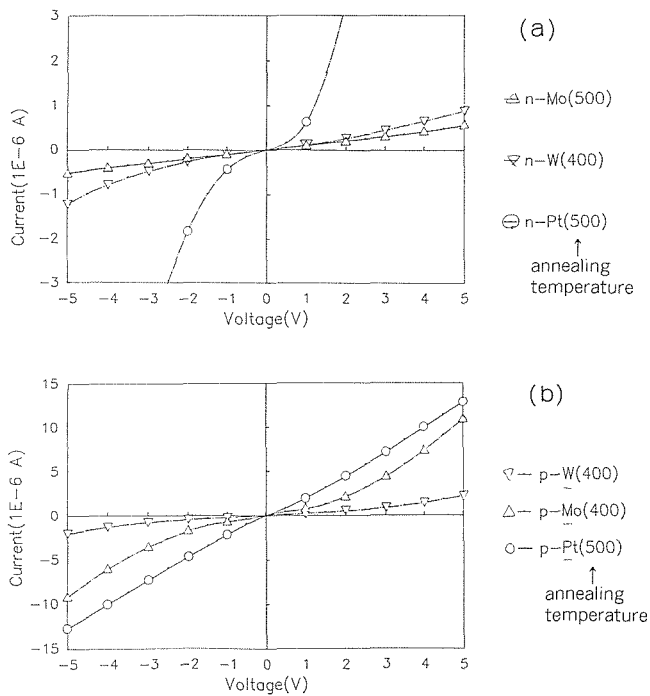


Fig. 20 V-I characteristics of cBN for unsuccessfully formed electrodes with successfully formed cases.

3.2.3 今後の課題

なぜ難しい高融点金属を選んだのか、金やAlの加熱蒸着をしてみるべきではないか、との批判を受けた。これは未だにしていない。結果からすればn, p共に単純な接合ではなく、界面状態の寄与とか何らかの機構があるはずである。それは何であろうか。もっとよい電極形成法があるに違いない。イオンインプランテーションの併用等も試行に値するだろう。

3.3 ホール効果、伝導度とその温度変化

メスバウアー効果測定用の電磁石を流用し、クライオスタットを作製した。標準的な測定法によった。結晶の不均一、大きさ、形態の問題からも測定は困難であったが、なんと言っても、ホール起電力の大きさが小さかった。

4点法により伝導度を測定、その温度変化を測定した。

p, n夫々一つの結晶についての結果をTable 2とFig. 21に示す。伝導度の温度変化から求めたドナーとアクセプターの深さを見るとアクセプターについては以前の三島の結果[87Mb]と同じであるが、ドナーについては浅い。伝導度そのものは今回の例ではp, nほぼ同じである。以前の結果でBeの方が溶解度が高いが、Siは両性故に自的に補償し、系統的にn型は抵抗が高いとの傾向を認めていたが、上記の試料の問題もありここらはなんとも言えない処である。それより、4. 2. 5に記すように、結晶の化学分析の結果はn, p伝導の機構そのものに問題があることになった。解決すべき半導体化の基本的な問題である。

ドナーとアクセプターの深さからすると、室温でのイオン化率は 10^{-4} ほどである。これと表のキャリアー濃度とからドナーとアクセプターの濃度は 10^{19}cm^{-3} ほどと見積られる。

3.4 まとめと結論

p, n型夫々のcBNについてとにかくオーム性接触を示す電極形成法、しかも簡便な方法を見出した。問題点についてはすでに論じた。

現状の結晶で伝導特性について意味ある測定をするのは殆ど不可能であることを認識した。一番の問題点

Table 2 Examples of conduction characteristics of n- and p- type cBN single crystals.

	p	n
conductivity $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	3.96×10^{-3}	4.04×10^{-3}
Hall mobility $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$29 >$	$15 >$
carrier concentration cm^{-3}	8.63×10^{14}	1.68×10^{15}

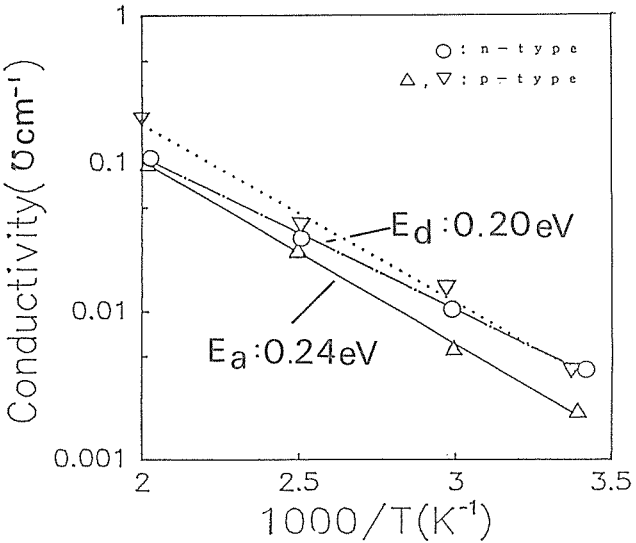


Fig. 21 Temperature dependence of conductivities of n- and p- type single crystals of cBN measured with ohmic electrodes.

は結晶組成の均一性の微小な領域での大きな変動である。大きさも少なくとも1 mmほどの単結晶が要る。発光測定とここらが根本的に違う処であり、発光では見たようにこうした事態にかかわらずそれなりの測定が可能であるが、伝導測定では電極に大きさがあり、結晶試料は電極の大きさを無視出来るほどの大きさが均一の組成でないと物理をあるいは材質の特性を考察するデータとなる測定が出来ないと言ってよいだろう。結晶に対する質とサイズの要請は光学的測定等であっても、特に真性を測定するについては同じであろう。

しかし材料改質の指標としてホール効果を用いるのも一つの方法である。それには当然低易動度測定用のシステムに拠らなくてはならない。

4. 材料作製

4.1 はじめに

cBNでいかにも今日的な話題になり易い事柄が立て続けに出てしまったが、実験的に解明されている固体物性論的性質は僅少である。その話題が実際の技術になるのも、その基礎となる性質解明が進むのも良質結晶あるいはその性質修飾の実現に懸かっている。本研究計画の眼目としてなんとか結晶改質、制御のきっかけをつかみ、出来るなら実際にそれを示すことを考えた。多過ぎたきらいがあるが、その項目は冒頭に示した通りである。

4.2 高圧高温法による単結晶育成

4.2.1 現状と問題点

cBN結晶育成技術[87Ma]は未熟であり、また超高压下での光・電子単結晶素子の作製技術もこの特別研究の先駆をなす筆者等の研究[87Mb, 88M]以来のものであり、蓄積がない。超高压合成の難しさからcBN結晶育成、また素子作製の生産性は低く、半導体として見た場合品質は悪い。

即ち、自然核発生結晶の出現による結晶同士の重なり、双晶、触媒の取り込み、割れ等がcBN育成結晶に通常見られる。また、半導体作製時にドーパ量、結晶均一性、純度の制御ができていない。種結晶への成長でも、接合部形状制御ができず、現在の超高压技術では複雑な構造を持つcBN素子は作製できない。これ等の理由として、超高压下作製時の温度、圧力、温度差の精密制御の難しさ、cBNが2元系であること、cBN良質結晶合成の最適温度領域が狭いこと、種結晶の置き方など種結晶処理・利用技術の不足、cBN結晶のへき開（110面）のし易さ等が推測される。

このためにcBNの基礎的な電子的性質が不明であり、広範囲な応用につながらないといった問題がある。良質結晶の生産性の問題は合成技術の問題であり原理的には解決できるはずであるが、高压下で育成したcBN結晶が光・電子素子の実用材料として使えるかどうかは今後の超高压技術の進展による。一方で、ダイヤモンド膜と同様にcBN低压成膜技術の開発[90M, 90小]が行われているが、高機能性を発揮する程の結晶性cBN膜はまだ得られていない。

ここでは今までの超高压法によるcBNの育成技術（温度差法）を総括するとともに、上記の隘路を開く

べく行われた特別研究で成された超高压高温発生装置の改良とそれを用いたcBN単結晶の育成について述べる。

温度作法

cBN結晶育成の温度差法とは、超高压高温発生装置（ $\sim 50\text{kbar}$, $\sim 1700^\circ\text{C}$ ）に挿入した結晶育成容器の中で、その高温部でBN原料を触媒に溶かし低温部にcBN単結晶を析出して育成する方法[87Ma]である。（Fig. 22）このときの温度差と育成温度が結晶の良否に影響する。

容器

容器の材料としてモリブデンを用いた。茶筒状にいれ子にして閉じ板をあてることで触媒とBNを密封する。育成後のモリブデン容器断面の観察では外壁、内壁ともに表面から侵された後があり、触媒中には浮遊したモリブデン片がみられた。

触媒

触媒（溶媒、フラックス）として LiCaBN_2 、及び、 Li_3BN_2 を用いた。回収後の触媒の細かな見かけ上の違いは良質結晶の育成条件を見いだす一つの手がかりになった。

LiCaBN_2 触媒は育成温度が低ければ回収後の破断

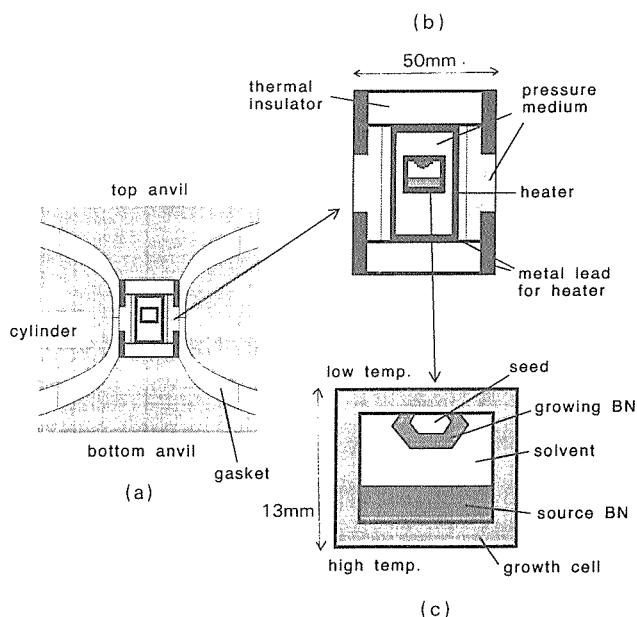


Fig. 22 (a)Belt-type high pressure and high temperature apparatus. (b)Construction of growth system. (c)Growth capsule.

面の見かけは容器低温部で透明状であり（一見ガラスのようだがX線では結晶），この中ではcBNはほとんど出来ない。むしろこの透明状触媒中に置かれたcBN結晶はゆっくり溶けている。（LiCaBN₂触媒とBNの間の包晶関係を多分示している。）

触媒の温度が高いと触媒の見かけは白く不透明で、比較的良質で茶色の多面体cBN結晶が育成する。この温度域で温度が低いと自然核発生が多く結晶は小さくなる。温度が高いと結晶数は少なくなり結晶は大きくなるが触媒の取り込みや割れが入り易い。条件がよいと種の上に一個の単結晶を大きく育成する事が可能であるがその育成条件の再現性はよくない。更に高温では触媒の色は灰色で結晶は膜状に速く大きく成長するが結晶は中空もしくは散晶で小さく砕けてしまう。更に高温で、或いは圧力が低くhBNとの相境界に近づくと、触媒は濃い灰色になり、平面的に割れる。更に高温では白くて透明で柔らかくてはがれ易い層状のhBNができる。Li₃BN₂触媒ではLiCaBN₂触媒とは異なり、低温で透明状にならず結晶の成長が遅くなるようである。

圧力発生

従来はFB25超高压装置〔無報25〕を用いてcBNの結晶育成を行っていたが、この場合の育成空間は約0.04 cm³と小さく、合成時間もほぼ1日で終了する。一回の合成実験で得られるcBN総量は7 mm³程度と少ない。これが大きな良質cBN結晶育成を困難にする要因の一つであった。

cBN結晶育成環境の均質化を図り、cBNの収量を増すために大容量のFB75高压装置〔無報44〕を使えば育成空間は約1 cm³になりcBN総量は約150 mm³に増える。合成時間は約3日となるが、総合的にみてcBNの収量は約10倍に増加し、大きな結晶を得易いはずである。実際、この装置でLiCaBN₂触媒を使って最大長約2 mm大のcBNのpn接合を作製し、その紫外線発光ダイオード動作を確認した〔90Hb〕。

しかしながら、FB75装置はシリンダーの材質に鋼を用いており、加圧に伴う塑性変形や割れが生じて、5 GPaの圧力を安定して繰り返して発生することが困難であった。これはcBN結晶を効率的に大きく育成する上で重大な支障であった。そこで、シリンダー材にタングステン・カーバイド（超硬合金）を使いアンピルの形状を高圧に耐えて破壊しにくい形状に修正したFB60Hの高压装置をこの特別研究で導入した。これに伴い、圧力を封入するためのガスケットの形状の変更と最適化を行った。このFB60Hを3万トンプレスに組み込んでcBNの育成を試みた。この改良の結果、FB75

の時の結晶育成空間の大きさ（約1 cm³）を維持したまま、cBNの結晶育成に必要な高压高温をFB60Hで比較的安定に発生できるようになった。更に3万トンプレス油圧制御の改良を行った。即ち、高压保持中の油圧制御の精密化を行い、減圧時の油圧の制御を容易にした。

温度発生

容器内の温度・温度差の測定は出来ていない。育成容器中の温度が約1700°Cでも黒鉛ヒーター近傍高温部は2000°Cを越えていると思われる。圧力媒体の流動やヒーターの劣化などで高温を長時間保持するのは大変であるが、ヒーター周辺の高温部にhBN圧力媒体を使用することで約100時間の安定した高温発生が出来た。温度と圧力のセンサー

良質な結晶性を達成する圧力温度域は狭いらしく大型結晶の生産性は低い。圧力と温度の制御技術を向上させ生産性を増すことは時間と開発費と労力のかかるFB75やFB60Hのような大容量高压装置では特に大切である。原理的には良質大型結晶の育成条件を試行錯誤で求めた後に、全く同じ実験条件で育成すれば常に良質結晶を再現よく得られるはずである。このために我々は温度と圧力の制御に必要な簡便な温度センサと圧力センサの開発を進めている〔無報63〕。

黒鉛ヒーターの中央を輪切りにしてその断面の一部にNaClを薄く塗布し、約5万気圧に加圧後十分に投入電力を制御して一定速度で昇温した。同時にヒーター抵抗の精密測定を行いNaClの融解点をヒーター抵抗変化から知ることが出来る。

圧力センサについては圧力検定物質（ビスマス、タリウム）を圧力室の端に置きその電気抵抗変化をシリンダーとアンピルを電極にして測定して圧力をモニターした。

こうして圧力発生・温度発生の再現性を各実験毎にほぼチェック出来るようになった。

4.2.2 結晶育成

成長機構

過飽和度が結晶の成長に影響し結晶の形を決めるという通常の結晶成長機構の考え方が高压下でも適用できるようだ〔87Ma〕。つまり、容器内のBN原料と育成結晶の間の温度差は育成結晶周辺のBNの過飽和度を決め、結晶成長、更に結晶の良否に影響する。この温度差を変える方法はヒーター内の容器の位置、容器の形状などを変えて行なった。

結晶と触媒の密度の効果

中央にBN原料を、その上下に対称にLiCaBN₂触媒

を配置して低温部でcBNの育成を行ない、上側に育成させる方が大きな結晶を作り易いことが分かっている [87Ma]。これはおそらくcBNと触媒の密度の違いによると思える。LiCaBN₂及びLi₃BN₂を使った今回の育成では常に育成容器の下側を高温、上側を低温にして、容器上側にcBN結晶を育成した。通常は容器の上の壁に張り付いてcBNが出来るが、時には種結晶や育成結晶が溶液中を落下することがある。

種結晶の方位

温度を選べば形の整った透明結晶が自然核発生で得られる。種結晶上への育成の時、cBNの極性構造を反映して種の置き方の方位により成長の仕方が違う [87Ma]。極性構造から(111) ボロン面よりも($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 窒素面(4.3参照)に成長させる方が大きくまとまった結晶になり易い傾向がみられた。

育成時間と結晶の大きさ

FB25装置では大きい物で最大長約3ミリメートルが限度である。FB75装置では最大長約5ミリメートルの結晶(おそらく単結晶)も得られているが、通常は割れて1-2ミリメートルになった単結晶が得られる。育成条件が良いと約3mm大の見かけ上良質な結晶が数十時間で育成できる。現在のところ、最大長3mmの物がX線法で確認された当ステーション最大の単結晶である。

4.2.3 高純度化の試み

高純度のLiCaBN₂触媒(4.4参照)を用いてFB60H高圧装置で高純度cBN単結晶の育成を試みた。まだこの触媒と高圧装置の組み合わせで結晶育成に最適な圧力と温度の条件を達成していないため、合成したcBN結晶の大きさは約1mm程度と小さい。高純度触媒を用いた効果は明白で、従来の触媒ではcBN結晶の色は黄色~茶色であったものが高純度触媒では全体に色が薄くなり、ほぼ無色のcBN結晶も育成出来た。

4.2.4 半導体結晶育成

温度差法で触媒に不純物を少量(数パーセント程度)添加してcBN結晶へのドーピングを試みた。平衡系ではcBN結晶中への固溶度に応じて一様にドーピングできるはずである。しかし高融点のcBNでは不純物の取り込みは結晶が成長するときに起こり、外部から結晶中への拡散や結晶表面近傍以外のアニーリングは起こりにくいと思える。実際、BeやSiは結晶成長時によくドーブされ、また圧力温度の変動のためか結晶中不均一に色がついた。こうしてcBN半導体結晶(2~3mm大)が出来る [87Mb]。

P型結晶

BeドーブcBNはP型半導体伝導性があり通常不均一に青みを帯びP型ダイヤモンドに似ている。触媒へのベリリウム添加量が多すぎると触媒の見かけが変わりcBNは育成できない。

n型結晶

シリコンドーブcBNは不均一なオレンジ色から赤茶色をして抵抗は高いがn型半導体電導性がある。EDX(エネルギー分散X線分光法)では色の濃い方がシリコンが少ないことを暗示している。名目上無添加の高抵抗cBN結晶にもEDXでは少量のシリコン不純物が見られた。

その他ドーピングの試み

C, Al, P, Sのドーブを試みた。育成されたcBNの色に違いがあるが、特別な解析はしていない。BN-AlN, BN-BPの混晶育成も試みたが成功していない。

cBNのpn接合

接合の境界が明瞭なcBNpn接合はLiCaBN₂触媒で得られている [87Mb]。即ち、無ドーブ(或いはベリリウムドーブ)で上述の温度差法により圧力温度を変えて自然核発生で比較的良質のcBN結晶を育成できる条件を見いだした後、ベリリウムを触媒に添加して自然核発生でP型cBN結晶を作る。こうしてできた多くのP型結晶の中から色の分布の少ない抵抗の低い2~3個の結晶(0.5~2mm大)を選び種結晶として別の容器の低温部に置き、シリコンを触媒に添加してP型種基盤にn型結晶をエピタキシャルに育成することを試みた。育成条件が合えばpn結晶が自然核発生によるn型結晶の育成とともに得られ、これを繰り返してpn結晶をいくつか作りこの中から良いpn結晶(<~1mm)を選んで試料とする事が出来る。

今回導入されたFB60H高圧発生装置を使って、比較的低温で結晶育成が可能なLi₃BN₂触媒でcBNのpn接合の作製を繰り返し試みた。しかし、今のところ境界が不明瞭な物しか出来ていない。現在、触媒をLiCaBN₂触媒に戻してcBNのpn接合の作製を始めている。

4.2.5 まとめと今後の課題

cBN半導体結晶の均質化と大型化を図るために、大容量超高压装置を用いた結晶育成を試みた。FB75超高压装置により育成を試み、最大長が2mmのcBNのpn接合を作製したが、この装置では5GPaの圧力を安定して繰り返し発生させることが困難であったので、この特別研究でFB60Hの高圧装置を導入した。圧力を保

持するガスケットの最適化を行い、またプレス油圧制御の改良を行なった。その結果、安定な圧力発生が行えるようになった。

この装置を使い、 Li_3BN_2 触媒でcBN半導体の合成とpn接合の作製を試みた。半導体不純物を結晶中に均一に入れることは依然として困難であった。またpn接合部は不明瞭となり、ダイオードは得られなかった。pn接合の作製によい触媒の選択をしなければならないと考えている。

現在、FB60Hを用い、高純度 LiCaBN_2 触媒を使ってのcBN結晶の育成とpn接合の作製を続けている。

4.2.6 結晶の化学分析

Li_3BN_2 で育成した結晶について、組成の分析を行なった。当所分析室、矢島 祥行技官による。ここに感謝する。結果をTable 3に示す。これからこの研究課題に関連して指摘出来る事柄は以下の通りである。

まず結晶はかなりの酸素を含む事に注目したい。これは発光中心US-1の起源を問題にする場合気に留めておくべき事柄である。触媒のLiが少ないのが意外である。nドーブに関して、Si濃度に、特にドーブしなかつたものとの間で有意な差がないことである。n型のa、bでは特に試料の伝導性をチェックしなかった。しかしcとdについてはテスターで当たりcは伝導的、dは絶縁的に選別したものである。c、dのSi濃度に差

はなくまた他の試料のものと特に差はない。但し、cでは他のどれよりもLi濃度が高い。これは何を意味するのだろうか。n型伝導の生成の機構について問題を投げ掛ける事実である。P型についても問題が出て来た。第一にどれもMoがかなりの濃度で検出されるのである。cは初に行なったaとbの結果を確認するために顕微鏡によりMoの取り込みがないことを確認し、テスターで一粒づつ伝導度の高いものを選んだものについての結果である。この結果はBeが容器のMoの溶解を媒介していることを示唆している。問題はP型伝導の成因である。n同様今後の検討を要する。もう一点ははっきりしたことがある。PのaはP特有と考えている青黒い部分であり伝導性がある。bは青黒い部分にしばしば隣接して産出する白っぽい部分で絶縁的である。Beが多量に、しかし他の電子を持った欠陥に見合う量入ってそれらの補償をしている結果かと考えていたが、この結果ではBeそのものが入っていないのである。ただしMoは少ないが検出されている。ドーパントの溶解のこのような急な変動の原因は興味あるところである。この現象はcBN結晶の均一性向上の問題について検討する格好の対象と考える。

4.2.7 謝 辞

cBNの安定した合成に不可欠なFB60H超高压装置の改良とガスケットの最適化は山岡信夫総合研究官を

Table 3. Chemical analyses of various cBN single crystals. Methods are: for O, by an apparatus of LECO-TC-136; for C, by an apparatus of LECO-WR-12; for metals, ICP emission spectroscopy after successive resolution of crystals: first, into molten sodium hydroxide and then, into nitric acid.

	undope		n-type				p-type		
	a	b	a	b	c conductive	d non- conductive	a	b	c confirmed conductive
O	0.1	0.09							
C	N.D	N.D							
Al	N.D	N.D	N.D	0.002	N.D	N.D	0.01	0.004	0.001
Be	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0005	0.001	0.009	N.D	0.04
Ca	0.04	0.01	0.05	0.008	ND	N.D	0.007	0.02	0.02
Cr	N.D	0.002	0.002	0.001	0.0003	N.D	N.D	N.D	0.0002
Cu	0.005	0.002	0.001	0.001	N.D	N.D	N.D	0.002	N.D
Fe	0.006	0.001	0.001	0.006	0.0005	0.001	0.003	0.01	0.001
Li	0.007	0.002	0.003	0.003	0.02	0.0003	0.002	0.003	0.005
Mg	0.006	0.003	0.006	0.006	0.0003	N.D	0.003	0.01	0.0009
Mo	N.D	0.002	N.D	0.004	0.002	0.001	2.0	0.04	0.06
Si	0.04	N.D	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	0.06	0.01>

中心に谷口尚，大沢俊一に筆者が加わって超高压カステーションで行われた。また3万トンプレス油圧制御の改良は谷口尚主任研究官を中心にして行われた。ここに謝意を表する。

4.3 形態と極性とエッチング模様

4.3.1 はじめに

閃亜鉛鉱型結晶構造を持ったIII-V化合物のcBNは，同じ構造を持つ他の化合物と同様に結晶学的極性を持つ。即ち，cBN結晶の(111)面にはボロン原子の出た面と窒素原子の出た面がある。(Fig. 23) $\langle 111 \rangle$ 軸に沿うこのような原子配列の非対称性(極性)は一般に，結晶形態，表面模様，エッチング，転位，歪，摩耗性，表面化学反応，不純物濃度等に影響する[75 G]。超高压下のcBNの結晶育成にもこの極性が影響するので[87Ma]，cBN良質結晶の育成においてこの極性を十分に理解しておくことは大切である。

我々は既にcBN結晶の極性を以下に述べる方法で求めている。この結果をもとに今回の特別研究で更に，cBN結晶(超高压下の触媒法で育成した物)の結晶形態・表面模様を観察し，またエッチングを行って，極性との関係を調べた。こうして極性一形態・表面模様一エッチング模様の関係を初めて明らかにした。

4.3.2 極性の決定

既に行われていたcBN極性決定[90K]の概略を述べる。通常，結晶の極性は構成原子によるX線の異常散乱を利用して決定される。しかしcBN結晶の場合は，ボロン原子と窒素原子が軽元素であるために異常散乱の効果が弱く通常のX線法ではcBNの極性の決定が難しい。そこで，理化学研究所のグループと共同でラザフォード後方散乱(RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy)を利用したcBNの極性の決定を試みた。このRBS極性決定法を軽元素化合物(cBN)に応用するのは初めてであったが，cBN極性の決定が可能であることがわかった[90K]。

このラザフォード後方散乱法では1.5MeV程度に加速したヘリウムイオンをcBN単結晶に照射して，結晶から跳ね返ったイオンのエネルギーと数を調べる。ボロン原子と窒素原子の質量の違いによりヘリウムイオンの跳ね返り方が違う。cBN結晶へのヘリウムイオンの照射方向を巧みに変え，主としてボロン原子或いは主として窒素原子にイオンを当てながら，その跳ね返りの違いを調べて結晶の絶対極性を知ることが出来る。(Fig. 24)

温度差触媒法で高压合成したcBN単結晶2個につ

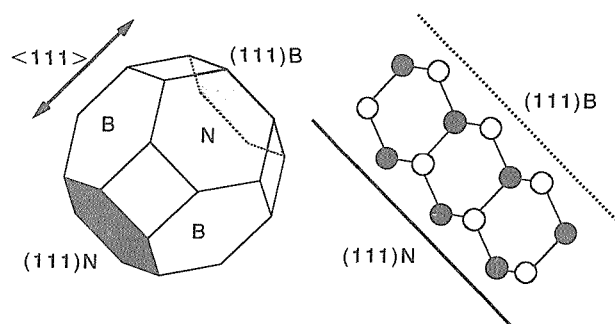


Fig. 23 Crystallographic polarity of cBN.

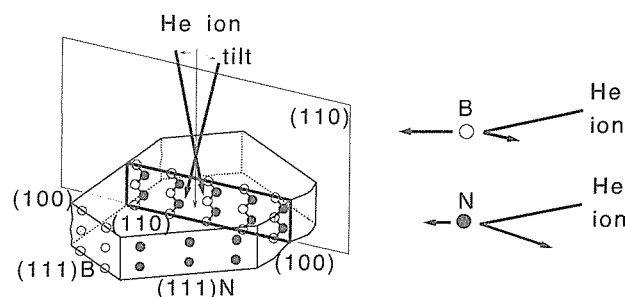


Fig. 24 Principle of determining the polarity of cBN by Rutherford backscattering.

いて6-7回の実験を注意深く繰り返し，cBNの極性について全てつじつまの合う実験結果を得た。こうして，cBN結晶の極性(即ち(111)面がB面かN面かということ)がラザフォード後方散乱実験から明らかになった。

4.3.3 結晶形態と表面模様

既に報告されているように，触媒を使って高压合成したcBN単結晶はその結晶学的極性のために特徴のある形態と育成表面模様を示す[88F, 68F, 70F, 94 K]。我々もその形態と育成表面の特徴を観察し，従来の結果と比較した。試料結晶は温度差法(触媒は Li_3BN_2 または LiCaBN_2)で合成した結晶(約1mm大)と市販のGE: type-I結晶(約0.4mm大)の計数十個である。

次に，この観察結果をラザフォード後方散乱法で絶対極性のわかっている結晶の観察結果と比較する事で，極性と結晶形態・表面模様の関係を求めた。これらの比較は(100)面に特徴的に現れる筋模様(Fig. 25)の方向を調べることで容易に行えた。結晶の観察は実体顕微鏡と位相差顕微鏡を用いて行った。

極性と結晶形態・表面模様の関係の結果であるが，(100)面には $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った筋模様が特徴的によく見られる。(Fig. 25)この $\langle 110 \rangle$ の方向は常に隣接する $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面とのエッジに平行であることがわ

かった。

($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 窒素面は平坦で比較的スムーズで成長層 (growth layer) が見られる。(Fig. 26) また、この面には成長丘 (growth hollick) もよく観察され、この成長丘は微斜面を形成する。この微斜面は、成長層が密につまっているためか、乱雑な様相を示す。LiCaBN₂触媒を使って育成した結晶の($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)窒素面にはこのような表面模様の下地の上に触媒でエッチングされた模様が見られる。(Fig. 27)

一方(111)ボロン面は成長丘は見られず平坦であり、一部に光学的に鏡面が出ているところもあるが、通常は荒れている。(Fig. 28) LiCaBN₂触媒を使って育成した結晶の(111)ボロン面には短い黒い線が対称的に3方向に沿って走るのが見られる。(Fig. 29)

このようなcBNの形状や表面の様子の一部は既に報告されている観察結果 [68F, 71F, 89K] とも合っている。(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (100) の各面で光学的鏡面も時



Fig. 27 A micro-slope on the ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) nitrogen surface of cBN and its etching pattern by the LiCaBN₂ flux.

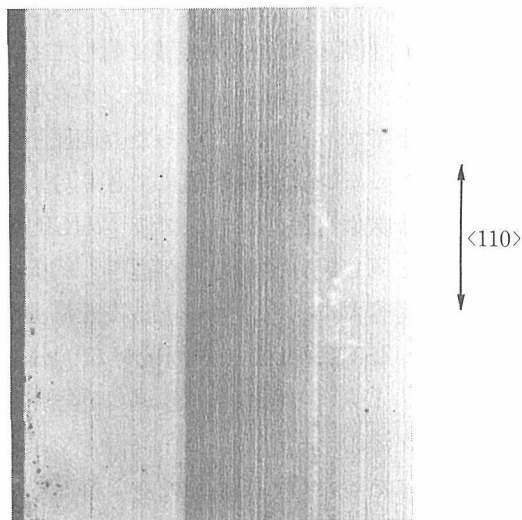


Fig. 25 <110> striation on (110) surface of cBN.

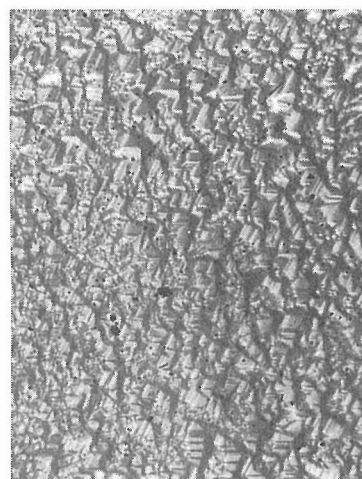


Fig. 28 Morphology of a (111) boron surface of cBN grown from Li₃BN₂ flux.

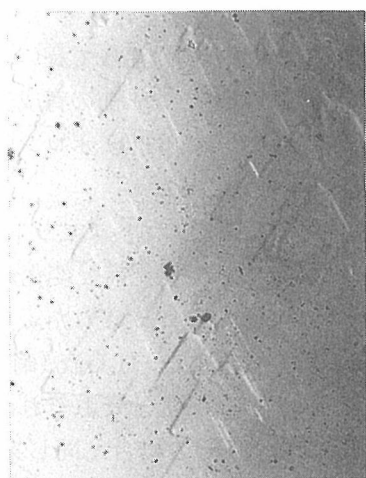


Fig. 26 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) Nitrogen surface morphology of cBN grown from a Li₃BN₂ flux under high pressure.

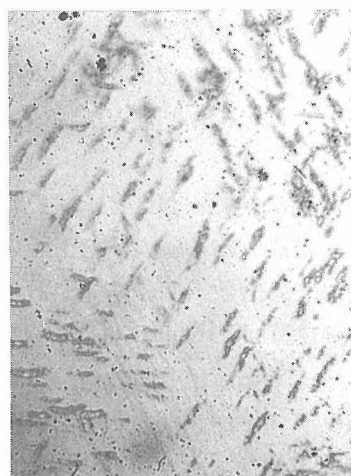


Fig. 29 Morphology of a (111) boron surface of cBN grown from LiCaBN₂.

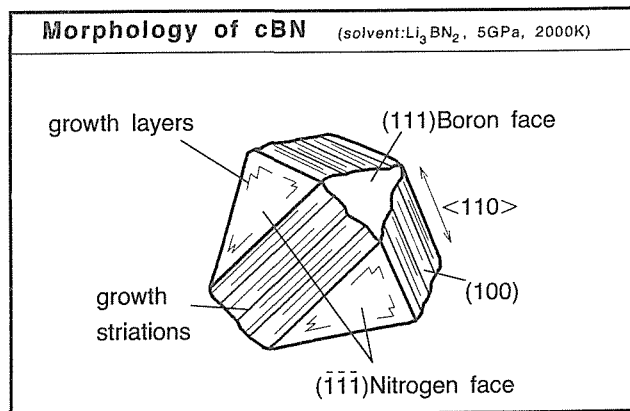


Fig. 30 Surface morphology of cBN crystals.

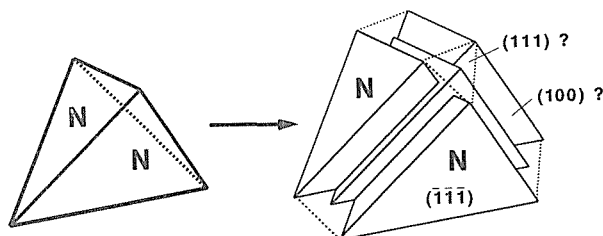


Fig. 31 Crystal habits of cBN grown from fluxes under high pressure.

折観察されるが、通常は、スムーズな $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面、ザラザラした (111) ボロン面、筋模様の (100) 面という違いがよく観察される。(Fig. 30)このような形態・表面模様の特徴は(Fig. 31)に示すように簡単には $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面をもった正四面体の重ね合わせとして理解できよう。但し、触媒の種類や合成法が違えばcBNの形態・表面模様は違ってこよう。

4.3.4 エッチング模様

次に、cBNをエッチングして極性の影響を調べた。エッチング液にはアルカリ性と酸性のものを使い、その違いについても調べた。

試料は温度差法(触媒は Li_3BN_2 または LiCaBN_2)で高压合成した結晶(約1mm大)と市販のGE: type-I結晶(約0.4mm大)の計数十個の結晶である。各結晶の極性、つまり (111) ボロン面、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面、 (100) 面の同定はエッチング前に上述の結晶形態・表面模様から行った。ラザフォード後方散乱法で極性のわかっているcBN結晶1個をエッチングし、極性とエッチングの関係を確認した。エッチピットの観察は実体顕微鏡と位相差顕微鏡で行い、エッチピットが窪んでいることは結晶面のエッジにかかったピットの観察や顕微鏡の焦点距離の調節から分かった。

NaOH融液(アルカリ性)でのエッチング

電熱器においた白金のつぼ中に溶融したNaOH液(1気圧、520—530°C)にcBN結晶を落としてエッチングをした。結晶はNaOH液によく濡れて容易に液中に沈んだ。2分後になるつぼを電熱器からはずしたが、NaOH液が凝固(約320°C)するまで更に2分間かかった。室温に冷却後、固まったNaOHを水で洗い流し、るつぼに残ったcBN結晶を取り出してその表面を観察した。

(100) 面には $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って細長いエッチ模様が見れた。(Fig. 32)その方向はエッチング前の育成表面の筋模様の方向と同じで、隣接する $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面とのエッジに平行であった。

平坦な $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面には六角形または三角形のエッチピットが見れた。また微斜面には荒く密につまった不規則なピットが多数できた。(Fig. 33)

(111) ボロン面には三角形のエッチピットが見れた。(Fig. 34)

2HCl-2HNO₃-5H₂O液(酸性)でのエッチング

cBNは酸に(1気圧で沸騰する酸に対しても)安定でありエッチングは進まない。エッチングを促進するため高压高温下でエッチングを行った。(高压下では沸騰を回避してエッチング液を高温にできる。)

cBN結晶(十数個)とエッチング液[2HCl-2HNO₃-5H₂O(王水と同じ成分で成分比が違う、約0.4cc)]をテフロン密封容器に入れ、ベルト式高压高温装置で $2.0 \pm 0.5 \text{ GPa}$ 、 $450 \pm 50^\circ\text{C}$ で30分間或いは90分間エッチングをした。1気圧に回収した結晶は容器内に残留したエッチング液の中にあり、高压高温下でエッチングされる条件にあったことを示した。この結晶の表面を観察した。3回実験を行いそのうち2回はテフロン容器内壁が薄く変質したが、エッチング模様の特徴はいずれも同じであった。

(100) 面には $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って長いエッチ模様が現れた。その方向はエッチング前の育成表面の筋模様の方向と垂直で、隣接する (111) ボロン面とのエッジに平行であった。(Fig. 35)

$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面には三角形のエッチピットが見れた。

(111) ボロン面はエッチング前と変化がなかったが、希に六角形のエッチピットが見れた。

HCl-H₂O液(塩酸)とHNO₃-H₂O液(硝酸)についても同様のエッチングを行った。それぞれの液体について2HCl-2HNO₃-5H₂Oの場合と同じ条件で2回ずつエッチングを行った。回収後はテフロン容器内壁はどちらも著しく変質して黒化し、HNO₃-H₂O液(硝酸)の場合は液体が回収後の容器内に残ったが、HCl-H₂O液については液体が残っていなかった。

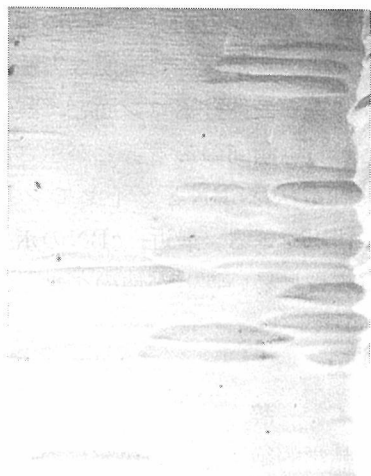


Fig. 32 Etching pattern of the cBN (100) surface by NaOH.

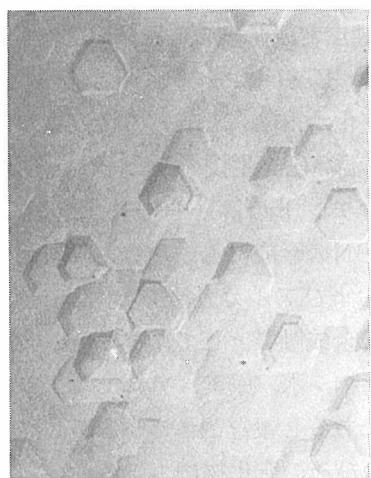


Fig. 33 Etching pattern of the cBN (111) nitrogen surface by NaOH.

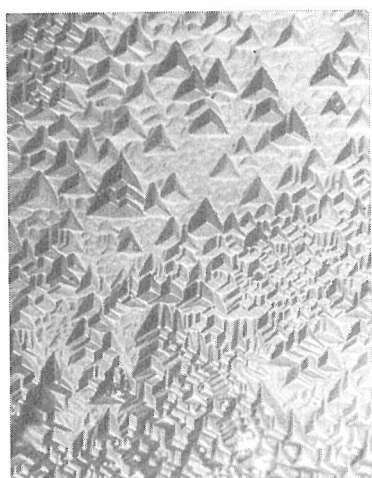


Fig. 34 Etching pattern of the cBN (111) boron surface by NaOH.

硝酸については明らかに回収結晶の(100)面の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って細長いエッチ模様が現れた。その方向はエッチング前の育成表面の筋模様の方向と垂直で、隣接する(111)ボロン面とのエッジに平行であった。

塩酸についてはエッチピットと思える細長い線が回収結晶の(100)面の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って僅かに現れた。その方向はエッチング前の育成表面の筋模様の方向と垂直で、隣接する(111)ボロン面とのエッジに平行であった。しかし塩酸については更に実験が必要である。

エッチング模様の比較

NaOHによるcBN(100)面の細長いエッチピットは成長の筋模様に平行で、隣接する $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面のエッジに平行であった。(Fig. 36)

一方、 $2\text{HCl}-2\text{HNO}_3-5\text{H}_2\text{O}$ や硝酸そしておそらく塩酸による(100)面の細長いエッチピットは成長の筋模様に垂直で、隣接する(111)ボロン面のエッジに平行であった。(Fig. 36)

即ち、cBNのエッチングで、極性のため特徴的なエッチング模様が現れたが、アルカリ性のNaOHの時と酸の場合で模様が逆転した。NaOHエッチング模様は報告された LiCaBN_2 や NaNO_2 によるcBNのエッチング模様[87Ma, 88F, 68F, 70F, 94K]と傾向が合っている。一方、酸によるエッチング模様は他のIII-V化合物の酸によるエッチング模様と傾向があっている。

一般にIII-V化合物の(100)面のエッチピットは(111)III面と $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ V面で作られていると考えて議論されることが多い[88H]。(Fig. 37)エッチピットの形はこれらの面のエッチング速度で決まり、その違いからIII-V化合物(100)面のエッチピットは通常は長細い形をしている。例えば、 H_2O_2 , HNO_3 , HF , HCl , HBr , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2O , CH_3COOH , 或いは CH_3OH 等を組み合わせた酸化性溶液では $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ V面が(111)III面よりも速くエッチングされるため、エッチピットは隣接する(111)III面とのエッジに平行に長細くなる。

今回の結果は、cBNのNaOHエッチングでは、細長い(100)エッチング模様の方向から、(111)B面の方が速くエッチングされることを示している。一方、 $2\text{HCl}-2\text{HNO}_3-5\text{H}_2\text{O}$ エッチング等の酸による場合には、他のIII-V化合物の場合と同様に、V族の $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 窒素面のエッチング速度が速いことを示した。

cBNのエッチングは電気化学的なプロセスと考えられる。cBNが $\text{B}^{+\delta}\text{N}^{-\delta}$ の電気的な極性($\text{B} \rightarrow \text{N}$ へ約 $-0.4e$ の電荷移動[74w])を持つことを考えると、NaOH

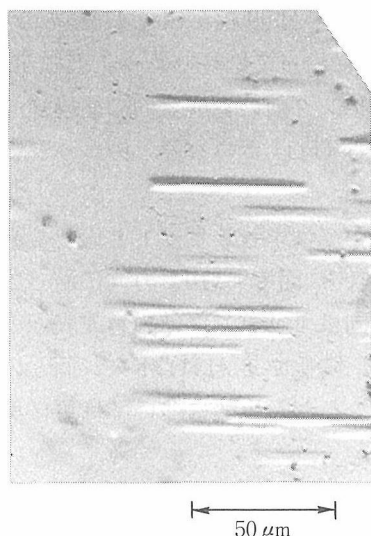


Fig. 35 Etching pattern of the cBN (100) surface by HCl-HNO₃-H₂O.

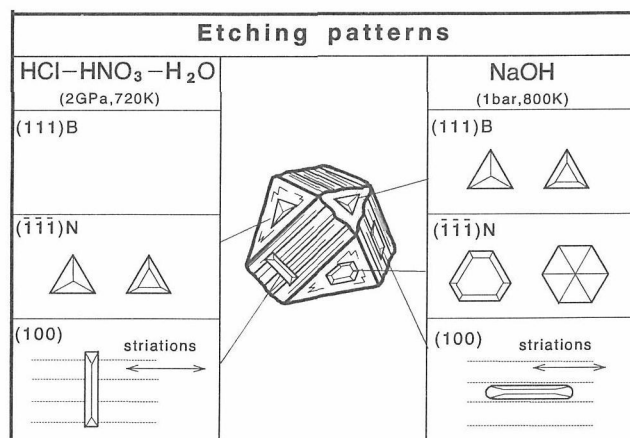


Fig. 36 Etching patterns of cBN crystals.

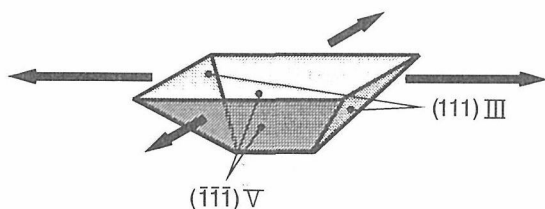


Fig. 37 Etch pits on the (100) surface of III-V compounds.

融液中では (111) B面のB⁺と融液中のOH⁻ (或いはO⁻)の間で、酸溶液中ではcBNのN⁻と溶液中のH⁺ (或いはH₃O⁺)の間の反応がより活発であることを示しているのかも知れない。

4.3.5 結 論

極性一形態・表面模様一エッチング模様との関係が明らかになった [91Ma, 91Mb]。即ち、cBNの (111) 面

がほう素面か窒素面かの判定を結晶形態・表面模様やエッチング模様から決定する簡便な方法が確立した。またアルカリ性の液体はボロン面と、酸性の液体は窒素面と反応し易い傾向のあることが示された。

この極性判定法はcBNとダイヤモンドのヘテロ接合の形成に利用できる。最近、cBNのボロン面にダイヤモンドが成長し易いことが他のグループにより示されている [91K]。

4.3.6 謝 辞

cBNの結晶学的絶対極性の決定について小林峰，青野正和両氏をはじめとする理化学研究所の方々，エッチングについて研究支援室の大沢俊一，矢島祥行，小林美智子の各氏の協力を得た。ここに謝意を表する。

4.4 高純度育成触媒の作製

4.4.1. はじめに

立方晶窒化ホウ素 (cBN) の合成における基本的要素には、高温高压発生技術とともに、触媒がある。GE社はダイヤモンドの高压合成に引き続き、2年後の1957年、cBNの合成にも成功した。同社の成功は触媒としてLiおよびアルカリ土類金属を発見したことによる。cBN合成触媒として、その他の典型元素金属や合金、窒化物、水、尿素、アンモニウム塩、フッ化物等も有効であると報告されているが、実用的には上記の金属およびその窒化物につくる。

GE社以後の触媒の研究は、当所のBNグループによって1973年に開始された研究 [無27a, 無46a] に負うところが大きいので、以下にその概略を記す。

高压下のDTA等により、触媒のマグネシウムと合成原料のhBNとの反応が調べられた結果、(1)両者の反応によりほう窒化物 (Mg₃B₂N₄) が生成し、(2)これと過剰のBNとの間に共融関係成立すること、(3)cBNの熱力学的安定温度圧力下で、その融液はhBNに対して過飽和であり、そこからcBNが析出することが分かった [79E]。いわゆるフラックスからの成長である。このことから、あらかじめ合成したほう窒化物を触媒 (フラックス) として用いる方法が考えられ、再現性よくcBNが得られるようになった [81E]。また、通常のフラックス結晶育成法の考えが適用できることとなった結果、Ca₃B₂N₄系における、等温結晶生成の機構が調べられ、ダイヤモンドの金属フラックスによる膜成長と類似の機構が見出された [84S]。さらに、Sr₃B₂N₄を用いて、温度差法により大型単結晶の育成が試みられ、2 mm径程度の結晶が得られた [無27c]。

不純物については、cBN合成の出発物質として用い

るhBNが酸化物を還元窒化して合成される関係で酸素の残存があり、また、触媒金属が極めて活性であるため、酸化や加水分解を受け易いことから、第一に酸素が問題となる。 Mg_3N_2 触媒系においてcBNの生成におよぼす不純物酸素の影響が調べられ、酸素が触媒毒となってcBN収率を下げることに、異常なモルホロジーの発生や結晶面上のピットの生成の原因になるなどの悪影響が判明した[81S]。hBNの高純度化の必要性が確認され、hBNの精製法が確立される[無27b, 特1]とともに、 Mg_3BN_3 の合成条件が解明されたことから、hBN焼結体中への Mg_3BN_3 触媒の拡散が可能になり[無46b, 特2, 特3]、触媒を微量分散含浸したhBN焼結体を高温高压処理して反応焼結することにより、cBN透光性焼結体を得られた[無46c, 特4]。

本特別研究では、これらの研究の延長線上にあって昭和電工で開発されたほう窒化物、 $LiCaBN_2$ [特5]、を触媒(融液)として選び、cBN単結晶の育成、半導体化を図った(4. 2. 参照)。半導体の高性能化を図るには、不純物制御が不可欠であることは常識であるが、そのためには、結晶育成システムの高純度化が前提となる。ここでは、上記の経験に基づき、その第一歩として、酸素の混入をできるだけ避けることに留意して触媒の合成を行ったので、その一連の過程を記す。

4.4.2 合 成

$LiCaBN_2$ は、あらかじめ合成した Li_3N 、 Ca_3N_2 および精製したhBNを混合し加熱することにより得た。全ての作業はグローブボックス内で行い、反応に用いた窒素は、液体窒素を気化したものを、装置の直前で水、酸素を1 ppm以下に除去して供給した。

(1) Li_3N : 金属Liを窒素気流中で加熱して得た[無46a]。Liは、東洋ケミカル製、純度99.9%、45mm×30mmのインゴットを用いた。金属Liは通常石油中に保存されているが、これは二重ポリエチレン袋アルゴン封じのもので、保存状態がよく表面は金属光沢を有するため、石油や酸化皮膜除去の作業がいらぬ。これを、ステンレス製容器(70mm×170mm)に入れ、窒素気流中で80°Cから100°Cで、2週間保持した。

フッシュナリチウム金属は極めて反応性に富み、ほとんどの坩堝材と反応して不純物を取り込むばかりでなく、発熱融解の危険性もあるので、比較的低温下で反応を行う必要がある。 Li インゴットの窒化は約30%の体積収縮を伴うため、生成した Li_3N 塊に空隙ができ、常にLi表面に窒素が供給されるので反応が進む。

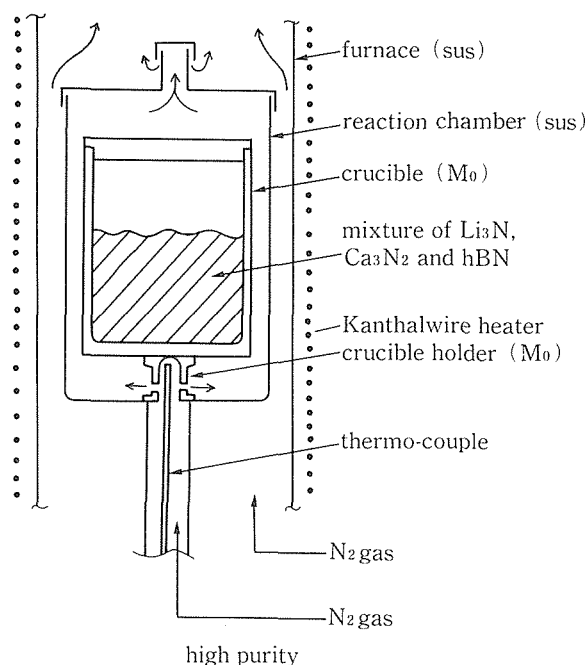


Fig. 38 A furnace for synthesizing nitrides.

Nitrogen gas is flowing in the crucible space to avoid contamination in the furnace atmosphere.

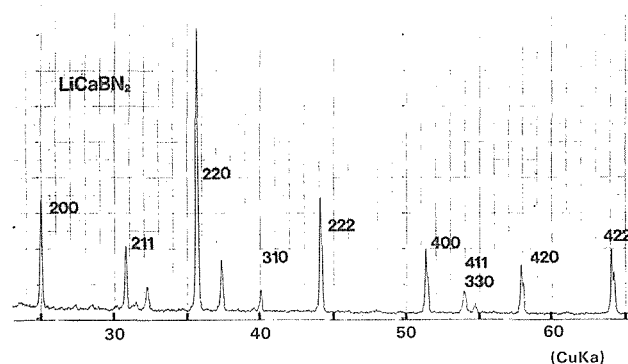


Fig. 39 X-ray diffraction pattern of $LiCaBN_2$.

得られた窒化リチウムは赤褐色の塊状で、重量増加から求めた窒化率は99%以上であり、 Li_3N の回折パターンを示した。

(2) Ca_3N_2 : 金属Caを窒素気流中で加熱して得た。Ca金属は美津和化学薬品(株)製99.95%のアルゴン封じアンプル入り粒状のものを用い、Mo坩堝に入れ、窒素気流中で450°Cで5時間保持した後、800°Cで1間保持して暗赤褐色塊状の Ca_3N_2 を得た。

Caは450°Cでhcpからbccへ相転移するため、この温度で反応が進行し易い。また、 Ca_3N_2 の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移(700°C)を越えて加熱することにより安定化を図った。

(3) 窒化ホウ素: 市販の窒化ホウ素を精製して用い

た。電化GPタイプのhBN粉末を、hBN焼結体坩堝に入れ、窒素気流中で黒鉛を発熱体として高周波加熱により、2100°Cに3時間加熱保持し、淡黄褐色の粉末を得た(前処理)。これを、さらに、発熱体をモリブデンに変えて、2050°Cで2時間保持し、純白色の粉末を得た(終処理)。

はじめの熱処理で、試料中の酸化物が除かれる。発熱体から混入する微量の炭素が、引き続き処理で除去され、純粋なBNが得られる。以下に、湿式および、LECO社酸素分析計および炭素分析計によるhBN粉末の分析結果の一例を示す。

	BN(wt%)	酸素(%)	炭素(%)	色
処 理 前	99.5	0.5	0.01	淡黄緑
前処理後	99.9±0.2	<0.03	0.02	淡黄褐
終処理後	99.9±0.2	<0.03	不検出	純白色

(4) LiCaBN_2 : Ca_3N_2 , Li_3N をそれぞれ乳鉢で粉碎後、hBN粉末とともに、Ca, Li, Bに対して等原子比で、遊星型ボウルミルを用いて混合した。これを40mm×30mmのモリブデンるつぽに固く充添し、900°Cにて40分加熱保持、放冷した結果、るつぽの底に白色円盤状の塊を得た。熱処理前後で重量変化がないことから、生成物の平均の組成は LiCaBN_2 であると考えられる。 LiCaBN_2 の融点は820°Cであるから、熔融状態から固化したものである。このようにして得られた生成物は、同心円状に灰色の縞模様があり、下記の化学分析の結果が示すように外側がLiが過剰、内側がCa過剰になる傾向があった。このため、これを粉碎混合して再可熱することにより、均一組成の LiCaBN_2 を得た。

ICP(誘導結合発光分光分析)による分析の結果、出発物質や、るつぽから予想される金属不純物は、いずれも測定限界以下であった。以下に分析結果を示す。

	Li(wt%)	Ca (%)	B (%)
外側	8.9	43.7	12
内側	6.9	49.0	12

Al, Fe, Mg, Mo, Si<0.01wt%

4.4.3. ま と め

上記のように注意深く合成した LiCaBN_2 を触媒に用い、グローブボックス内で反応室を組み上げて合成したcBNは、無色透明であることから、従来のものに比べて、不純物や欠陥が少ないと考えられる。不純物添加の技術を確認して、半導体の高性能化を図るには、上記の酸素の問題を始めとするシステム全体の高純度化がベースとなり、さらに本質的な問題として、触媒や反応室のカプセルを構成する元素と添加物元素との

組み合わせが今後の課題となろう。

4.5 イオンインプラントレーション

ドーパントの種類を目的に応じて選び、その量を最適化することは、半導体材料にとっては必須の要件である。cBNでもこれは材料化の要である。しかし4.2.に記述されているように高圧力育成に組み入れてそれをするのは至難である。尤もそれを解決することこそが研究ではあるが、またその端緒が開かれることを念願したが。このことに関しては再び5.6.章に触れる。高圧法が無理なら他に手段が考えられる。その一つがイオンインプラントレーションである。

この手法の利点を次ぎの様に考える。第一に原理的にはイオン種を大幅に選択出来る。育成容器との問題等がない。第二に原理的にはドーパ量を制御し易い。溶解度や分配係数を気にしないでよい。第三に原理的にはパターンを書けるので高度の素子構造を作り込める。これは高圧化ではまず不可能ではなかろうか。不利益の第一は打ち込み損傷の復元、アニーリングの必要があるがこれは克服出来よう。深さに制約がある。しかしこれは致命的ではない。多くの素子はエピ膜で作られているのであり、貴重な高圧結晶の経済の観点からむしろ望ましい事である。結局高圧法は当分均一大型化と高完全化を目的として取り組み、機能付与はイオンインプラントレーション等、結晶の育成後の処理法を完成するのが良策と考える。

かような考えから、発光中心、浅いドナー、アクセプターの形成を目標に注入実験を行なっている。伝導物性の項に記したと同じ理由から、伝導特性からの結果の判定は難渋している。CLの項に記した判定も注入、アニーリング前後のスポット位置の対応の問題に難があるが、一応期待してよい結果が得られつつある。それについては補遺偏に詳細を記す事にする。

この研究も東京農工大学、須田 良幸助教授との協同行なっている。打ち込みを同大学の加速器で行ない、アニールと発光による結果の判定を当所で行なっている。電気的測定、素子特性について同大学で研究を続行中である。同助教授と卒業研究生、早坂 健一君、斉藤 典子さんに感謝する。高圧下アニールは当所の三島、大沢が行なった。

4.6 まとめと結論

随所に記したようにcBNが確かに持っている性能が材料として結果する鍵は作製技術にある。それについて成さねばならないことが沢山残された。物性研究と分析の結果は問題点を具体的に提示したと思う。改

良された圧力発生装置による更なる進展を期して待ちたい。触媒の高純度化は期待通りの効果があったので今後は一切これにより無色結晶の生成条件を詰めて今後の高度化に繋げることが強く望まれる。形態、極性、エッチングパターンに関する成果は育成条件、結晶の処理、成長領域と欠陥生成の解析等に活用される有意義なものである。

ドーピング機能付与についてはそこに記した線の展開が望まれる。

物性論と多少は素子に親近な立場から考えると、第一に何とか高圧力下で大容量の育成を経常の技法とし

て欲しいものである。均一大型結晶の指向において、将来の生産は勿論、研究開発段階でも必須の条件と考える。逆に半導体材料はその技術開発の格好の素材、試験台であろう。大容量化達成の先で、加熱系と育成容器とその中の構造について工夫すれば、かなりの質の結晶が育成出来るのではなかろうか。P、T制御のためのP、T検出とそのフィードバックに利用出来る先端技術があるように思う。少なくともこれらを積極的に取り入れない限り高圧cBNが一人前の半導体に仲間入りするのは難しいのではなかろうか。

5. 継続，推進が望まれる問題

cBNの機能材料化には本研究課題が妥当との立場で、それを一層推進するのに望ましい研究について記す。すでに随所にこの点に触れているので多少の重複を避けられないが、本研究を振り返って、その路線をよい形で推進する観点から記す。資金の問題は度外視する。

これを中心課題とするあるサイズのチームが必要である。相互に即応して提起された問題に対応出来る次の様なものである。専門の育成：2，専門の光物性と半導体物性兼務：1，ESR，化学分析の経常的な支援が要る。夫々補助があるとよい。

なんと言っても育成が鍵である。超高压力技術そのものの発展を必要とする。大容量な育成空間のT，Pの自動制御が可能になり，空間内の構造に発明があれば高压結晶による実用的なかなりの水準の半導体素子生産は可能ではなかろうか。大容量の必要は良質結晶の育成のためのみでなく，解析，分析に必要となる試料の量を確保することからも望ましい事である。

まず当面は高純度の触媒と原材料のみで臨み，無色結晶育成の条件を見出す必要がある。尤もそれが本当によいかの判定が必要であるが，その解答は遠からず出る。分析と発光で結果をいつも吟味する必要がある。それには，特に分析にはある量の生産が必要となる。そしてなんとか均一性を向上しなくてはならない。それには不均一の解析とその発生の原因の究明がいる。このことと発光機構の解明，特に関与している欠陥の解明は連動する。その一つは結晶の成長セクターあるいは成長条件と発光の色の関連を見ることであるが，これは近々なにがしかの進捗が見込める。この種研究には分光CL像が鮮明に撮れ，軽元素の組成像が撮れ，電気的信号像も撮れ，画像処理が可能なSEMがあると威力を発揮する。この関連では現在の結晶，道具建てでも例えば成長領域と発光スペクトルとの関連は早速にもしなければならない。

ドーピング，機能付与関連の問題ではイオンインプラネーションを経常的に活用するのが望ましい。将来の

素子化ではそれが必須と記した処であるが，物性を含む研究段階でも必要である。それにはアニールを含む処理の手法を一先ず確立する必要がある。アニールは高压技術が必要で，これも最適な手法を確立してかかるねばならない。イオンインプラネーションを必要とする問題の例を次に記す。まずP，n型半導体のドナーとアクセプター種の確定の問題である。それに疑問が生じたことは記した。現在の手法を吟味しつつも，インプラと各種評価法と丹念に突き合わせることで解決出来るのではないか。同じく発光中心の究明について期待がある。浅いドナー，アクセプター，有効発光中心探索は勿論，pn接合，電極形成でもこの手法に期待したい。

欠陥を多量に含むことを記したが，そのバンドギャップ内の深さとその濃度の分布（欠陥準位スペクトル）情報が産出結晶の評価に加わることが望ましい。このことと電極形成機構解明のために近来発展したDLTS等の接合分光の導入が望まれる。このマッピングについては準光分光的にも何かやり方があるようにも考えている。まずは単純な吸収，そして励起下吸収等の二重共鳴的な手法が有効と考えている。

pn接合物性については単純なものについてもしていない。これはしなくてはならない。それにはある量の接合が必要である。

見出した発光の解明は可能な限り進めるのは当然である。欠陥の計算とESRの参加が欲しい処である。後者には光誘起，光検出も取り入れる必要があるだろう。

真性光学物性の解明はこれらかである。ギャップ決定に変調分光が必要であろう。SOR分光，非線形分光にも期待がある。後二者は夫々物性研と当所で始まっている。

以上は当然のことばかりかも知れないが，このくらいしないと半導体の仲間入りは出来そうもない。特段のさしせまった用途がないが，物そのものの可能性は間違いないのであるから正に国立研の格好の課題である。

6. エレクトロニクス材料 cBNの現在位置と今後

材料としてのcBNについての見方についてある程度書いたが、それに関して付け加えておきたい。

cBNの位置と到達段階 性質から見るとp, n型に出来た最大 E_g の半導体である。あるいはアモルファスcBNが正真正銘のそれかも知れないが今はそれについては計算しかない。固溶系を別とするとその下がGa_{0.99}N, Pが確かならZnS, SiC, そしてZnSeと続く。いずれも目下青あるいは短波のLEDとして、SiC以外はLDとして実用化への坂を登ろうとしている。これらに比べcBNははるか原始時代にいる。そもそも研究の歴史がない、その件数の総量は他の物に比べてp.p.m以下であろう。逆に言えば先だけがある。しかし上記材料が目指している方向で競争するのは極めて厳しいことが分かる。最大のものは制御性、それに性質として(制御性も「性質」ではある)例えば抵抗はそれほど下げられないかも知れないのである。用途、需要としてあまり意味なさそうなものにたよらないでよいものが出現するのが研究の資金と活性の呼び水として欲しい処である。それを考えて見よう。効率の如何によらず200nm台のLEDは代替がないので最右翼と言えよう(上記の物のSHは入れないことにして)。実際ILスペクトルは電池駆動のミニ水銀灯足りうることを示唆している。もう少し高压合成を頑張ればこれは近々実用品が作れるはずである。高温半導体は前記のようにSiCほかと競争になろうがこれもかなり厳しそうである。結合が強いことから耐放射半導体としてどうか。これもしかし制御性故にどうかであろうか。そして¹⁰Bを除かないと遅中性子環境では逆になる。しかしそれはその検出材料を与える。半導体検出型はBP, BAsとの競争になろうか。いずれもそう進化している材料ではない。

発光材料として見る時、ここに報告したものが中心になるとはむしろ思えないことを記したが、材料がよくなって効率もよく出るだろう励起子領域の発光は今登場しつつある短波のLDのSHもかなわぬ短波の簡便な光源となり独壇場とはなる。後記のようにそれが大面積で出来ればなおのことである。

青色LED これはLED動作実証の時からその期待から言われた事であるが、単体の素子としては目標たり得ないのではないか。制御性がはるかによい他の材料が膨大な開発努力の末に今物になるかどうかの段階に

来ている。ZnSe, ZnS, CdSを使う系, GaN, SiCである。量子経済からも、何も倍以上も必要ギャップから離れた系を使う必要があるのだろうか。実際にも青にピークを持つよい注入発光の中心の導入の可能性は疑問である。そもそも共有性軽元素化合物に素直に入るドーパントはかなり限られているように思う。

短波レーザー 短波レーザーの候補材料と言う向きが有るようである。多分レーザーダイオード[LD], いわゆる半導体レーザーのことと思われる。いかに何でも通常の固体レーザー材料としてではあるまい。cBNによるLDは至難である。かつて、SiCで半導体型のレーザーが検討されたことがある。しかしDumkeの指摘以来これは不可能とされて来た。間接ギャップ故にギャップ状態による光利得は低い。他方、多量に必要な注入によるフリーキャリアによる吸収が利得領域におよび正味の光利得を生じないからである。これよりはるかに完全に出来、複雑な構造作製も可能な間接型半導体GaPでもこの理由で出来ない。このことだけならあるいはcBNは例外となるかも知れない。利得領域にキャリア吸収は及ばないかも知れない。しかし短波故に自然放出の克服に多量の注入が要る筈である。半導体cBNの抵抗をどのくらい下げられるだろうか。今のままではたちまち赤熱、あるいは白熱するだろう。その前に果たして完全度はどのくらい上げられるだろうか。ある水準以上のそれは必須の条件である。半導体型のレーザーについての一つの望みはごく最近注目をあびつつある微小共振器構造による可能性である。先立つ高完全化、微小構造作製技術が不要になる訳ではない。深い欠陥の発光を利用する道もあるかも知れない。これもしかし完全化他が緩和される訳ではない。また300nm辺より長波ではZnS, GaNが控えている。更にcBNの独壇場にみえる200nm領域もII-VIとGaNのSHを使う道が早晚実現するだろう。

高压育成か, CVDか これはどちらも、少なくとも研究段階では等しく大切であろう。CVDの先行きはなんとも分からないし、高压結晶のデータはCVD試料の評価に必要でもある。高压結晶自体素子としての必要も出て来るだろうし、やはりCVD基板はcBNパルクとなるかも知れない。高压製紫外発光LED等の素子はその発光波長と軽便さ故に近未来の進歩で実用になるかも知れないのである。

CVD機能材料への近道は丹念な光化学的反応と回析を平行させて進めることではなかろうか。結果の評価はルミネッセンスとりわけ2. で指摘したSEMと各種分析をセットにしたCLが最上と考える。早くその段階が来ることに期待したい。

固有の目標へ いずれにしても既成の素子の型にとらわれずに、cBN固有の行き方を見出して行くことが大切と考える。高圧結晶についてもCVDについてもである。例えばCVDの目標が単結晶膜である必要はない。

むしろそれでだけ可能だろう微粒状、アモルファスが機能性材料として本命かも知れない。これらについては最近物理のあるいは材料の真に興味深い展開がある。これは大面積化への近道かも知れない。それは表示装置にはよい条件となる。このことを明確に認識しておくことは大切と考える。そして早い時期に研究がなされることが望まれる。今は思ってもみない固有の道で、cBNが将来技術で必須の材料となることを期待したい処である。

7. 参考文献

- [57W] Wentorf Jr., R.H.: J. Chem Phys. **26**, (1957) 956.
- [62W] Wentorf Jr. R.H.: J. Chem Phys. **36** (1962) 1990.
- [68F] Filonenko, N.E., Zaretskaya, G.M., Kamentseva, N.M. and Fel'dgum, L.I.: Sov. Phys.-Dokl. **13** (1968) 196.
- [71F] Filonenko, N.E. and Mishina, L.I.: Sov. Phys.-Dokl. **15** (1971) 1085.
- [74C] Chrenko, R.M.: Sol. St. Conm.: **14** (1974) 511.
- [74W] Weiss, R.J.: Phil. Mag. **29** (1974) 1029.
- [75G] Gatos, H.C.: J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 287C.
- [79E] Endo, T., Fukanaga, O. and Iwata, M.: J. Mater. Sci.: **14** (1979) 1676.
- [81E] Endo, T., Fukanaga, O. and Iwata, M.: J. Mater. Sci.: **16** (1981) 2227.
- [81S] Sato, T., Hiraoka, H., Endo, T. and Fukunaga, O.: J. Mater. Sci., **16** (1981) 1829.
- [84S] Sato, T., Endo, T., Kajima, S., Fukunaga, O. and Iwata, M.: J. Mater. Sci.: **18** (1984) 3054.
- [85T] Tkachev, V.D., Shipilo, V.B. and Zaitzev, A.M.: Sov. Phys. Semicond.: **19** (1985) 491.
- [87Ma] Mishima, S., Yamaoka, S. and Fukunaga, O.: J. Appl. Phys. **61** (1987) 2822.
- [87Mb] Mishima, O., Tanaka, J. Yamaoka, S. and Fukunaga, O.: Science **238** (1987) 181.
- [87Z] Zaitzev, A.M., Melnikov, A.A. and Stelmakh, V.F.: Sov. phys. Semicond. **21** (1987) 671.
- [88H] Holt, D.B.: J. Mater. Sci.: **23** (1988) 1131.
- [88M] Mishima, O., Era, K., Tanaka, J. and Yamaoka, S.: Appl. Phys. Lett.: **53** (1988) 962.
- [88S] Shipilo, V.B., Shishonok, E.M., Zaitzev, A.M., Melnikov, A.A. and Olekhnovich, A. I.: phys. stat. sol. (a) **108** (1988) 431.
- [89E] Era, K., Mishima, O., Wada, Y., Tanaka, J. and Yamaoka, S.: Proc. of 4th Intl, Workshop on EL, Tottori 1988, Springer-Verlag (1989) 386.
- [89K] Kagamida, M., Kanda, H., Akaishi, M., Nukui, A., Ohsawa, T. and Yamaoka, S: J. Cryst. Growth **94** (1989) 261.
- [89M] Miyata, N., Moriki, K., Mishima, O., Fujisawa, M. and Hattori, T.: Phys. Res. B **40** (1989-I) 12028.
- [90K] Kobayashi, T., Mishima, O., Iwaki, M., Sakairi, H. and Aono, M.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B45** (1990) 208.
- [90小] 小松正二郎：スーパーファインセラミックス制御技術ハンドブック，(白崎信一他編，サイエンスフォーラム，1990) p. 390.
- [90Ma] Mishima, O.: Synthesis and Properties of Boron Nitride, Mater Sci. Forum, **54 & 55** (ed. J.J. Pouch et. al. Trans. Tech Publ., Zurich, 1990) 313.
- [90Mb] Mishima, O. and Ohsawa, T.: High Pressure Research **5** (1990) 810.
- [91小] 小泉 聡，鈴木一博，犬塚直夫：第5回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (1991) 6.
- [91M] Mishima, O.: "Applications of Diamond films and Related Materials" (ed. Tzeng, Y., Yoshikawa, M., Murakawa, M., and Feldman, A., Elsevier, Amsterdam, (1991). pp. 647~651.
- [91S] Surh, M.P., Louie, S.G. and Cohen, M.L.: Phys. Rev. B **43** (1991-I) 9126.
- [92三] 三島 修，小林 峰，大沢俊一，青野正和，第6回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集(1992) 126.
- [無25] 無機材質研究所研究報告書25号 (1980)。

- [無27a] 無機材質研究所研究報告書27号 (1981)。
- [無27b] 無機材質研究所研究報告書27号 (1981), 2.2., (佐藤忠夫)。
- [無27c] 無機材質研究所研究報告書27号 (1981), 8.4.4., (遠藤 忠)。
- [無44] 無機材質研究所研究報告書44号 (1985)。
- [無46a] 無機材質研究所研究報告書46号 (1986) 9.~10.
- [無46b] 無機材質研究所研究報告書46号 (1986), 9., (佐藤忠夫)。
- [無46c] 無機材質研究所研究報告書46号 (1986), 10.1., (遠藤 忠)。
- [無63] 無機材質研究所研究報告書63号 (1990)。
- [特1] 佐藤忠夫, 葛葉 隆, 江良 皓, 広田和士, 石井敏彦: 登録1327525。
- [特2] 佐藤忠夫, 遠藤 忠, 福長 脩: 出願56—04056。
- [特3] 佐藤忠夫, 遠藤 忠, 福長 脩: 登録1294809。
- [特4] 遠藤 忠, 佐藤忠夫, 福長 脩: 登録1303678。
- [特5] 飯塚栄一: 出願56—181391。

8. 研究成果

8.1 発表論文

- O. Mishima, T. Nagashima, T. Ohsawa and S. Yamaoka "Melting of NaCl in a heater as a simple temperature monitor" *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 2258 (1990).
- O. Mishima and T. Ohsawa "A cubic boron nitride P-N diode: fabrication in a large-volume press" *High Pressure Res.* **5**, 810 (1990).
- K. Era and O. Mishima "Cubic Boron Nitride as a New Semiconductor for Optoelectronics: Luminescence Properties and Potentialities" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 555 (1990).
- O. Mishima "Growth and polar properties of cubic boron nitride" "Applications of Diamond Films and Related Materials", (eds. Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa and A. Feldman, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1991) pp. 647-651.
- Y. Masumoto, T. Kawamura and K. Era "Biexciton Lasing in CuCl quantum Dots", *Appl. phys. Letters* **62**, 225 (1993)

8.2 綜説, 解説

- 三島 修「紫外線発光素子とBN単結晶・PN接合」*日本結晶成長学会誌*, **17**, 39 (1990)。
- O. Mishima "Cubic boron nitride pn junction made at high pressure" *Mater. Sci. Forum*, **54 & 55**, 313 (1990).
- O. Mishima "Cubic boron nitride crystals grown at high pressure: pn junction, crystallographic polarity and some properties" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 543 (1990).
- 三島 修「BNのバルク成長」「高輝度青色発光のための電子材料技術」(平木昭夫監修, 田口常正編集, サイエンスフォーラム, 東京, 1991)。
- 江良 皓, "cBNの光物性とLED", 「高輝度青色発光のための電子材料技術」, サイエンスフォーラム, 同前項。
- 江良 皓, 「エレクトロニクス材料に関連するBN研究の動向」, 文部省宇宙科学研究所第三回高温エレクト

ロニクス研究会資料集。

(以下三点, 非公開資料)

- 江良 皓「高温半導体に関するBN研究の動向」, 「高温半導体技術委員会調査報告書」, 金属系材料研究開発センター, 1991年3月。
- 江良 皓「半導体cBN関連の研究の近況」高温半導体技術委員会報告書1991年度版, 金属系材料開発センター, 1992年3月。
- 江良 皓「BN (研究データ集成)」, 高温半導体技術委員会報告書1992年度版, 金属系材料開発センター, 1993年1月。

8.3 講演

- 三島 修「cBNの高圧合成と電子材料への応用」次世代新物質の創成・探索部会, 東京, 平成2年4月。
- 三島 修「cBNのp-n接合と結晶学的絶対極性」電気学会電子材料研究会, 東京, 平成2年9月。
- 江良 皓, 和村哲郎, 河村智弘, 舛本泰章, 三島 修, "cBN (立法晶窒化ほう素) の紫外フォトルミネッセンス", 日本物理学会1990年秋の分科会, 1990年10月。
- 三島 修「立法晶BN・pn接合の超高圧力下作製と特性」平成3年度電子情報通信学会材料デバイス連合研究会(電子部品材料研究会)東京, 平成3年7月。
- O. Mishima "Growth and polar properties of cubic boron nitride" The First International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials-ADC' 91 Auburn, Alabama, U.S.A., August 21, 1991.
- 小林 峰, 三島 修, 矢島祥行, 大沢俊一, 小林美智子, 岩木正哉, 青野正和「PIXEによるc-BNの重元素不純物の分析及びc-BNの極性とエッチピットの対応」第52回応用物理学会学術講演会(秋季), 岡山, 平成3年10月。
- 河村智弘, 舛本泰章, 江良 皓, "CuCl微結晶間のエネルギー移動過程", 日本物理学会第46回年会, 1991年9月。
- 江良 皓, 河村智弘, 三島 修, 舛本泰章, "cBNの構造付きスペクトルを示す紫外発光" 応用物理学会学術講演会, 1991年10月。
- 江良 皓, 河村智弘, 舛本泰章, "cBNの欠陥発光「US

— 1」の機構” 日本物理学会第47年会, 1992年3月。
江良 皓, 阿川 智, 三島 修, 須田良幸, “cBNへの電極形成とcBNのホール効果” 第39回応用物理学関係連合講演会, 1992年3月。
河村智弘, 片柳智志, 舛本泰章, 江良 皓, “CuCl微結晶間のレーザー発振と光学利得”, 以上二件, 第47回日本物理学会年会, 1992年3月。
片柳智志, 岡本慎二, 川端香苗, Lev. Zimin, 舛本泰章, 江良 皓, 「CuCl微結晶の励起へ・励起子分子, 友転分布と光学利得」, 日本物理学会1992年秋の分科会, 東大教養, 1992年9月。
三島 修, 小林 峰, 大沢俊一, 青野正和「cBNのHCl-HNO₃-H₂Oエッチングと絶対極性: NaOHとの比較」第6回ダイヤモンドシンポジウム, 日本工業大学, 埼玉県南埼玉郡宮代町, 平成4年11月。
江良 皓, 「光半導体cBN研究の状況」, 電気学会「ワイドギャップ光素子調査専門委員会」, 東京, 1993年1月。
江良 皓, 「エレクトロニクス材料としてのBN」, 文部省宇宙科学研究所, 第三回高温エレクトロニクス研究会, 相模原市宇宙研, 1993年3月。
皆川康幸, 須田良幸, 手塚泰久, 辛 埴, 石井武比古, 江良 皓, 三島 修, 「cBNの光電子分光」, 日

本物理学会第48会年会, 東北大, 1993年3月。
江良 皓, 南不二雄, 神田久生「ダイヤモンド光放射の2光子励起分光」
K. Era, O. Mishima, Y. Masumoto and Y. Suda, “Injection-, Cathodo- and Photo- Luminescence of Cubic Boron Nitride Single Crystals“, 9th Intl. Conf. on Luminescence, Storrs, Connect. U.S.A. Aug., 1993.

8.4 特 許

江良 皓, 三島 修, 山岡信夫 “立法晶窒化ほう素からなる紫外線, 粒子線励起発光材料” 1991年9月27日出願。
江良 皓, 須田良幸, 阿川 智, 三島 修, 「オーム性電極を備えたcBN半導体装置とその製造方法」1994年9月28日出願。
前項, 米国出願中

8.5 表 彰

注目発明, 1991. 4. 19
三島 修, 江良 皓, 田中順三, 山岡信夫「立法晶窒化ほう素のp・n接合型発光素子」

発 行 日 平成 5 年 11 月 25 日

無機材質研究所研究報告書第 78 号

cBN のオプトエレクトロニクス材料化に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒 305 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番地

電話 0298-51-3351
