

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19136

研究課題名(和文) 新たな高压合成経路によるホウ素同位体濃縮窒化ホウ素単結晶の合成と特性評価

研究課題名(英文) New synthesis route for isotope controlled boron nitride crystals and their properties

研究代表者

谷口 尚 (TANIGUCHI, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・フェロー

研究者番号：80354413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：窒化ホウ素(BN)結晶は低密度の六方晶(hBN)と高密度の立方晶(cBN)が工業的に活用されているが、ホウ素同位体濃縮効果の研究は未踏であり、良質結晶による物性評価が新機能制御の上で課題である。既存の合成法によらず、ホウ化合物と窒化物による複分解反応により、3-5万気圧領域で100 $\mu$ mオーダーの10B, 11Bを濃縮したcBN及びhBN結晶合成に成功した。結晶のラマンシフトは有効質量との直線関係を呈した同位体濃縮効果を明示しており、10B及び11B濃縮したcBN結晶で、室温で2倍程度の熱伝導率の向上が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化ホウ素(BN)結晶において低密度の六方晶(hBN)と高密度の立方晶(cBN)結晶のホウ素同位体濃縮とその効果を明らかにすることを目的とした。優れた耐熱材、或いは超硬質材料であるhBN及びcBN結晶はワイドギャップ半導体としても優れた特性が期待されているが、そのホウ素同位体濃縮効果が興味深い。炭素の同位体効果が多角的に研究されているのに対して、窒化ホウ素(BN)結晶中のホウ素及び窒素同位体濃縮効果の研究は未踏であった。本研究はBN結晶の新たな高压合成経路を開拓し、ホウ素同位体(10B及び11B)組成を任意に制御したhBNとcBN高品位単結晶を合成し、その基礎物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Boron nitride crystals are known for low density hexagonal form (hBN) and high density cubic form (cBN). Although they have been applied in industry, effect of their isotope enrichment is still subject of study for exploring new functions. Metathesis reaction between boride and nitride compound near 3-5GPa region was successfully resulted in synthesis of isotopically pure hBN and cBN crystals. Linear relationship between Raman shift and their reduced mass was observed as an evidence of clear isotope effect. 10B and 11B enriched cBN crystals exhibit near two time increase of thermal conductivity at room temperature.

研究分野：高压合成 超硬質材料 半導体材料

キーワード：窒化ホウ素 高压合成 同位体濃縮 複分解反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

窒化ホウ素 (BN) は周期律表上の IV 属である炭素の両隣の III-V 化合物として低密度の六方晶 (hBN) と高密度の立方晶 (cBN) 結晶が主たる結晶構造として知られている。hBN は耐熱材・断熱材、cBN はダイヤモンドに次ぐ超硬質材料としての産業利用が進められているが、近年はワイドギャップ半導体としての優れた特性も期待されている。

研究の歴史が古く、その同位体効果への多角的な研究がなされている IV 族の炭素と比較して、典型的な III-V 化合物である BN 中のホウ素同位体効果は未知であり、同位体濃縮によるフォノン散乱の制御(熱物性)、半導体特性への効果(光物性)等は物質科学研究としての未開の土俵と云える。<sup>10</sup>B は中性子散乱断面積が大きいために、多様な <sup>10</sup>B 濃縮物質により中性子線遮へい材等として応用、検討が進められているが、BN 結晶でそのような取り組みは未踏である。

cBN と hBN は化学的に安定なワイドギャップ物質(それぞれ、Eg:6.2、6.4eV)であり、ワイドギャップ半導体特性を活かした新たな中性子線検出素子、シンチレーターの開発の基礎としてホウ素同位体濃度を制御した高純度 BN 単結晶合成に意義がある。一般に元素の同位体効果は軽元素ほど顕著であり、とりわけホウ素の天然同位体比は <sup>10</sup>B と <sup>11</sup>B が 2:8 であり、高純度に同位体を濃縮した際の効果が大きい。更に BN は化合物としてカチオンの質量が軽く (BP、Bas 等との比較) 同位体濃縮による効果が興味深い。

### 2. 研究の目的

本研究は BN 結晶の新たな高圧合成方法を開拓・確立すると共に、ホウ素同位体(<sup>10</sup>B 及び <sup>11</sup>B) 及び窒素同位体(<sup>14</sup>N 及び <sup>15</sup>N) 組成を任意に制御した hBN と cBN 高品位単結晶を合成し、その基礎物性を明らかにすることを目的とした。

これまでに BN 結晶のホウ素同位体濃縮が未踏なのは、良質 BN 単結晶合成自体の難しさによる。同位体濃縮はいわば究極の高純度化であるが、不純物制御による高純度単結晶成長技術の獲得が前提となる。単結晶合成研究では、シリコン結晶成長の如く原料の溶融-凝固(融液からの引き上げ法など)が広く活用されているが、BN は高温下で分解するために、もっぱら溶媒への溶解-再析出により結晶が得られる。この際、ホウ素、或いは窒素同位体を濃縮した BN 結晶を合成する上で、そもそもの原料となる同位体濃縮した試薬の調整が必要である。

### 3. 研究の方法

hBN は酸化ホウ素等の還元窒化処理による合成、cBN は hBN 結晶を原料として高温高圧下で触媒(アルカリ金属ホウ窒化物等)により cBN に転換することで工業生産されている。

一方、ホウ素同位体(<sup>10</sup>B、<sup>11</sup>B)等を濃縮した良質 BN 単結晶の合成では、入手可能なホウ素同位体濃縮試薬から BN への転換が必須である。そこで、高圧下の複分解反応プロセスに着目し、窒化ホウ素結晶の新たな合成経路の探索を行った。複分解反応とは  $AB+CD \rightarrow AD+BC$  で表せる発熱反応であり、通常はアニオン種として窒素、ハロゲン種により新規窒化物の探索などが行われている。試行錯誤の末、入手可能なホウ素同位体濃縮した  $NaBH_4$  試薬を原料として次の反応経路を見出した。 $Na^nBH_4+NH_4Cl = ^nBN+NaCl+4H_2$  ( $n=10$  or  $11$ )

更にアニオン種となる  $NH_4Cl$  の窒素同位体濃縮試薬 (<sup>14</sup>N 及び <sup>15</sup>N) の入手も可能である。両試薬の割合を任意に組み合わせることにより、<sup>10</sup>B、<sup>11</sup>B 及び <sup>14</sup>N、<sup>15</sup>N の任意の組成の BN 結晶の合成が可能となる。

得られた結晶の評価は粉末 X 線回折による結晶相の同定、SIMS 分析による同位体組成の決定を行い、ラマン測定により各同位体濃縮した結晶のラマンシフトと有効質量との関係を明らかにした。一部の試料(cBN) はテキサス大学、MIT、ヒューストン大学、北京大学などからなる国際研究チームと連携し、熱伝導率への同位体濃縮効果を検討した。

### 4. 研究成果

複分解反応で得た回収試料の洗浄後の光学顕微鏡写真を図 1、X 線回折図形を図 2 に示す。ほぼ単相の cBN が得られている。今回の複分解反応プロセスと類似の転換経路として、過去に hBN を原料として、アンモニウム塩を触媒とした cBN の合成が報告されている<sup>1)</sup>。この際、得られる cBN 粒子径は 1 $\mu$ m 以下であったが、今回は数 100 $\mu$ m オーダーの結晶が得られた。先行研究との合成メカニズムの違いは明確でないが、新たな cBN 粒子の合成経路として興味深い。

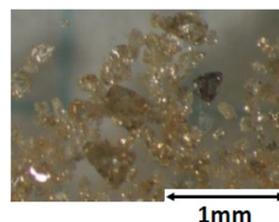


図 1. 複分解反応により得られた cBN 結晶

複分解反応時の圧力、温度を制御することにより、hBN 及び cBN 粒子の作り分けが可能である。熱力学的相境界近傍で得られた cBN は核発生が抑制されて大粒になるが、高压側で相境界から離れると多核発生により微細な粒子となる。生成した hBN 粒子は相境界近傍でも数ミクロンオーダーの微粒子であった。同位体組成は SIMS 分析により定量評価したが、分析に必要な面積は 1mm 以上である。この為、何回かの合成実験で  $c^{10}\text{BN}$  を相当量準備し、これを精製後、hBN 単結晶成長のための原料とした。Ba-N 系溶媒を用いて 1mm 程度の hBN 単結晶を合成し、SIMS 分析に供した。cBN ではなく hBN 結晶を成長させたのは、層状化合物であるため、SIMS 分析が可能な平坦面が劈開により得られることによる。

得られたホウ素同位体を濃縮した cBN 結晶のラマンスペクトル (TO) を図 3 に示す。ラマンシフトは同位体濃縮度に応じて天然ホウ素同位体試料と比較して変化しており、格子振動の非調和性への同位体効果が見られている。 $c^{10}\text{BN}$  と  $c^{11}\text{BN}$  のラマンスペクトルの半値幅 (FWHM) は従来の溶媒法による cBN 単結晶 (天然同位体) とほぼ同様であった。同位体濃縮によりフォノン散乱が抑制され、結果としてのラマンスペクトルの半値幅の減少が予想されるが、今回は得られた試料の結晶性による影響を勘案する必要がある。

$^{11}\text{B}$  濃縮の  $\text{Na}^{11}\text{BH}_4$  により  $c^{11}\text{BN}$  と  $h^{11}\text{BN}$  結晶と、更に出発原料組成 ( $^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}$  濃縮  $\text{NaNH}_4$ ) を調整することで任意のホウ素同位体組成の  $^n\text{BN}$  結晶 ( $10 < n < 11$ ) の合成が可能である同位体濃縮によりフォノン散乱が抑制され、結果としてのラマンスペクトルの半値幅の減少が予想されるが、今回は得られた試料の結晶性による影響を勘案する必要がある。

アニオン側の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の窒素同位体濃縮した結晶のラマンスペクトルを図 4 に示す (窒素天然同位体は  $^{14}\text{N}$  が 99.6%)。ホウ素同位体と同様に窒素同位体濃縮  $\text{B}^m\text{N}$  が可能となった ( $14 < m < 15$ )。

合成したホウ素同位体濃縮をした cBN 粒子を原料として合成した hBN 結晶から得られた SIMS 分析の例を図 5 に示す。 $^{10}\text{B}$  濃縮度は 98.8% であり、ホウ素濃縮試薬 (KATCHEM spol.s.r.o.) の純度 ( $\text{Na}^{10}\text{BH}_4$ :  $^{10}\text{B} = 99.7\%$ ) と比較して、 $^{10}\text{B}$  濃縮度の純度が低いのは、試料回収、調整環境下で天然同位体 hBN が僅かに混入した可能性が考えられる。

$^{10}\text{B}$ 、 $^{11}\text{B}$  及び  $^{14}\text{N}$ 、 $^{15}\text{N}$  同位体濃度を制御した cBN 及び hBN 結晶を合成し、その同位体組成を SIMS 分析により明らかにした。cBN 結晶の換算質量とラマンシフトの関係を図 6 に示す。 $^{10}\text{B}$  濃縮により格子振動の非調和性が低減し、高波数側に振動数がシフトしている。hBN と cBN では換算質量とラマンシフトには明瞭な線形関係が見られた。今後、同位体濃縮した cBN、hBN の評価では、ラマンシフト量により同位体濃縮度の定量的な目安になると考えられる。

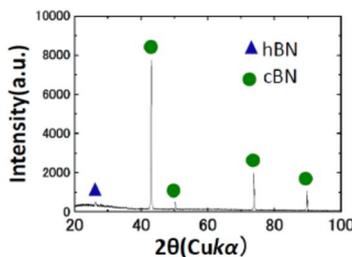


図 2. 回収試料の X 線回折図形

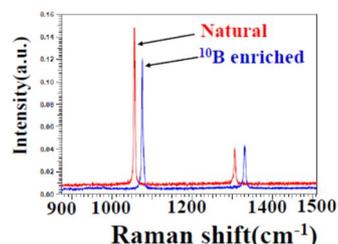


図 3  $^{10}\text{B}$  濃縮及び B 天然同位体 cBN のラマンスペクトル

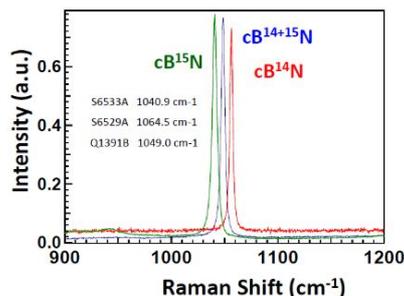


図 4  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  比を制御した cBN のラマンスペクトル

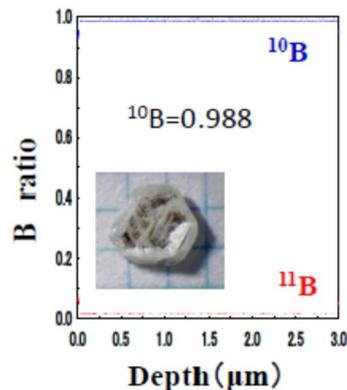


図 5 ホウ素同位体濃縮 hBN 結晶の SIMS 深さ方向分析と hBN 結晶の光学顕微鏡写真

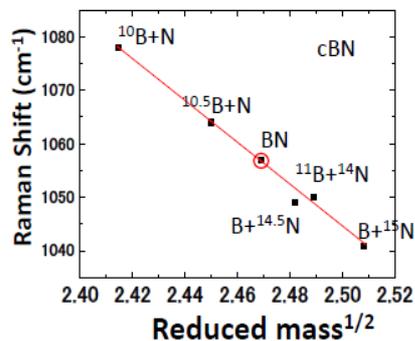


図 6 cBN (右) 換算質量とラマンシフトの関係

図7にcBN中のホウ素同位体比と熱伝導率に関する関係を示す。評価はサーモリフレクタンス法(試料の光の反射率が温度によって変化する現象を利用して、熱伝導率を計測する手法)によりMIT,ヒューストン大学の2校で、同水準のcBN結晶を評価した<sup>2)</sup>。更に、比較のため、ホウ素同位体比を制御したBAs及びBP結晶による評価結果も併せて示す。図7に示す様にcBNにおいて<sup>10</sup>B 或いは <sup>11</sup>B 同位体濃縮により顕著な熱伝導率の増大が見出された。アニオン種がV属のN→As→Pと変化する際、同位体濃縮効果が小さくなる。これはアニオン種のイオン半径の増大に起因したフォノン散乱挙動の差異によると考えられる。

図8は熱伝導率の温度依存性であり、cBN中のホウ素同位体濃縮により室温でほぼ2倍に増大し、ダイヤモンドに匹敵する値が得られた。

おわりに  
 高压合下複分解反応により窒化ホウ素結晶の同位体濃縮が可能となった。特にcBNのホウ素同位体濃縮において顕著な熱伝導率の向上が明らかになった。ダイヤモンドに次ぐ硬度を有するcBNの熱伝導率がダイヤモンド並に向上することによる新たな機能が興味深い。

参考文献

- (1) T.Kobayashi, Mat.Res.Bull.,**14**,1541(1979)
- (2) K.Chen, T. Taniguchi, L. Shi, D.Cahill, G.Chen, et.al.,Science **367**, 555 (2020).

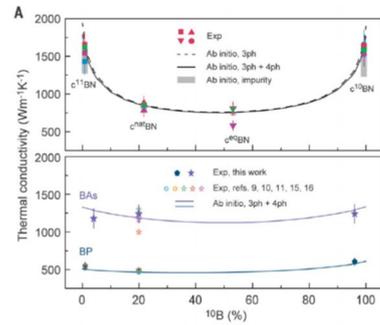


図7 cBN, BAs, BP のホウ素同位体比と熱伝導率の関係

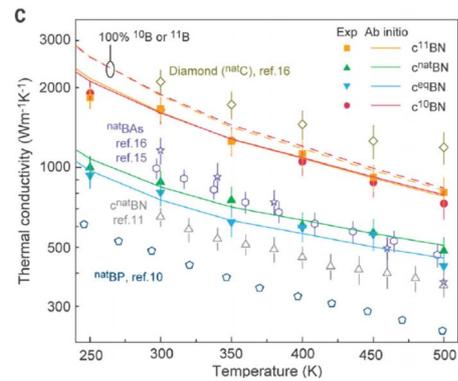


図8 cBN,Bas,BP のホウ素同位体比と熱伝導率の温度依存性の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K.Chen, B. Song, N. K. Ravichandran, Q. Zheng, X.Chen, H. Lee, H. Sun, S. Li, G. A.G. U. Gamage F.Tian, Z.Ding, Q.Song, A.Rai, H.Wu, P.Koirala, A. J. Schmidt, K. Watanabe, B. Lv, Z. Ren, L. Shi, D. G. Cahill, T.Taniguchi, D. Broido, G.Chen	4. 巻 367
2. 論文標題 Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 555-559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aaz6149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Q. Cai, D. Scullion, A. Falin, K.Watanabe, T.Taniguchi, Y.Chen, E.J.G.Santos, L.H.Li	4. 巻 5
2. 論文標題 High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advance	6. 最初と最後の頁 0129 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aav0129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 5件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 谷口 尚
2. 発表標題 Single Crystalline Hexagonal Boron Nitride for Far UV Emission and Substrate for 2D Opto-Electric Devices
3. 学会等名 TWHM2019, Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口 尚
2. 発表標題 Synthesis of boron nitride and other 2D materials with solution growth and their impurity control
3. 学会等名 RPG2019 (Recent Progress of Graphene and 2D materials 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口 尚
2. 発表標題 h-BN: van der Waals 積層ヘテロ構造における絶縁材料
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T.Taniguchi
2. 発表標題 Hexagonal boron nitride single crystals / Growth of BN
3. 学会等名 The international workshop on nitride semiconductors (IWN 2018), (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T.Taniguchi
2. 発表標題 High pressure synthesis of Boron Nitride crystals and impurity controls for their functionalizations
3. 学会等名 the third International Conference of 2D Crystals (ICP2C3), (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	北京大学			
米国	MIT	テキサス大	ヒューストン大	
オーストラリア	Deakin University			