

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2019-J-124	報告者氏名	浦上 法之
------	------------	-------	-------

研究課題名

可視光域で発光する炭素系化合物半導体シートの開発

<代表研究者> 機関名：信州大学 工学部 職名：助教 氏名：浦上法之

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

マイクロ発光ダイオード(μLED)は次世代ディスプレイへだけでなく様々な応用展開が想定されており、学術や産業界において注目されている素子の1つである。μLEDは窒化ガリウム(GaN)系の青色LEDを基礎とするため、様々な発光色を得るために緑色や赤色への変換材料を配置することが基本的な概念とされているが、現行技術ではそれが100 μmの厚さが原理的に必要であり素子の微細化と同時に薄膜化が必要となる。層状物質による半導体シートは既存材料と比較して厚さ当たりの光吸収量が高いだけでなく発光も示すため、μLEDの放射色変換への利用できる。しかし緑色や赤色など可視光で発光する適切な材料が存在しないため、その開発が必要であると考えた。報告者は、異種元素添加によりその発光エネルギーを変調可能なグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)に着目し、無添加の青色発光からSi添加により緑色発光を得ることに挑戦した。

g-C₃N₄膜の作製時において、前駆体であるメラミン(C₆H₆N₆)に加えて有機金属であるジエチルシラン(C₄H₁₂Si)をキャリアガスである水素ガスによりバーリングして供給することでシリコン(Si)添加を実現する。初めに、これまでのg-C₃N₄膜の作製は窒素雰囲気であったことから、雰囲気ガスの変化によるg-C₃N₄膜へ与える影響を調べた。X線回折による結晶配向性に変化は見られなかつたが、光吸収において水素の混入を示唆するようなエネルギー状態が見られた。これは水素原子の添加というよりはむしろ前駆体(メラミン: C₆H₆N₆)に含まれる水素に起因した結合(H-N)の分解抑制によるものと考えた。その一方で、g-C₃N₄膜の発光スペクトルを観測したところ、前述の光吸収を示したエネルギー状態は発光には現れなかつた。水素雰囲気下にて作製したg-C₃N₄膜の発光スペクトルは、その線幅が減少し状態密度の揺らぎが小さく結晶性の向上が示唆された。

水素ガスをキャリアガスとしてジエチルシランを供給しながらg-C₃N₄膜を作製した。無添加のものと比較して、Si添加のものはその発光エネルギー(波長)が低エネルギー(長い波長)側へ偏移した。これはCおよびN原子と比較して大きなSi原子を添加することで格子が大きくなり、エネルギーバンドギャップの縮小に成功したと考えている。またX線光電子分光からSi原子の結合が形成されていることも確認できた。g-C₃N₄はこれまで光触媒としての利用が多く発光材料など半導体としての利用はほとんどなかつたが、本研究により得られた知見により新たな利用法が展開できるものと考えている。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

- 1) 浦上 法之, 高島 健介, 橋本 佳男, “層状構造を有する窒化炭素膜の化学気相堆積”, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会, 2021 年 10 月 27 日, オンライン開催.
- 2) 高島 健介, 浦上 法之, 橋本 佳男, “異なる雰囲気下での層状窒化炭素膜の成長”, 第 82 回応用物理学会 秋季学術講演, 2021 年 9 月 13 日, オンライン開催.
- 3) 高島 健介, 浦上 法之, 橋本 佳男, “グラファイト状窒化炭素のキャリア輸送特性”, 第 68 回応用物理学会 春季学術講演, 2021 年 3 月 18 日, オンライン開催.
- 4) 武田 彩佳, 浦上 法之, “グラファイト状窒化炭素膜を用いたデバイスの作製”, 令和 2 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2020 年 11 月 28 日, オンライン開催.

ポスター

- 5) Kensuke Takashima, Kohei Ogihara, Hatsuki Futamura, Noriyuki Urakami, Yoshio Hashimoto, “Carrier transport characteristic of crystalline graphitic carbon nitride film”, The 8th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2021), June 1st 2021, online presentation.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

目的

1 素子あたりが数十 μm 以下の発光ダイオード(LED)を同一平面に無数に集積した μLED アレイは(図1)、高輝度・低消費電力を特徴として液晶や有機ELに代わる第5世代ディスプレイ技術として注目されている。更にはスマート繊維や空間光通信(Li-Fi)などへの展開も期待されており、その需要は今後さらに増加するものと考えられる。 μLED は窒化ガリウム(GaN)系の青色LEDを微細加工技術により小型化したものであるが、様々な応用展開を目指すうえで青色以外の発光色を得なければいけない。その手法の1つに、他の色に発光する材料を素子の上に配置する放射色変換があり、最近ではそれにより光の三原色(赤、緑、青)を実現することが μLED 基本コンセプトとなる。一般的には蛍光体や半導体ナノ粒子が分散したコロイド溶液により放射色変換を実現するが、青色光を90%以上吸収して遮断し色変換するためには、薄くても 100 μm 程度の厚さとなる(図2)。しかし厚さ方向も限りなく薄い必要がある応用先が多く、また今後の更なる微細化に向けてこれらの材料では10分の1から100分の1までの更なる薄膜化を目指すに当たり、従来技術では原理上ほぼ不可能である。そこで放射色変換材料に層状ナノシートを用いることができれば、LED 素子へ直接貼り付けることができ、1 μm 以下の膜厚にできることが試算されその厚さはほとんど無視できる。しかし人体や自然に無害な層状物質で効率よく緑色から赤色発光を実現する材料はなく、その実現に向けた検討と実装が急務である。

本申請では、半導体性質の層状ナノシートであるグラファイト状窒化炭素($\text{g-C}_3\text{N}_4$)に着目する。そのバンドギャップエネルギーは2.7eVであるが、申請者は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ への異種元素の添加によりそのエネルギー構造を変調可能な炭素系化合物半導体を提案している。例えば、原子半径が構成元素よりも小さいホウ素(B)添加により $\text{g-C}_3\text{N}_4$ をワイドギャップ化することが可能であることがこれまでに分かっている(図3)。そこで原子半径の大きい元素を添加することで、緑や赤色の可視光発光を得るためにナローギャップ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の実現を期待し得るものとして本研究を立案した。本申請では添加元素としてケイ素(Si)添加を選定し、結晶作製技術の構築により可視光発光する低環境負荷新材料の実現に取り組み、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ から緑色発光を得ることを目的とする。

経過

試料の作製には、電気管状炉により構築した $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作製用の熱化学気相成長(CVD)装置を用いた(図4)。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の前駆体として粉末状メラミン($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$)、Si 源として有機金属のジエチルシラン($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$)を用いた。本研究では膜状のものを基板上に作製することを目指している。メラミンは加熱により気相で供給するが、ジエチルシランは室温で液体でありキャリアガスによるバブリングにより供給する。実験を実施する前に、CVD 装置へ有機金属を導入するための配管を拡張した。ここでは粉末と有機金属ガス原料を同時に基板上へ供給することが必要であるが、当初は有機金属を用いた結晶

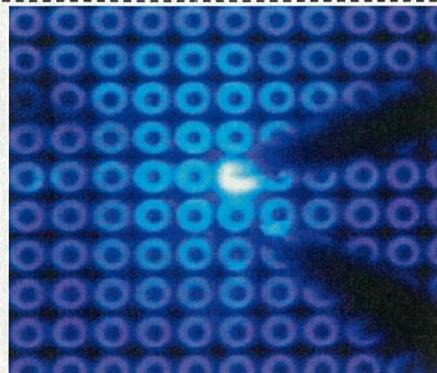
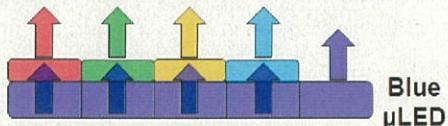


図1 青色 μLED の発光の様子。

赤(R) 緑(G) 黄(Y) 水色(C) 青(B)



従来の放射色変換手法

- ・蛍光体 $\sim 300 \mu\text{m}$
- ・コロイド状QDs $< 100 \mu\text{m}$

本申請で提案する手法

- ・原子層シートによる積層超格子 $\ll 1 \mu\text{m}$
(究極的には $< 100\text{~}200 \text{ nm}$?)

図2 本研究の着眼点。

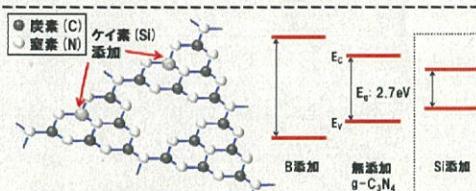


図3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ への異種元素添加によるエネルギー構造(E_g)変調

化合物半導体を提案している。例えば、原子半径が構成元素よりも小さいホウ素(B)添加により $\text{g-C}_3\text{N}_4$ をワイドギャップ化することが可能であることがこれまでに分かっている(図3)。そこで原子半径の大きい元素を添加することで、緑や赤色の可視光発光を得るためにナローギャップ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の実現を期待し得るものとして本研究を立案した。

本申請では添加元素としてケイ素(Si)添加を選定し、結晶作製技術の構築により可視光発光する低環境負荷新材料の実現に取り組み、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ から緑色発光を得ることを目的とする。



図4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作製用のCVD装置。

成長では知られている寄生反応(基板より上流側や排気配管内の混合物形成)により結晶作製が困難であった。現在は、有機金属ガスの流量の微調整や配管バルブの再選定などにより問題は解決され、g-C₃N₄へのSi添加が可能なCVD装置の構築に成功した。

g-C₃N₄は基板温度が極端に高いと膜が作製しない可能性が事前の検討で明らかであったため、有機金属が比較的低温で分解を促進する水素をキャリアガスとして選定した。しかしこれまでのg-C₃N₄膜の作製は窒素雰囲気であったため、初めにジエチルシランなしでの水素雰囲気でのg-C₃N₄膜の作製により、雰囲気ガスの変更による影響を検討した。次にジエチルシランを供給しながら実験を実施し、Si添加g-C₃N₄膜の作製に取り組んだ。作製した試料の発光特性を調べたところ、無添加のg-C₃N₄の青色発光スペクトルと比較して、Si添加後は高エネルギー(長い波長)側での発光スペクトルが得られた。

結果、考察

初めに、窒素および水素雰囲気において作製したg-C₃N₄膜の評価を実施した。図5(上)にX線回折(XRD)プロファイルを示す。異なる基板温度においてそれぞれ作製したものを見ている。XRD結果では雰囲気ガスによらず基板であるサファイアの(006)およびg-C₃N₄膜の(002)および(004)回折が主に観測された。ただし基板温度によりg-C₃N₄膜回折強度が変化し、成長速度に対して基板温度依存性が起こりえることを示唆した。図5(下)に膜厚測定から推測した基板温度に対する成長速度の変化を示す。基板温度が575 °Cが最も成長速度が高く、g-C₃N₄を構成しているC-N結合の形成を促進する温度がその温度付近であることが分かった。他方、B添加の場合、適度にg-C₃N₄膜の成長速度が減少する温度域にて取り込み効率を向上させることに成功している[1]。これはC-N結合が強固かつ安定であるため、異種元素の添加が困難であることを示している。成長速度の減少はC-N結合の分解を示唆しており、その状況に異種元素を添加することができれば、取り込み効率が向上すると期待できる。g-C₃N₄膜へSi添加をする場合も、結合の形成が促進しない温度を利用した方が取り込み効率を向上できる可能性がある。

次に、水素雰囲気下でのg-C₃N₄膜の作製がエネルギー構造に及ぼす影響を検討した。図6にg-C₃N₄膜の光吸收スペクトルを示す。窒素および水素雰囲気下にて基板温度は550 °Cとした。窒素雰囲気下にて作製した試料では、光子エネルギーが2.8-2.9 eVにて光吸收端(バンドギャップエネルギー)を示唆する吸収係数の急峻な減少を示しており、既報告の粉末状のそれとおおよそ一致した。その光子エネルギー以下の弱い吸収はバンドの裾によるものである。その一方で、水素雰囲気下にて作製した試料では、従来の2.8 eV程度に光吸收端を持つg-C₃N₄膜の吸収スペクトルに加えて1.6-1.8 eV付近に特異な吸収ピークを示した。半導体材料への不純物原子の添加に関しては古くから検討されており、例えば電気陰性度が大きく異なる異種元素はエネルギー構造においてトラップとして振る舞う。図6挿入図に、真空準位に対するg-C₃N₄のバンドアライメントと水素原子によるエネルギー準位を示す[2]。伝導帯下端付近に水素原子によるエネルギー準位が位置しており、それと価電子帯上端のエネルギー差は1.6 eV程度と観測

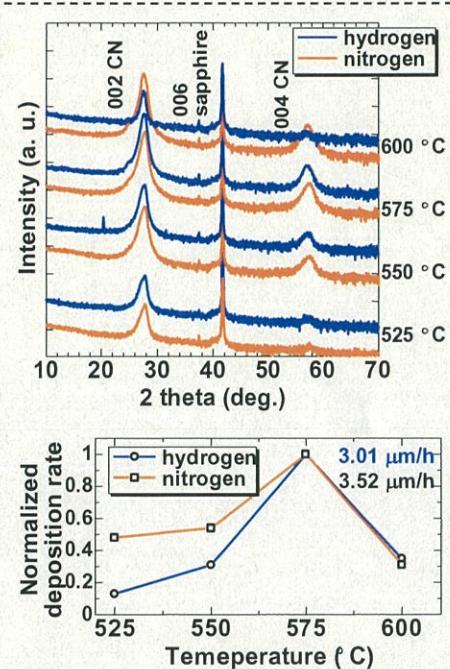


図5(上)異なる雰囲気および基板温度で作製したg-C₃N₄膜のXRDプロファイル。(下)成長速度の基板温度依存性(575 °Cで規格化)。

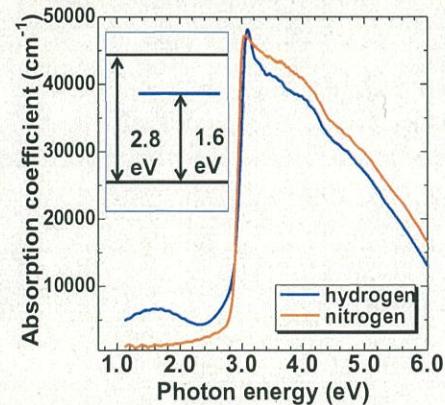


図6 異なる雰囲気下で作製したg-C₃N₄膜の光吸收スペクトル。

された特異な吸収エネルギーとおおよそ一致する。本実験結果においても、g-C₃N₄膜中で水素原子によりトラップ準位の発生が示唆される。前駆体として用いたメラミン(C₆H₆N₆)は500 °C以上でg-C₃N₄へ重合して膜状に形成する。その際に前駆体の構成元素の1つである水素はアンモニア(NH₃)として排気されが、水素雰囲気中の作製により分解が抑制されg-C₃N₄膜中に残存していると考えられる。結晶構造においてどの格子位置に取り込まれているかは現在検討中であるが、異なる雰囲気下にて作製したg-C₃N₄膜において吸収スペクトルの変化が見られた。

図7に、異なる雰囲気下にて作製したg-C₃N₄膜の発光スペクトルを示す。すべての試料から、光子エネルギーが2.6 eVにピークをもつ明瞭な発光が得られた。g-C₃N₄は炭素原子と窒素原子のsp₂(π)およびsp₃(σ)結合からなるため挿入図に示すようにそれぞれのバンドがあり[3, 4]、それに加えて図3に示す特異な原子配列により窒素原子の余分な価電子が存在し、それらが孤立電子対(LP)となってバンド構造に準位を形成する。発光スペクトルの成分を分解することにより、それぞれの遷移経路に関する発光を確認することができた。ここでLPに向かう遷移経路は、電気陰性度が大きい窒素原子によるものであるために発生していると考えられる。水素雰囲気下にて作製した試料の発光スペクトルは窒素雰囲気下にて作製したそれと比較して細く、エネルギー構造における状態密度の揺らぎが小さく結晶性の向上が示唆された。他方、図6に示したように、水素雰囲気下にて作製した試料では1.6 eV帯にて吸収を伴う光学遷移を示すエネルギー状態が見られたが、発光に関する遷移は見られなかった。以上から、水素雰囲気でのg-C₃N₄膜の作製は本研究で目指す発光材料としては影響がないことが分かった。

g-C₃N₄膜の作製においてキャリアガスを水素としてジエチルシランを供給し、Si添加に取り組んだ。図8にSi添加g-C₃N₄の発光スペクトルを示す。比較のために、無添加およびB添加のものも一緒に示した。無添加g-C₃N₄の発光ピークは2.8 eV(440 nm)付近に位置している。それに対して、Si添加のものの発光ピークは2.3 eV(540 nm)付近に変化した。ただしSi添加の発光スペクトルにみえる3.1 eV(400 nm)帶に見える発光は、下地の無添加g-C₃N₄のものである。これは申請者の立てた仮説である、CおよびNよりも原子半径の大きいSiをg-C₃N₄へ添加することで発光エネルギー(波長)を小さく(長く)できる、というものをおおかた支持する結果につながると考えている。図8にSi添加g-C₃N₄のX線光電子分光(XPS)スペクトルを示す。酸素(O)の検出は、大気暴露によって膜表面に付着したことによるものであることが分かっている。CおよびNと同時にSi添加に起因する信号が観測できた。

g-C₃N₄への異種元素添加による研究は、検討例が多い光触媒用途として一部行われているが、極端な性質変化は報告されていない。その一方で申請者は、本研究前にもB添加によるエネルギー構造の変化を実現しており、それを炭素系化合物半導体として提案している。したがって本研究成果は、その概念をより発展させる新しい成果と考えている。

[1] N. Urakami, M. Kosaka, and Y. Hashimoto, *Phys. Status Solidi B* **257**, 1900375(2020).

[2] H. Lu, Y. Guo, J. W. Martinm, M. Kraft, and J. Robertson, *Carbon* **147**, 483(2019).

[3] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, and J. Qiu, *J. Photochem. Photobiol., C* **20**, 33(2014).

[4] Z. Gan, Y. Shan, J. Chen, Q. Zhang, S. Nie, and X. Wu, *Nano Res.* **9**, 1801 (2016).

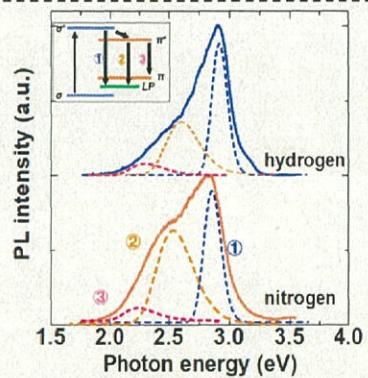


図7 無添加および異種元素添加g-C₃N₄の発光スペクトル。

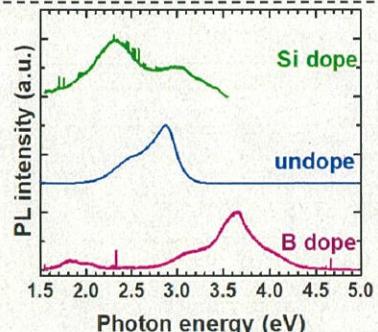


図8 無添加および異種元素添加g-C₃N₄の発光スペクトル。

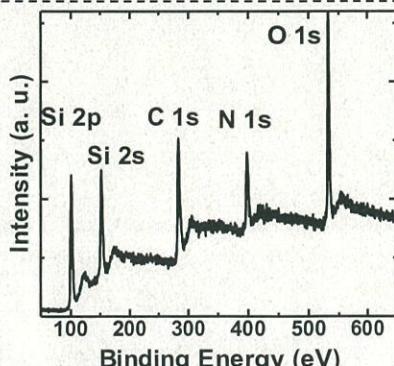


図9 Si添加g-C₃N₄のXPS分析。