

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19205026

研究課題名(和文) 六方晶窒化ホウ素結晶の高輝度深紫外線発光制御

研究課題名(英文) Control of deep ultraviolet light emission properties of hexagonal boron nitride crystals

研究代表者

谷口 尚 (TANIGUCHI TAKASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・グループリーダー

研究者番号：80354413

研究成果の概要(和文)：

六方晶窒化ホウ素(hBN)の深紫外線(DUV)発光材料としてのポテンシャルを、世界に先駆けて開花させることを目的として、高圧下溶媒法による高純度 hBN 単結晶合成とその評価、Ni 系合金溶媒による常圧下での高純度結晶成長技術を確立した。高純度 hBN 単結晶の光物性評価により、その発光メカニズムを明らかにし、更に hBN の発光デバイス応用ための基礎的な取り組みとして、電子線励起型の DUV 発光素子を試作した。光出力(0.2mW)の安定遠紫外光源の試作に成功し、実際の殺菌試験に適用し、その有用性を検証した。

研究成果の概要(英文)：

The purpose of this study is to realize the potential of hexagonal boron nitride(hBN) crystal as a deep ultraviolet light emission materials. High purity single crystals of hBN were obtained under high pressure flux growth process and their optical properties were characterized. Synthesis technique of high purity hBN under atmospheric pressure was also established by using Ni base solvent system. The plot-type of deep ultraviolet emission device combined with hBN crystals and electron emitter were fabricated and its usefulness for sterilization of bacteria was realized.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2008年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2009年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2010年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
年度			
総計	38,300,000	11,490,000	49,790,000

研究分野：高圧下の物質、材料合成

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料、デバイス

キーワード：遠紫外線発光、六方晶窒化ホウ素、自由励起子発光、高圧結晶合成

## 1. 研究開始当初の背景

周期律表の III 族及び V 族の最上段に位置するホウ素と窒素の化合物である窒化ホウ素(BN)は炭素と類似の結晶構造多形を有している。常圧・高温安定相である黒鉛型の六方

晶窒化ホウ素(hBN)は、これまで断熱材、絶縁材料として工業的に活用されているが、高輝度 DUV 発光を呈するワイドバンドギャップ半導体として応用は未踏であった。2004年にその発光特性が見出されて以来、その特性

の理解と制御手法の確立が重要な課題であった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は六方晶窒化ホウ素(hBN)の遠紫外線(DUV)発光材料としてのポテンシャルを、世界に先駆けて開花させることである。具体的には以下の3項目を主題とした取り組みを行った。

### (1)高純度結晶の合成

これまで反応性溶媒を用いた高压合成法に限られてきた高純度結晶の合成プロセスを、汎用化が可能な常圧下での結晶成長プロセスに拡張する。

### (2)高純度 hBN 結晶の光物性の評価

hBN の遠紫外発光特性に関して、過去の理論的予測によると、hBN は間接型半導体であり、観測された高輝度紫外発光の起源が不明であった。本研究では高純度単結晶の光物性を精査し、その遠紫外発光メカニズムの解明を行う。

### (3)遠紫外線発光素子の試作

将来に向けた hBN の発光デバイス応用研究を加速するための基礎的な取り組みとして、DUV 発光素子を試作し、その特性を評価する。

## 3. 研究の方法

光物性を評価するための高純度 hBN 単結晶は Ba 系の反応性溶媒を用いた高压合成法により行った。物性評価のための試料サイズとして 1mm<sup>2</sup>程度の高品位結晶を合成すると共に、遠紫外線発光素子に搭載するための、微粒(粒子径 10 $\mu$ m 程度)の高純度粉末の合成も行った。これらの高压合成実験は、ベルト型高压装置を用い、3-5 万気圧、1500 $^{\circ}$ C 領域で行った。

常圧下での結晶合成プロセスの開拓として、新たに縦型の結晶成長炉を導入し、窒素ガス 1 気圧下での結晶成長を行った。

光物性の評価は高压法で成長した高純度 hBN 単結晶の発光・吸収・反射スペクトルをヘリウム温度近傍の低温領域で精査した。

## 4. 研究成果

窒素 1 気圧下における結晶成長における試行錯誤の末、より汎用的な合成プロセスとして、Ni,Co 等に Mo,Cr 等を添加した金属系溶媒が高純度 hBN 合成に有用であることを見出した。

hBN の発光特性評価により、理論予測の示すフレネル型励起子が格子系との強い相互作用(ヤン・テラー効果)により光学活性となること、および、自己束縛励起子状態を形成することを見出した。これまで議論の多かった励起子発光メカニズムの理解により、発光波長の制御および高効率化を図るためには、結晶積層方向の秩序の制御な

ど、この物質特有の条件の最適化を必要とすることがわかった。

hBN 単結晶粒子を発光層に用い、加速電子線源で励起することにより、安定遠紫外光源の試作に成功した。また、この遠紫外発光デバイスを利用した小型乾電池駆動式遠紫外面発光光源の試作にも成功した。当該遠紫外線発光デバイスは、素子直上での出力強度が最大 2.0mW/cm<sup>2</sup> 程度であり、実際の殺菌試験では、10mm の距離から 1.5mW/cm<sup>2</sup> の紫外線強度を実現した。更に当該素子により、黄色ぶどう球菌の殺菌試験を行い、その有用性を検証した。

上記の成果に加え、本研究で得られた高純度 hBN の新たな展開として、グラフェンデバイスのための絶縁性基板としての有用性が見出された。次世代の電子デバイスとして活発に研究が進められているグラフェンの本質的な特性を引き出す上で、そのキャリアの伝導に影響を及ぼさない原子レベルで平坦な、高絶縁性基板の開拓が望まれていた。国外研究機関との連携により、高純度 hBN 単結晶がグラフェンデバイス用の基板として優れた特性を有することが明らかとなり、新たな応用展開に向けた研究が進展している。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 38 件)

- ① D.A.Abanin, S.V.Morozov, L.A.Ponomarenko, R.V.Gorbachev, A.S.Mayorov, M.I.Katsnelson, K.Watanabe, T.Taniguchi, K.S.Novoselov, L.S. Levitov, A.K.Geim, "Giant Nonlocality Near the Dirac Point in Graphene", *Science*, **15**, 328(2011). 査読有
- ② C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, W. Lei, S. Sorgenfrei, K.Watanabe, T.Taniguchi, P. Kim, K.L.Shepard, J. Hone, "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics" *Nature Nanotechnology*, **5**,722-726(2010).査読有
- ③ F.Oba, A.Togo, I.Taknaka, K.Watanabe T.Taniguchi, "Doping of hexagonal boron nitride via intercalation: A theoretical prediction" *Phys.Rev.B* **81**, 075125-075125-6 (2010).査読有
- ④ O.Tsuda, K.Watanabe, T.Taniguchi, "Crystallization of hexagonal boron nitride exhibiting excitonic luminescence in the deep ultraviolet region at room temperature via thermal chemical vapor phase deposition", *Diamond & Related Materials* **19**, 83-90 (2010).査読有

- ⑤ K.Watanabe, T.Taniguchi, “Jahn-Teller effect on exciton states in hexagonal boron nitride single crystal”. Phys. Rev. B 79, 193104-1-4 (2009).査読有
- ⑥ K.Watanabe, T.Taniguchi, T.Niiyama, K.Miya, M.Taniguchi,”Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride”. Nat. Photonics 3, 591-594 (2009).査読有
- ⑦ Wei-Qiang Han,L. Wu, Y.Zhu, K.Watanabe T.Taniguchi, “Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets” Appl.Phys.Lett., 93,223103 (2008). 査読有
- ⑧ Kubota, K.Watanabe, O.Tsuda, T.Taniguchi Hexagonal Boron Nitride Single Crystal Growth at Atmospheric Pressure Using Ni-Cr Solvent Chem.Mater., 20,1661 (2008). 査読有
- ⑨ Y.Kubota,K.Watanabe,O.Tsuda,T.Taniguchi, ”Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure” Science, 317, 932-934 (2007). 査読有

[学会発表] (計49件)

- ① T.Taniguchi, “High-purity boron nitride single crystals and sintered bodies” CIMTEC 2010, 2010/09/07 Palazzo dei Congressi, Montecatini Terme Italy
- ② 谷口 尚, 渡邊賢司,” 金属系溶媒を用いた窒素一気圧下でのhBN結晶成長” 第29回電子材料シンポ 2010/07/15, ラフォーレ修善寺,伊豆市
- ③ F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, K. Watanabe, and T. Taniguchi ”Doping of hexagonal boron nitride via intercalation: A first-principles study” 2009 MRS fall meeting, 2009/11/30, Boston, USA
- ④ 渡邊賢司, 谷口尚, “低温における六方晶窒化ホウ素の励起子発光スペクトル” 第22回ダイヤモンドシンポジウム 2008年10月21日, 早稲田大学、東京
- ⑤ T.Taniguchi, et.al ”Synthesis and characterization of doped boron nitride crystals” New Diamond and Nano Carbons 2007 (NDNC2007).2007年5月28日, 千里ライフサイエンスセンター、大阪.

[図書] (計2件)

- ① T.Taniguchi, K.Watanabe in “Wide Bandgap Semiconductors” pp.348-351 (chap.6.1.4) 2007. Springer.
- ② 谷口 尚, ホウ素・ホウ素化合物および関連物質の基礎と応用,シーエムシー出版 pp.319-328,(2008)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 六方晶窒化ホウ素単結晶およびそれを用いた紫外線発光素子

発明者: 渡邊賢司, 谷口 尚

権利者: 岸輝雄

種類: 特願

番号: 2009-064552

出願年月日: 2009/03/17

国内外の別: 国内

名称: 紫外線発光六方晶窒化ホウ素結晶体の製造方法

発明者: 谷口尚/窪田陽一/渡邊賢司

権利者: 岸輝雄

種類: 特願

番号: 2007-137365

出願年月日: 2007/5/24

国内外の別: 国内

○取得状況 (計4件)

名称: 遠紫外高輝度発光する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶とその製造方法ならびに前記単結晶からなる遠紫外高輝度発光素子とこの素子を使用した固体レーザ、および固体発光装置

発明者: 渡邊賢司/谷口尚/小泉聡/神田久生/片桐雅之/山田貴壽/ミロスネスラデク

権利者: 潮田資勝

種類: 特許

登録番号: 1686202

登録日: 2011年3月23日

国内外の別: E P C (欧州)

名称: 遠紫外高輝度発光する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶粉末とその製造方法

発明者: 渡邊賢司/谷口尚/神田久生

権利者: 潮田資勝

種類: 特許

登録番号: 7863554

登録日: 2011年1月4日

国内外の別: 米国

名称: 紫外線発光六方晶窒化ホウ素結晶体の製造方法

発明者: 谷口尚/渡邊賢司/窪田陽一/津田統

権利者: 潮田資勝

種類: 特許

登録番号: 7811909

登録日: 2010年10月12日

国内外の別: 米国

名称: 高輝度紫外線発光六方晶窒化ホウ素単結晶とその製造方法及び高輝度紫外線発光素子

発明者：谷口 尚、渡邊賢司  
権利者：潮田資勝  
種類：特許  
登録番号：4340753  
登録日：2009/07/17  
国内外の別：国内

〔その他〕

“六方晶窒化ホウ素遠紫外線発光デバイスで殺菌効果を確認” 日刊工業新聞、化学工業日報 2010年10月27日記事

“六方晶窒化ホウ素を用いた遠紫外線面発光素子の試作に成功 一手のひらサイズの水銀レス高効率遠紫外発光素子 (225 nm)” 日刊工業、科学、鉄鋼、日経産業 2009年9月18日 記事

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

谷口 尚 (TANIGUCHI TAKASHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・グループリーダー  
研究者番号:80354413

### (2)研究分担者

渡邊 賢司 (WATANBE KENJI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・光材料センター・主幹研究員  
研究者番号：20343840

小泉 聡 (KOIZUMI SATOSHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター・主幹研究員  
研究者番号：90215153

小林 一昭 (KOBAYASHI KAZUAKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・主幹研究員  
研究者番号：00354150

大場 史康 (OBA FUMIYASU)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：90378795

山田 貴壽 (YAMADA TAKATOSHI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究員  
研究者番号：30306500

### (3)連携研究者

なし