

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：32678

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18959

研究課題名（和文）金属メルト常圧窒化法により合成した窒化物針状単結晶の光機能材料への展開

研究課題名（英文）Development of needle-like nitride crystals for optical functional materials synthesized by nitridation of metallic melts under ordinary pressures

研究代表者

小林 亮太（KOBAYASHI, Ryota）

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：30548136

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）：本研究では、金属メルトを常圧下で直接窒化させる単純なプロセスにおいてさまざまなプロセスパラメータを検討することで、優れた耐環境性を持つ共有結合性窒化物である窒化アルミニウム（AlN）や窒化ケイ素（Si₃N₄）の針状単結晶の合成における結晶形態や発光特性の制御を実現した。特に、AlNでは高アスペクト比のウィスカーの合成とこれまで不明であった発光特性の評価を実施するとともに、不純物の意図的なドーピングによる発光特性の制御から、熱処理による結晶のさらなる成長と高純度化に至るまで、これらを新たな光機能材料へと展開するための多くの基礎的知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

耐環境性の窒化物の針状結晶において、合成プロセス制御による結晶形態や格子欠陥の制御が可能であることを示したことにより、従来の発光材料よりも高い耐久性を有し、形状の異方性を生かした光機能材料や微小機械システム用のLEDやレーザー素子、センサーなどのデバイス開発につながることを期待される。また、デバイスとしてこれまで応用が広く検討されてきた窒化物の板状単結晶と比べて未解明の点が多い針状単結晶において、これらの成長機構や結晶欠陥、発光メカニズムの一端を明らかにしてきた点で大きな学術的意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated various process parameters in direct nitridation process of metal melts under ordinal pressure, and achieved to control crystal morphology and luminescence properties in the synthesis of needle-like single crystals of Aluminum Nitride (AlN) and Silicon Nitride (Si₃N₄). In particular, for AlN, whiskers with high aspect ratio were synthesized and their unknown fluorescent properties were evaluated, and further control of fluorescent properties of AlN whiskers by doping of impurities, further growth and purification by heat-treatment of AlN whiskers, were achieved.

研究分野：セラミックス

キーワード：窒化アルミニウム ウィスカー 発光挙動

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウム(AlN)や窒化ケイ素(Si_3N_4)は高硬度、耐熱性、化学的安定性、高い熱伝導性、優れた電気絶縁性を特徴とする窒化物であり、セラミックスの形で高温構造材料や半導体デバイス用の放熱基板材料へ応用されてきた。また、いずれも大きなバンドギャップ($>3\text{ eV}$)を持ち、大型単結晶や薄膜は紫外～深紫外域をカバーする発光ダイオードやレーザーダイオードの候補材料として検討されるほか、ユーロピウム(Eu)などの発光元素を意図的にドーブした粉末が耐久性・温度特性に優れた蛍光体として研究されている。このように、 AlN や Si_3N_4 は広い意味で IT・エレクトロニクス産業の発展に貢献しうる材料といえる。

通常、 AlN や Si_3N_4 などの窒化物単結晶の合成では 2000°C を超える超高温かつ加圧下での気相プロセスが用いられ、板状や太い柱状の結晶が成長する。一方、より低温では針状の単結晶が生成することも報告されている。申請者らは、純 Al や Al-Si 合金の融液(メルト)を常圧下、 1700°C 以下の温度で直接窒化させることで、 AlN や Si_3N_4 の針状単結晶を得てきた。特に、 AlN ではアスペクト比が 100 を超えるようなウィスカー状の結晶の合成に成功し、メルト中の Al/Si 比を変化させることでウィスカーの収量・サイズが変化することを見出してきた。さらに、合成した AlN ウィスカーに紫外線を照射したところ青紫色に蛍光し、目視で 30 秒を超える残光を観測した。 Si_3N_4 の針状単結晶についても、純 Si メルトから同様のプロセスで合成でき、それらが紫外線照射で橙色に蛍光することも確認している。

上記のような、「常圧下での金属メルトを直接窒素と反応させるプロセス」により得られる窒化物針状単結晶は、窒化物が本質的に持つ優れた物性と単結晶の異方性を生かした新規な蛍光体や発光デバイスなどへの応用展開が期待できると考えられる。しかし、結晶の形態制御や発光現象に関わる格子欠陥の制御については、本研究開始前にはほとんど検討されておらず、発光メカニズムの解明も含め、光機能材料への応用に必要不可欠な基礎的知見が不足している状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、常圧下で Al や Si メルトを直接窒化させる単純なプロセスを駆使しつつ、 AlN や Si_3N_4 などの窒化物針状単結晶の合成を行うとともに、得られた針状単結晶の系統的な観察・評価を実施した。具体的には、針状単結晶の合成プロセスの際の温度やガス流量、るつぼの材質などの検討を行い、結晶形態や発光特性の制御を試みた。さらに、発光元素が意図的にドーブされた針状単結晶の合成や、得られた単結晶の熱処理による結晶の形態制御や大型化についても検討を行うことで、異方性も含めた発光特性の理解につなげ、窒化物針状単結晶を新規な光機能材料へ展開するための基盤を構築することを目的とした。

3. 研究の方法

AlN や Si_3N_4 の針状単結晶を合成温度やガス流量、冷却速度などを変化させて合成を行い、結晶の径やアスペクト比、成長方位などの観察を行った。さらに、合成された針状単結晶について、本科研費で導入した分光蛍光光度計を使用して蛍光・励起スペクトルの測定を行い、発光特性と結晶中の格子欠陥の関係について議論した。次に、不純物のドーブや合成した針状単結晶の熱処理、るつぼの材質の変更などの手段を使って意図的に格子欠陥の濃度や種類を変化させることで発光特性の制御を試みた。最後に、異方的な発光特性の評価や光機能性材料への展開を視野に入れ、通常のサイズの針状単結晶を種結晶としてさらなる結晶成長が可能であるかを検証した。

以下に、 AlN および Si_3N_4 の針状単結晶の基本的な合成方法を示す。 AlN の針状単結晶である AlN ウィスカーの合成は、高周波誘導加熱炉を用い、図 1 のような方法で行った。原料には高純度の Al 粉末を用い、必要に応じて数 at% の不純物(ドーパント)を添加した。多孔質の Si_3N_4 や Al_2O_3 のるつぼに原料を投入し、ヒーターとなる黒鉛パイプの中にセットし、炉心管となる石英管内に設置し、管内を真空排気後アルゴン(Ar)でパージした。その後、 1400°C まで加熱・保持して原料を融解させたのち、雰囲気窒素(N_2)に切り替えて 1700°C まで加熱・保持することでウィスカー状の AlN を成長させた。 Ar および N_2 の流量は本科研費で導入したマスフローコントローラーを使用して 100 ml/min 以下に制御した。同様のプロセスで Si_3N_4 の針状単結晶の合成も試みたが、ヒーターや断熱材からの炭素(C)の混入により炭化ケイ素(SiC)が副生し、その除去が困難であるという問題があったため、代わりにアルミナ炉心管を用いた高温管状炉を使用した。原料には高純度の Si 粉末またはペレットを原料に用い、 Ar 雰囲気中で 1600°C まで加熱し、その後 N_2 に切り替えることで Si_3N_4 の針状単結晶を得た。

得られた針状単結晶の基本的な評価として、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)による結晶形態の観察、X線回折(XRD)による構成相の同定と結晶方位の推定、紫外線照射(254 nm および 365 nm)による蛍光観察を行った。さらに、一部の試料では分光蛍光光度計による蛍光・励起スペクトルの計測、エネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)による元素分布の計測を実施した。

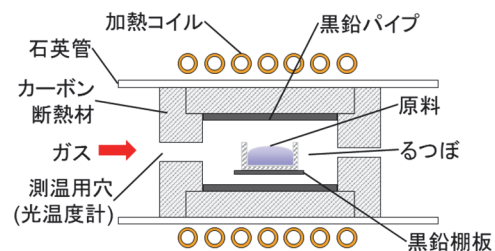


図1 AlN ウィスカーの合成法

4. 研究成果

(1) 窒化物針状単結晶の結晶形態と蛍光特性

AIN ウィスカーおよび Si_3N_4 の針状単結晶の結晶成長挙動と発光特性に関する調査を進めるとともに、AIN ウィスカーについては成長場所による結晶形態への影響を中心に検討した。また、本科研費で導入した分光蛍光光度計により、合成した単結晶の蛍光・励起スペクトルの計測を実施した。

AIN ウィスカーについてサイズや形態を調べたところ、径は $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度のものが多く、アスペクト比は 100 を超えるようなものも見られた。一方で、形状については生成場所による違いがみられることが明らかとなった。図 2 に得られた結晶を生成場所ごとに分け、それらの結晶形態と蛍光スペクトル（励起光: $250\ \text{nm}$ ）を調べた結果を示す。るつぼの上方には表面が平滑な結晶と節がある結晶が生じているが、径は比較的揃っており、アスペクト比も大きい。るつぼ内壁から成長しているものは、より径や形態のばらつきが大きく見える。一方、メルト上に直接成長している結晶はリボン状に成長する傾向が強い。いずれのタイプの結晶も紫外線照射では青紫色に蛍光しており、蛍光スペクトル測定では成長場所によって多少のピークシフトがあるが、 $380\ \text{nm}$ 前後にピークが見られた。また、蛍光強度の時間変化を計測したところ、試料によって異なるが最大で $30\ \text{sec}$ 以上に達する残光を確認した。AIN のバンドギャップは $6.2\ \text{eV}$ であり、波長に換算すると約 $210\ \text{nm}$ であることから、純粋な AIN ではこの $380\ \text{nm}$ 付近の発光は生じない。今回合成された AIN ウィスカーの蛍光は、成長時に導入された固溶酸素や転位が原因であると推定される。

Si_3N_4 針状単結晶の合成においては、AIN ウィスカーよりも径が大きく（最大で $100\ \mu\text{m}$ 以上）、アスペクト比はより小さい単結晶が未反応の Si の塊に埋もれる形で得られた。SEM 観察、XRD 測定を行ったところ、高温安定相の β 型 Si_3N_4 の単結晶が得られていることが確認された。一方、得られた単結晶について EDS による元素分析、透過型電子顕微鏡 (TEM) やラマン分光分析による結晶欠陥の観測を実施したところ、炉心管からの Al 成分の混入によるサイアロン (Si-Al-O-N) 相や低温相の α 型 Si_3N_4 の副生を確認した。アルミナ炉心管内に交換可能な Si_3N_4 製のパイプを設置し、その中にるつぼを置くことで炉心管からの Al の混入を防ぐことを試みたが、一回の使用でも Si_3N_4 製パイプの損耗が大きく、実用性には問題があった。

(2) 不純物を添加して合成した AIN ウィスカーの結晶形態と蛍光特性

AIN ウィスカーの合成の際、成長促進や発光中心となる効果を狙い、原料粉末にさまざまな不純物を数 mol% 添加した。図 3 に得られたウィスカーの SEM 画像を示す。Mg を添加した場合、合成される AIN ウィスカーの表面は無添加や Fe 添加の場合と比較して表面は平滑で結晶の自形は明瞭であり、ウィスカーの収量も明らかに増加していた。一方で、EDS による分析では Mg や Fe は全く検出されず、合成過程で AIN ウィスカーの成長には影響を及ぼすが、その後は系外に排出されることが確認された。

図 4 に得られたウィスカーの紫外線照射 ($250\ \text{nm}$) による蛍光の様子を示す。Fe 添加や Mg 添加では蛍光特性には明確な影響は見られなかった。蛍光特性の制御を狙い、AIN 粉末蛍光体においては赤色発光中心として知られる Mn 成分を添加した場合、結晶形態へは大きな影響は見られないが、蛍光特性には大きな変化が生じた。紫外線照射により、酸化マンガン (MnO) を添加した試料では橙色の蛍光が生じることが確認された。また、金属マンガン (Mn) の添加ではさらに強い橙色の蛍光が生じ

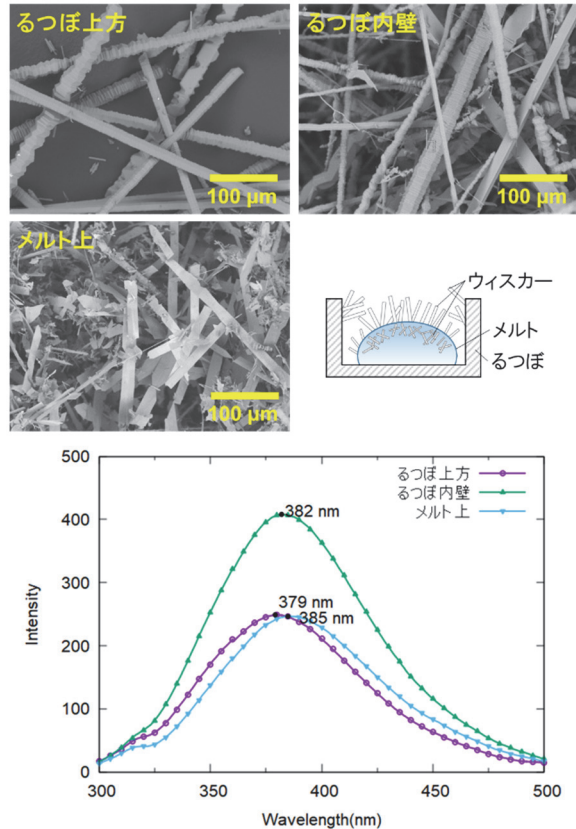


図 2 AIN ウィスカーの生成場所による結晶形態および蛍光スペクトルの変化

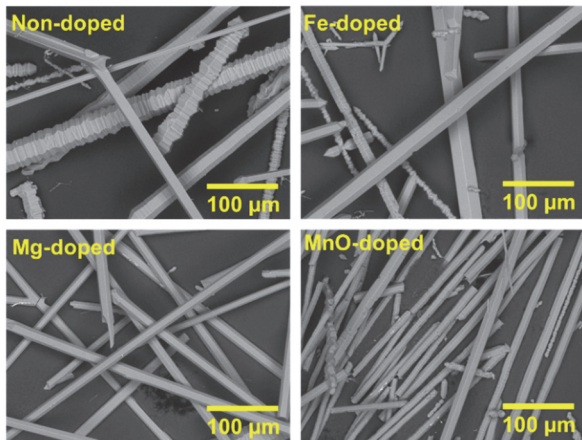


図 3 不純物を添加して合成した AIN ウィスカーの結晶形態

は大きな変化が生じた。紫外線照射により、酸化マンガン (MnO) を添加した試料では橙色の蛍光が生じることが確認された。また、金属マンガン (Mn) の添加ではさらに強い橙色の蛍光が生じ

ていた。図 5 に、Mn 成分を添加して合成した試料の蛍光スペクトルを示す。無添加の場合で観測される 380 nm 付近のピークに加え、600 nm 付近にシャープで強いピークも観測された。この橙色の蛍光は Mn^{2+} の固溶によると考えられたが、EDS による分析ではウィスカーからは Mn の存在は確認されていないことから、添加した Mn が間接的に AlN 中の不純物固溶酸素などの格子欠陥の状態を変化させた可能性もあると考えられる。

これまでの AlN ウィスカーの合成では、基本的に Si_3N_4 るつぼを使用して合成を行っていたが、一部の試料ではるつぼからの Si の混入が示唆されたことから、新たなるるつぼの材質による結晶形態や蛍光特性への影響についても検討を行った。不純物を添加せず、 Al_2O_3 るつぼを使用して合成実験を実施したところ、同様の結晶形態の AlN ウィスカーが成長し、紫外線照射により青紫色に蛍光することを確認したが、一部に青緑色に蛍光する部分も存在していた。さらに、蛍光スペクトル測定では、380 nm 付近のピークに加え、500 nm 付近にもピークが観測された。この蛍光の起源については現時点では分かっておらず、AlN においてこれまで報告されている不純物準位とも対応しないが、固溶酸素由来の報告されていない遷移の可能性もある。

(3) AlN ウィスカーの熱処理による高純度化・大型化の検討

前述の通り、合成された AlN ウィスカーには不純物固溶酸素などの格子欠陥が含まれており、それらが発光中心として働いていることが示唆される。また、長時間の残光やウィスカー表面での節の出現などは、積層欠陥などの転位の存在も示唆している。得られたウィスカーの熱処理を実施することで、これらの欠陥を低減することができれば、結晶形態や蛍光特性の制御が可能となると考えられる。また、熱処理の際に Al や AlN 粉末などの原料を添加することで、ウィスカーを種結晶として利用することで、ウィスカーのさらなる成長を促し、デバイス等への応用にも適したサイズの単結晶も得られると考えられる。

図 6 に得られた AlN ウィスカーをカーボンるつぼに入れ、 N_2 雰囲気下 1800°C で熱処理した試料の SEM 画像と蛍光・励起スペクトルを示す。熱処理により、結晶表面に存在していた凹凸が平滑化されるとともに、エッジの部分が取れて丸みを帯びた形状に変化していることが分かる。また、同一質量のウィスカーで熱処理前後の蛍光を比較すると、熱処理により目視でもわかるレベルに蛍光が弱まっており、蛍光・励起スペクトルの比較でも強度が 1/2 程度に減少していることが分かる。このことから、得られた単結晶の熱処理は結晶形態の制御や欠陥濃度の低減に有効な手段であることが確認された。

ウィスカーを種結晶として用いた結晶の大型化については、合成に使用したるつぼ中に AlN ウィスカーを一部だけ残し、Al を投入して再度 N_2 雰囲気下で熱処理する方法を検討した。Al の投入量を最初の合成の際の 1/2 以下に減らして実験したが、生成するウィスカーの量は同等以上に増加し、径の細い結晶の量は明確に減少していた。また、表面の平滑性も全体的に高い AlN ウィスカーが成長することを確認した。今後は、成長温度や雰囲気、るつぼの配置などの検討をさらに進め、より大型の単結晶の作製を目指して研究を進めていく。

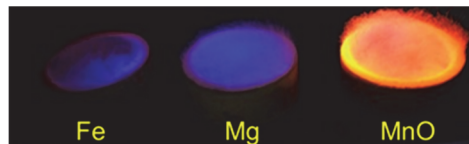


図 4 不純物を添加して合成した AlN ウィスカーの蛍光

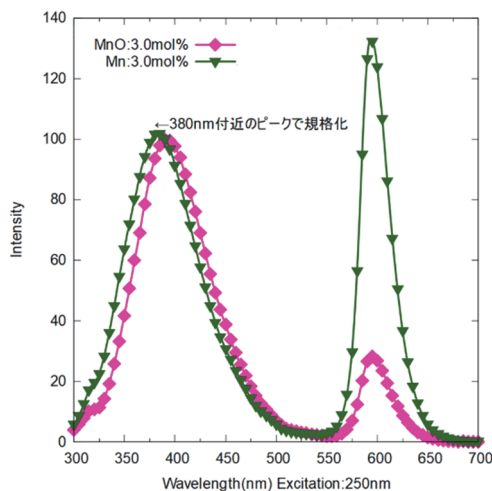


図 5 MnO または Mn を添加して合成した AlN ウィスカーの蛍光スペクトル

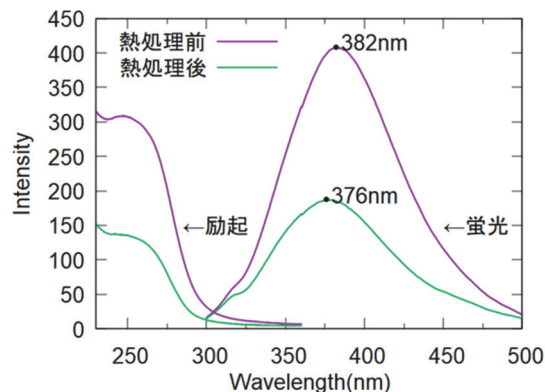
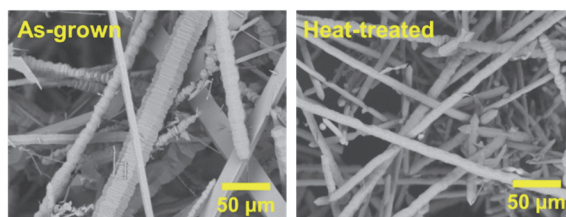


図 6 AlN ウィスカーの熱処理による結晶形態と蛍光・励起スペクトルの変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Mako Ogawa, Naoki Ando, Ryota Kobayashi
2. 発表標題 Fabrication and evaluation of luminescence characteristics of AlN whiskers doped with Fe, Mg, and MnO
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小川麻湖, 小林亮太
2. 発表標題 Si3N4るつぼ上とAl2O3板上に成長したAlNウィスカーの結晶形態と発光特性の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山藤基樹, 小川麻湖, 安藤直紀, 小林亮太
2. 発表標題 Si3N4るつぼとAl2O3るつぼを用いて合成したMn元素ドーブAlNウィスカーの発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020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
研究分担者	宗像 文男 (MUNAKATA Fumio) (50386356)	東京都市大学・工学部・教授 (32678)	