

紫外領域で室温発光する新型窒化ホウ素の合成に成功

- 物理的・化学的安定性に優れ、短波長紫外線領域で発光 -

平成14年12月2日

独立行政法人 物質・材料研究機構

【概要】

独立行政法人物質・材料研究機構(理事長:岸 輝雄)物質研究所(所長:渡辺 遵)の小松正二郎(非酸化物焼結体グループ・主幹研究員)らのグループは、レーザーとプラズマを複合化した新しい合成プロセスを開発することにより、225 nm という短波長紫外領域において室温で発光する新型の窒化ホウ素(BN)の合成に成功した。

一般的に200 nm以下では、大気中酸素・水分などが紫外線により光化学反応し、オゾンなどが発生してしまうため、この波長は一般用途の紫外域ではぎりぎりのところである。一段落した窒化ガリウムによる青色レーザー開発の次のターゲットは紫外域にあるといわれているが、今回、物理的・化学的安定性と硬度を誇る物質でもある sp^3 結合性BN(注1)の新しい結晶形において波長が制御された室温発光が発見されたことで、室温連続発振紫外光レーザーの材料や、高温・放射線環境下などで役立つ電子材料としての実用化が期待できる。

なお、この研究成果は、米国物理学会の学術誌(Applied Physics Letters)の12月9日号に掲載される予定である。

1. 研究の背景

固体短波長紫外光源の実用化については、窒化物半導体が優良な候補である。なかでも sp^3 結合性BNは発光素子開発に必要な微量不純物原子のドーピングが容易であるが、従来手法では超高压合成が必要であり、薄膜化、高純度化等に困難があった。代表的な sp^3 結合性BNであるcBN(立方晶BN)は、近年、様々な手法による薄膜化が試みられているが、その場合、結晶の欠陥が多く、発光波長が広がりすぎるなど、電子材料としての実用化に向けて克服すべき課題が多かった。そのため、以上の問題点を改善するための新合成手法が必要であると考えられていた。

2. 今回の成果

今回、レーザーで発生した結晶の萌芽的な核を、プラズマパケット(プラズマのかたまり)中で成長させる新しい手法(プラズマパケットテクノロジーと呼ぶ)を用いることで、波長225 nmで室温発光する新型BNの合成に成功した。このBNは、正式には sp^3 結合性5H-BNと呼ばれ、1999年に小松主幹研究員が水素化ホウ素を原料にして紫外光を用いた表面反応により世界で初めて合成に成功した物質である。今回、この手法を合成に適用することで、結晶粒の大きさがナノメートルオーダーからマイクロメートルオーダーへと1000倍近く改善されたため、225 nmの室温紫外発光が可能になった。

3. 研究成果の内容

市販の窒化ホウ素焼結体を集光したパルスレーザー光（繰り返し周波数 20 Hz、波長 193 nm）で照射すると、BN 表面が超高温によりプラズマ化し、高密度かつ短寿命の BN プラズマパケットがパルスの繰り返し生成する（図 1 参照）。一方で、ラジオ周波数（13.56 MHz）の電界により励起されたアンモニア・アルゴン混合ガス・プラズマに、同じく 20 Hz の矩形波で変調をかけ、反応性プラズマパケットを生成する。この反応性プラズマパケットと前述のレーザー励起 BN プラズマパケットの発生タイミングを同じにすることで、両者の衝突・混合する領域において新型の BN を成長させた（図 2 参照、詳細説明は後述（注 2））。

粉体として回収された試料を高分解能電子顕微鏡・電子線回折法等により調べ、構造・結合性を決定した（図 3 参照）。これらは、マイクロメートルオーダーの極めて欠陥の少ない sp^3 結合性 5H-BN の結晶と、ナノメートルオーダーの sp^3 結合性 BN ナノ粒子であった。この試料において、室温で波長 225 nm の強い紫外発光が観測された。また、実験条件を変えることにより、波長 300 nm での発光も観測された（図 4 参照、詳細説明は後述（注 3））。

4. 産業上、学術上の意義と今後の展望

従来大きな装置が必要とされ、パルス発振が主流だった 300 nm 以下の波長のレーザーが半導体により実用化されれば、その連続発振性とコンパクト性により、産業・医療・技術・科学などあらゆる側面において革新をもたらすことは疑いがない。

短波長紫外光の優れた集光性を利用すれば、超高密度光記録等の光エレクトロニクスへの応用や、超微細光レーザー・メス開発によるナノ医療への応用等が期待される。また、短波長紫外光に固有の分子結合切断機能を応用すれば、ダイオキシンなどの毒物分解装置の超小型化による環境問題への寄与も考えられる。

さらには、 sp^3 結合性 BN の傑出した物理的・化学的安定性（硬度はダイヤモンドに匹敵する）を活かして、宇宙・原子力などの高温・極限環境下で動作可能な半導体材料としての可能性が期待される。

この手法では、レーザーの持つ卓越した時間・空間分解能が有効に使えるため、ダイヤモンドのガスからの成長など基礎過程の解明にも役立つことが期待される。

現在は、225 nm での室温発光は粉体試料の場合のみ観測されているため、デバイス化のためには、薄膜で同等の性能を持つ材料を開発することが今後の課題である。

用語説明

1) sp^3 結合性 BN

ダイヤモンドと同じ結合状態を持ち、ダイヤモンドの次に硬い窒化ホウ素。黒鉛と同じ結合状態の白い窒化ホウ素もある。

補足説明

2) 合成法の概略 (図2の詳細説明)

ステンレス製の反応容器上部にプラズマ発生用トーチがある。アンモニアをアルゴンで希釈したものを導入して、トーチの周囲に巻いた水冷したコイルにラジオ周波数の電圧をかけ、プラズマを発生する。一方、反応炉内は真空ポンプで排気されており、圧力は一定に保たれる。プラズマは下方に噴出。この時、プラズマにかかる電圧が図右上の矩形波の形になるように回路を設定することで、プラズマはパケットとして、不連続に噴出する。一方、炉内に45度の角度で設置されたBNターゲットにレンズで集光したパルスレーザー光 (193 nm、20 Hz) を照射し、BNプラズマを発生させる。ピンクのプラズマパケット (上方から噴出) がBNから発生する水色のプラズマと衝突するようにタイミングを取り、2種類のプラズマが反応しあう領域中で粉体試料として目的の材料が合成される。

3) 発光の測定 (図4の詳細説明)

図4はカソードルミネッセンスによる紫外発光スペクトル。カソードルミネッセンスとは、十分に加速した電子線を試料に照射し、この電子線によって試料中の電子が高いエネルギーレベルに励起され、この励起電子が再びもとのエネルギーレベルに落ちるときに発する光を測定・観測し、材料の電子構造・特性を調べる方法である。

(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・支援室
電話：0298-59-2026 FAX：0298-59-2017

(研究内容に関すること)

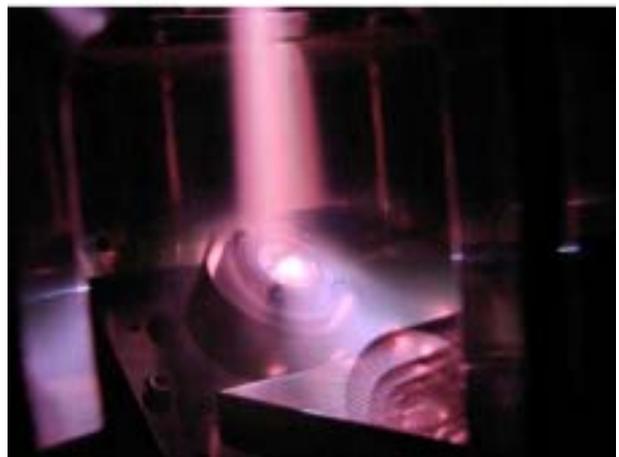
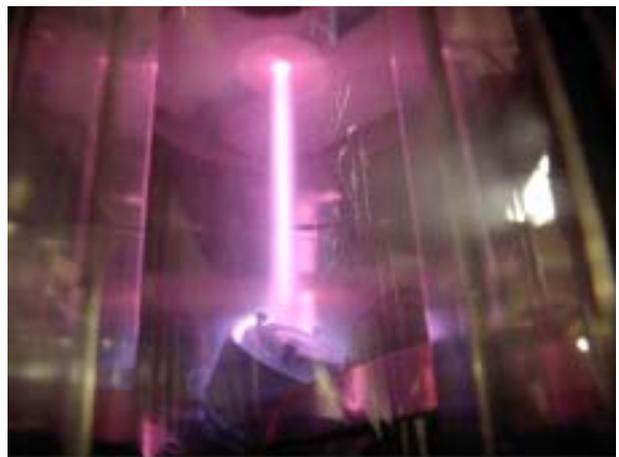
独立行政法人物質・材料研究機構 物質研究所
非酸化物焼結体グループ 主幹研究員 小松正二郎
電話：0298-51-3354 (内線 2503) FAX：0298-52-7449
E-mail：KOMATSU.Shojiro@nims.go.jp

図1 合成時のデジカメ画像。
(上図がプラズマの全体像を、下図が
部分像を示す)

明るいビーム状のものがプラズマで、
上方から下方へ伸びている。本当は不
連続(パケット)だが、ふつうのデジ
カメでは連続に写る。

下図中心の丸い物体がBNターゲット。
その表面にレーザー照射で発生したも
う一つのプラズマが明るく見える。

下図右方に見えるステンレス鋼製の
メッシュで試料粉体を集める。



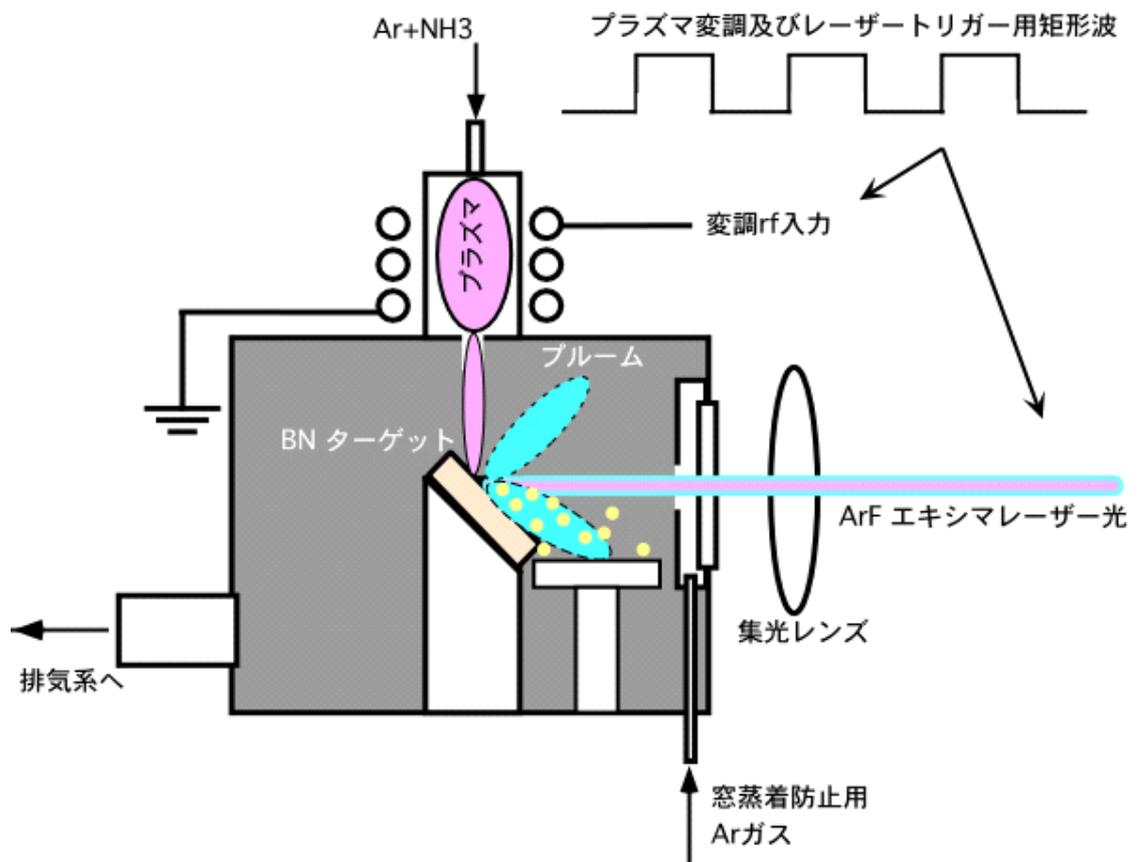


図2 合成法の概略

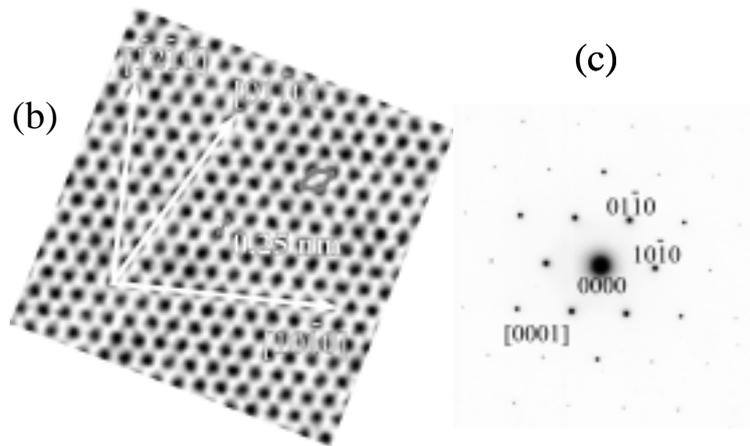
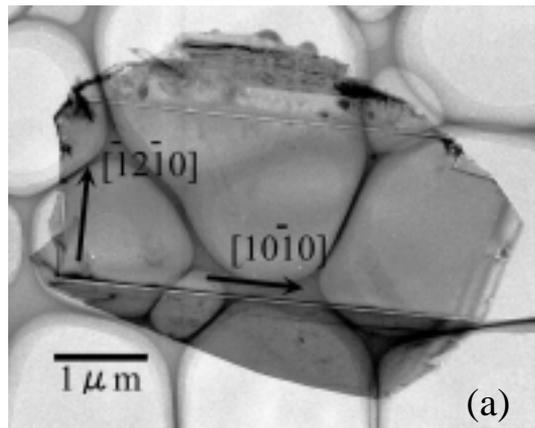


図3 得られたマイクロ結晶の写真。

(a) 電子顕微鏡像で、結晶の形がわかる。

(b) 原子像で、原子の並んでいるのが見える。

(c) 電子線回折パターンから、結晶の構造を調べることができる。



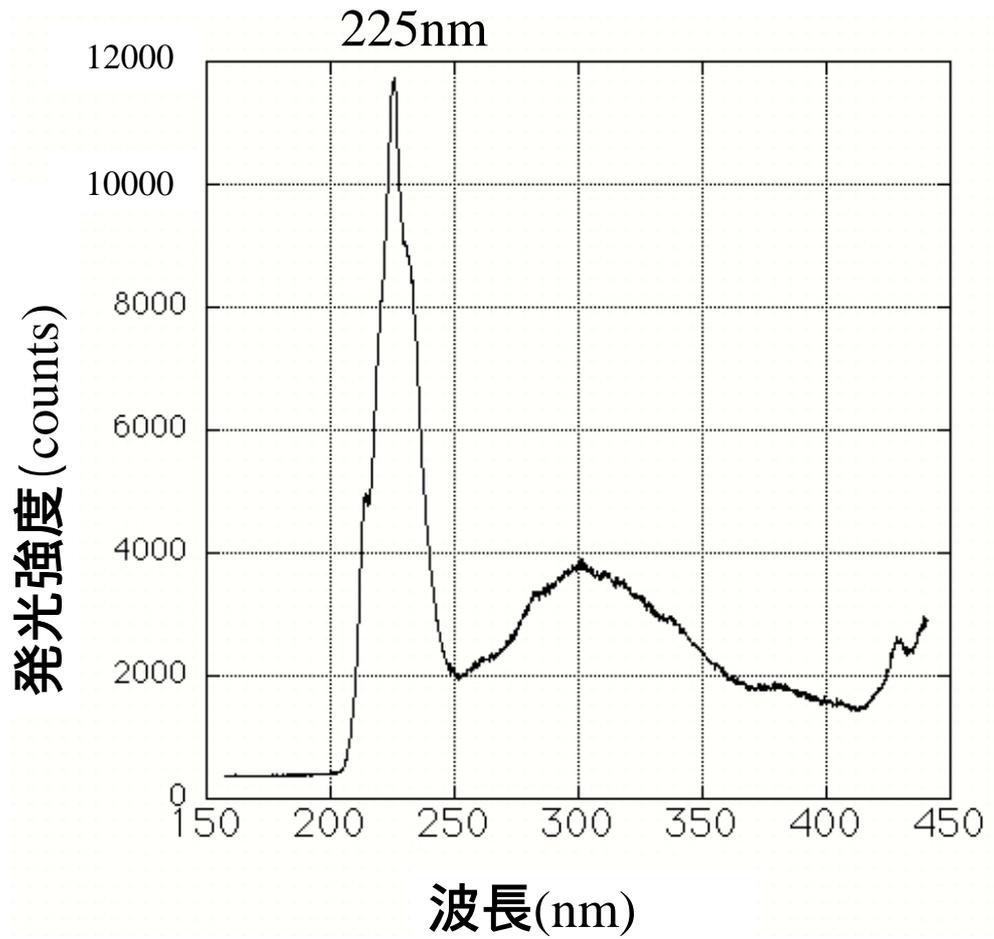


図4 紫外発光を示したデータ。
225nm付近では突出していることがわかる。