

深紫外線発光する高純度六方晶窒化ホウ素の常圧液相成長に成功

解禁日：平成19年 8月17日（金） AM4：00

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）光材料センター（センター長：北村 健二）光電機能グループの窪田陽一、渡邊賢司、津田統、谷口尚らは、深紫外線領域で高輝度に発光する高品質な六方晶窒化ホウ素（hBN）¹⁾を1気圧下で簡便に合成する技術を開発した。この方法を用いて、融液から、基板上へのhBN結晶の成長を実現した。この基板上に成長したhBN結晶からも特有の強い深紫外線発光を確認した。
2. 波長 350 nm（ナノメートル：ナノは10億分の1）以下の深紫外線光源は、青色半導体レーザーを用いた光記録装置の記録密度をはるかに上回る情報記録デバイスの実現や、ダイオキシン、PCBなど有害物質の分解など環境保全分野での利用、水銀ランプに代わる殺菌用光源など医療分野への展開など幅広い応用が期待されている。現在、深紫外光源に関しては、窒化アルミニウム系材料を中心に国内外で開発研究が活発に進められている。一方、近年、高純度のhBNの深紫外線発光素子材料としての可能性を示唆する興味深い特性が見出された。hBNはこれまで耐熱・絶縁材料として古くから実用されている材料であるが、このhBNを高純度化すると、自由励起子²⁾に由来する波長 215 nmを中心とする単峰性の非常に強い発光スペクトルが得られることが最近明らかとなった。しかし、これまで、このような発光を示す高純度結晶は高反応性のバリウム系溶媒を用いた高温高压合成法（1500-1750℃、4-4.5万気圧）という、極めて特殊な合成技術でしか得られていなかった。
3. 今回、我々は合金系溶媒を用いることで、高压合成で得られた高純度単結晶に匹敵する、高輝度に深紫外線発光するhBN結晶を1気圧下で合成できることを見出した。この溶媒を用いて、融液から基板上にhBN結晶を成長させることも実現した。今回の発見により特殊な高压合成装置を用いることなく、簡便に高品質のhBN結晶を1気圧下で合成することが可能となった。
4. 本研究成果により、高輝度深紫外線発光素子としての応用が期待されるhBNの汎用プロセスによる合成が可能となった。合成プロセスの最適化により、常圧下・溶液法による大型単結晶成長・大型異種基板上への溶液成長などの応用研究の進展が期待される。
5. この研究成果は、8月17日付け米国科学誌 Science に公開される予定である。

研究の背景

窒化ガリウム (GaN) を用いた青色発光素子開発に続き、近年は窒化アルミニウム (AlN) を発光材料として利用し、波長の短い深紫外線領域の発光を得るための素子開発研究が活発に進められている。現状の深紫外線領域における発光素子開発では、実用可能な結晶性、電気伝導性制御など多くの課題を克服する必要がある。そのため、既知の窒化アルミ系材料とは異なる新たな発光材料の探索研究は、深紫外線発光素子開発の次のブレークスルーにつながるものとして期待される。

六方晶窒化ホウ素 (hBN) は、黒鉛と類似の結晶構造を有し、古くから“白い黒鉛”としてその熱的・化学的安定性がルツボや耐熱材料などに活用されている。

一方、hBNは、紫外～深紫外領域における発光材料として盛んに研究されているGaNやAlN等と同じIII-V族窒化物半導体³⁾のひとつとして分類されるにも関わらず、光学材料としての応用研究はこれまでほとんど進んでいなかった。その原因は、hBNの光物性を詳細に評価し得る良質な高純度結晶が得られなかったことにある。

2004年、我々は高反応性のバリウム系溶媒を用いることで、高温高压下において高純度hBN単結晶を合成することに成功した。その光学特性を精査することで、hBNが深紫外線領域で高輝度に発光することを初めて明らかにし、hBNが直接遷移型ワイドギャップ半導体⁴⁾として応用可能な材料の1つであることを示した。しかしながら、これまで良質結晶の合成方法は依然として上述の高压合成法に限られてきた。結晶成長の代表的な方法として、融液に溶かし込んだ原料を析出させて結晶を得る方法がある。すなわち、食塩を水に溶かして、食塩水から食塩の結晶を析出させるのと同様の原理の方法である。これまで、hBNを溶かし込むうえで、バリウム系溶媒が有効であることはわかっていたが、このバリウム系溶媒は1気圧の環境下で取り扱うことが難しく、結晶育成には、高压合成環境が必要であった。しかし、高温高压環境を用いた材料合成には、大型の装置や特殊な技術が必要とされる。そこで、hBNの基礎的な光物性研究のみならず、発光デバイス応用に向けての研究を加速する為にも、より簡便に良質な結晶を大面積に合成する新たな手法の確立が望まれていた。

研究成果の内容

1気圧下で安定なニッケルなどの遷移金属系合金が高純度hBNの合成溶媒となりうることを見出し、無色透明な良質hBN結晶を1気圧で合成することに成功した(図1)。得られた結晶の光学特性を測定したところ、室温において自由励起子発光と見られる単峰性の非常に強い発光(波長215nm)を示し、この発光強度は高压合成で得られた高純度単結晶に匹敵するものであることがわかった(図2)。このようなhBN固有の発光特性が観測されたということは、得られたhBN結晶が非常に高純度であることを示している。さらに、溶媒中にサファイア基板を配置することで、サファイア基板上にhBN結晶が成長することを見出し、このサファイア基板上に得られた薄膜結晶からも同様の自由励起子発光を観測した。

波及効果と今後の展開

コンパクトで高効率の深紫外領域の発光素子が開発されると多方面の応用が考えられる。例えば、環境汚染物質に対して現在研究が進んでいる光触媒による分解処理法の光源として、あるいは計測用 He-Cd レーザの半導体レーザへの置換え、さらには DVD などの光記録デバイスの高集積化、蛍光灯の励起光源としての利用、病院、食品加工などで用いられる殺菌用水銀ランプの半導体発光素子への置換えなど、産業に及ぼす影響は計り知れない。

高輝度紫外線発光 hBN と、近年盛んに研究されているコンパクトな電子線源（カーボンナノチューブやダイヤモンドなど）を組み合わせることで、比較的容易に、かつコンパクトな紫外線レーザや紫外線光源が実用化できると期待される。

今回の研究成果により、高輝度深紫外線発光素子としての応用が期待される hBN の汎用プロセスによる合成が可能となった。合成プロセスの最適化により、常圧下・溶液法による大型単結晶成長・大型異種基板上への溶液成長などの応用研究の進展が期待される。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
独立行政法人物質・材料研究機構
広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構
光材料センター光電機能グループ
NIMS 研究員 窪田陽一（くぼた よういち）
TEL：029-851-3354(代表) 内線 8521
E-Mail：KUBOTA.yoichi@nims.go.jp

ナノ物質ラボ超高压グループ
(併)光材料センター・光電機能グループ
主席研究員 谷口 尚（たにぐち たかし）
TEL：029-860-4413 (ダイヤル)
E-Mail：TANIGUCHI.Takashi@nims.go.jp
ttaniguchi3496@docomo.ne.jp

【用語解説】

1) 六方晶窒化ホウ素

窒化ホウ素の安定な構造のひとつ。窒素原子とホウ素原子が参考図 1 のように六角形ネットの層状構造をとる。熱力学的・化学的に安定なことから現在は絶縁体や耐熱材料などに用いられている。

2) 自由励起子

半導体中に励起された電子と正孔がクーロン相互作用により互いに束縛された状態のこと。自由励起子に関連する発光および吸収を調べることにより、物質固有の電子構造の情報を得ることができる。

3) III-V 族窒化物

周期表における III 族と V 族の元素による化合物で、特に V 族元素として窒素を用いた物質。周期表において III 族と V 族の最上段の組み合わせが窒化ホウ素 (BN) であり、AlN と同じく 6eV 付近にバンドギャップを持つ。

4) 直接遷移型半導体

半導体中に励起された電子と正孔が再結合発光する際に、格子振動モードの介在を伴わず直接結合できる電子構造を持つ半導体のことで、主に半導体レーザ素子などの発光デバイスに応用される。それに対して間接遷移型半導体は、格子振動モードの介在が必要となるために発光効率が著しく低く、高効率の発光デバイスへの応用は一般に難しい。

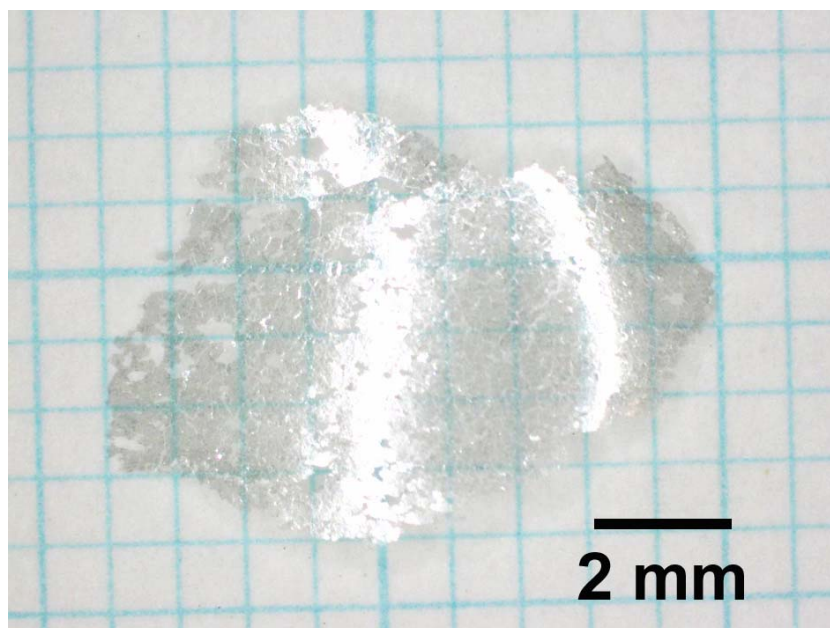


図1 1気圧で作製した高純度六方晶窒化ホウ素の写真.
数百 μm の結晶が無数に凝集している.

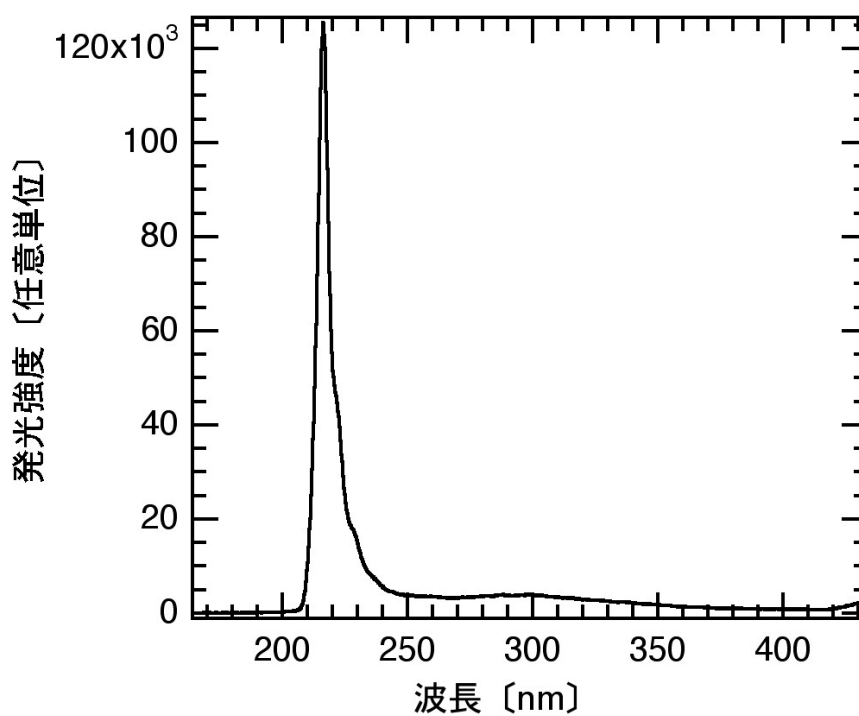
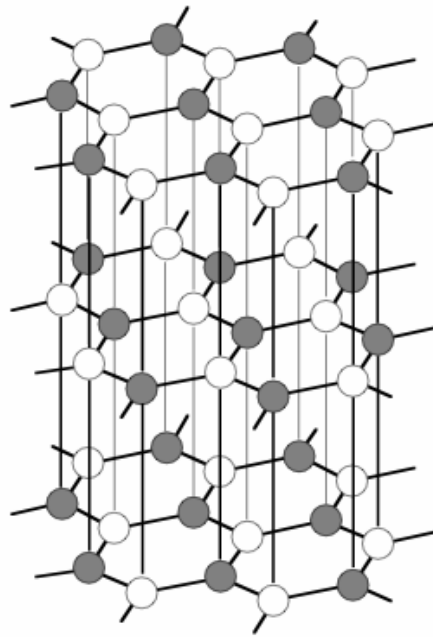


図2 1気圧で作成した六方晶窒化ホウ素の室温発光スペクトルの一例.
波長 215 nm に単峰性の自由励起子発光スペクトルが観測されており、結晶性が非常によいことを示している.



● **Boron atom**

○ **Nitrogen atom**

参考図 六方晶窒化ホウ素の結晶構造.
ホウ素原子 (Boron) と窒素原子 (Nitrogen) の六角ネット状の層が積み重なって、黒鉛に類似した層状構造を形成している.