特集 —— 超高圧を利用した新機能材料の創製 ——

窒化ホウ素単結晶の高圧合成

High Pressure Synthesis of Boron Nitride Single Crystals

谷口 尚*

渡邊 賢司

中山 敦子

Takashi TANIGUCHI*

Kenji WATANABE

Atsuko NAKAYAMA

In this article, current status of high-pressure synthesis of boron nitride single crystals and their properties were reviewed. In the viewpoint of the nature of the wide band gap semiconductor, cBN has promising potential so as to be easily fabricated p-n domain. The intrinsic properties of cBN has not yet been, however, realized due to their defects and impurities. By using Ba-BN solvent system, high purity single crystals of cubic and also hexagonal BN can be obtained. In particular, high purity hBN single crystals exhibit promising nature as a new candidate of deep ultraviolet-light emitter. Further study to realize semiconducting nature in hBN is important for the future work.

[boron nitride, crystal growth under high pressure, wide band gap materials, ultraviolet light emission]

1. はじめに

超高圧下における材料合成研究においては、工学的には硬質材料としての応用を意図したものが中心であり、とりわけダイヤモンド合成では1960年代のGE社による報告以来、近年では天然ダイヤモンドを凌駕する特性の高純度単結晶の合成が報告されている[1]。また、焼結体も様々なアプローチにより、高品位の耐熱性・高硬度のダイヤモンド焼結体の合成が報告されている[2, 3]。一方、ダイヤモンドに継ぐ硬度を有する立方晶窒化ホウ素(cBN)は天然に産しない物質であるが、鉄系金属材料の切削など、現在の機械加工分野における不可欠な材料として、多様なcBN焼結体の高圧合成とその特性評価が進められている[4]。このように、硬質材料の合成プロセスとして、高圧合成法は現代産業を支えるキーテクノロジーのひとつとして重要な位置づけにあると云えよう。その一方でこれ(硬質材料)以外の分野への応用としては、今後の新たな展開が待たれる状況にあるのではないだろうか。

一般的に、超高圧下の単結晶合成プロセスでは不純物の制御が容易ではなく、また、試料空間の制約などを受けるため、試料の高純度化や大型化が困難であると受け止められている。反面、高圧合成プロセスは、高圧安定相の合成のみならず、高温下で

の試料や溶媒の分解の抑制が可能であるなど、常圧下での単結晶合成プロセスでは困難な合成環境を実現できる利点がある。

現在のダイヤモンドの気相合成研究は、高圧下でのみ合成が可能であったダイヤモンドの優れた特性を膜状に発現することをモチベーションに進展した。高圧合成手法により優れた特性の単結晶を供給することは、幅広いニーズに向けた物質の持つポテンシャルを明らかにする上で意義があろう。ひとたび物質の優れた特性が理解されれば、ダイヤモンドと同様にその安定な供給のために多様な合成手法への転換が加速されると期待できる。すなわち、高圧下の平衡条件下で合成した物質においても、これまで予期されていない新規の物性、特性発現が見出されれば、その実用化を指向した気相合成法などの非平衡プロセスへの波及効果が期待できよう。

筆者らは、窒化物単結晶の高圧合成研究に携わっている。研究の動機は高圧合成における対象物質の高純度化、機能発現への個人的な興味な訳であるが、最近では“何の役に立つのか?”の問いかけに対する説明責任がつかまとう時世の様である。そのような観点では、高圧法により得られた物質の特性発現とその波及効果に上述のような期待を込めている。本稿では主にワイドバンドギャップ材料としての特性発現を指向した、窒化ホウ素単結晶の高圧合成を中

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1 物質・材料研究機構 物質研究所

Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Sciences, 1-1 Namiki Tsukuba Ibaraki 305-0044

*Electronic address: TANIGUCHI.takashi@nims.go.jp

心として取り上げた。

2. cBN 単結晶

最も単純な III-V 化合物である窒化ホウ素は、黒鉛—ダイヤモンドの關係に相当する多形を有し、黒鉛型の 2 層構造を持つ六方晶窒化ホウ素 (hBN) とダイヤモンド型の cBN が広く知られている。cBN はダイヤモンドに次ぐ高硬度物質としての特性と共に 6.2 eV 程度の大きなバンドギャップを持つことが予想されており、p 型と n 型の半導体結晶の合成、両者の接合が可能である。このように広いバンドギャップを持つことは、パワーデバイス、高温動作、紫外線発光などの半導体、光学材料に向けた多様な可能性を秘めていることになる。

Wentorf が始めにその可能性を指摘して以来[5]、1987 年に p-n 接合結晶による高温までの整流特性と電流注入による紫外線発光が報告されているが[6-8]、その後応用研究に至る進展が見られていないのは、この物質の基本的な半導体特性や発光挙動の制御を可能とする良質単結晶の育成が困難であることが原因と考えられる。以下に 2000 年以降より筆者らが関わってきた BN 結晶の高圧合成について紹介したい。

2.1 cBN 単結晶の高圧合成

単結晶の育成は 5 万気圧、1600℃程度の高圧、高温下で溶媒を利用した温度差法によって成される[8, 9]。この手法はダイヤモンドの高圧合成法と基本的に同様であるが、通常は育成溶媒としてアル

カリ金属、あるいはアルカリ土類金属のホウ窒化物を使用し、反応容器にはモリブデンが用いられる。高圧下における単結晶合成の試料構成例を Fig. 1 に示す。モリブデン容器内部に溶質原料となる hBN と育成溶媒が層状に配置される。本研究ではベルト型高圧装置を使用し、円筒状黒鉛ヒーターの中心部から上下方向に少し離れた位置に溶媒を配置し、中央の高温部から拡散した溶質原料が、溶媒の低温側で再結晶することにより単結晶が得られる。結晶が成長する溶媒の低温度側を上下どちらにするかは、原料となる溶質と育成溶媒の比重差により判断する。一般的には良質な結晶を得るためには低温側での自然核発生を抑え、種子結晶上で長時間安定な結晶成長を実現することが有効であり、ダイヤモンドではこの方法により辺長 10 mm を超す結晶が得られている。しかしながら、cBN 単結晶育成の場合、このような条件での成長速度はダイヤモンドと比較して数百倍程度遅い。現状の cBN 結晶成長技術では、Fig. 2 に示すように、良質な結晶としては最大辺長 2~3 mm 程度までの結晶が合成されている[9, 10]。

結晶の半導体化は、通常、アクセプターやドナーとなる不純物を育成溶媒中に適量添加し、これが育成中、結晶に添加されることにより実現される。p 型の cBN 結晶を得るためのアクセプターとしてはベリリウムが知られており、ダイヤモンドにホウ素を添加した場合と同様に青色の結晶が得られる。n 型の特性を発現する為のドナーとしては、シリコンや硫黄などがあげられている[5, 8]。これまでに筆者らは、ベリリウム、硫黄を添加して得られた p, n 型結晶の半導体特性を Hall 測定により評価し、それぞれの準位を明らかにしている[11, 12]。その際、

Fig. 1. Sample assembly for crystal growth under high pressure.

Fig. 2. Grown cBN single crystals.

参照試料として評価した、意図的に不純物を添加していない cBN 結晶も n 型の半導体特性を示すことが見出された[11]。この場合のドナーレベルの起源は現在まで確定していないが、反応系内に存在する酸素、あるいは炭素不純物による影響が有力な候補と考えている。これらの n 型の半導体特性を呈する結晶は Fig. 2 に示すように琥珀色を呈しており、化学分析によれば数十～数百 ppm の酸素および炭素不純物が認められ、これは n 型のドナーレベルを与えるには十分な量と云える[9]。

高圧合成により得られるダイヤモンドは通常黄色を呈しており、これは窒素を数百 ppm 含んだ Ib 型としての分類がなされている。天然には 1000 ppm を越す窒素不純物を含むものもあり、ダイヤモンドに関しては窒素が主たる不純物として知られている。合成環境下で窒素不純物を除外することは困難であり、チタンなどの窒素ゲッターを用いない限り、高圧合成ダイヤモンド中の不純物窒素を除外することはできない。これと同様の状況が cBN の高圧合成に関しても当てはまるのではないかと考えられる。

2.2 cBN 紫外線発光ダイオード (UVLED) 成長セクター間での紫外線発光

p-n 半導体の接合結晶は、あらかじめ合成した p, n のどちらか一方を種子結晶として、もう片方を育成することにより実現できる[6]。接合結晶の両端に電流を印可することにより、p-n の接合界面から 300 nm 近傍にピークを持つ紫外線の発光が観測されている[7]。これらの挙動は 1988 年当時に既に発表されているが、最近これに加えて次に述べるような興味深い挙動が見出されている。

結晶成長時に不純物を結晶中に添加する際に、そ

Fig. 3. Be-doped cBN single crystal exhibiting localization of Be dopant in (111)B facet.

の量と均質化の制御は実は容易ではない。Fig. 3 はベリリウムを添加した cBN 結晶の外観であるが、結晶中の特に (111) 成長セクター近傍に顕著な色の濃淡が見られる。同様の様子はダイヤモンドにホウ素を添加した場合でも見られ、ダイヤモンド中では窒素不純物に比較してホウ素の分布が結晶の成長セクターに依存して偏在することが報告されている。このような分布は不純物の種類や性質にも依存するが、育成時の温度、圧力等の様々な影響を受けることが知られている。2 次イオン質量分析計 (SIMS) による定量分析をおこなった結果、cBN 結晶中の青色の濃い部分と琥珀色部分ではベリリウムの濃度に倍以上の差異が見られている。濃紺部分にベリリウムが濃集しており、この領域は電気抵抗が低く、p 型の半導体特性を呈する。一方、琥珀色部分は電気抵抗が高く、別の光学的特性（ラマンスペクトルとカソードルミネッセンス）によると、その特性はベリリウムを添加していない n 型結晶のそれに類似している。このバルク結晶の上下方向、すなわちベリリウム濃度の濃淡部分を跨る方向に電流を注入することにより、Fig. 4 に示すように結晶内部からの青色の発光が観測される（その際の発光スペクトルの例も併せて Fig. 4 に示す[13]）。

添加したホウ素が局在したダイヤモンド中のドメインに同様の電流注入をしてもこのような発光現象は見られない。このことはダイヤモンド中の窒素が n 型の電気伝導に寄与しないのに対して、cBN 場合にはアクセプターであるベリリウムの濃度が低い領域では、前項で述べたように内在するドナー不純

Fig. 4. Electrical luminescence obtained from self-organized p-n domain in cBN single crystal.
Photo: UV-blue light emitted cBN single crystal.

物の影響で n 型の半導体特性が支配的であることによると推察している。

ここで紹介した結晶はアクセプターであるベリリウムが結晶成長過程で自然に特定の成長セクターに濃集すること、他のセクターでは n 型の半導体特性が支配的であることが Key になっているようである。一方、Fig. 4 に示した電流注入により得られたスペクトルは 300 nm 付近のブロードなバンドが中心であり、これは cBN のバンドギャップに対応した発光ではない。また、逆バイアスでも発光が観測されるなど、接合特性の評価と改善は今後の課題である。現状ではエレクトロルミネッセンス (EL) 素子としてこの波長領域の発光材料が簡便に合成できる点では興味を持っているが、これは結晶中の不純物や欠陥の影響を受けており、cBN 本来の特性 ($E_g \sim 6.2$ eV) を反映したものではない。

2.3 高純度 cBN 単結晶の合成

前項の cBN 半導体結晶の合成においては、p, n 型特性に由来する挙動を観察することはできたが、欠陥、不純物制御などに起因する問題が露呈した。半導体結晶づくりの王道から云えば、まず高純度の結晶を作製してドナーやアクセプターレベルの制御を行うのが本筋であろう。その原点に立ち返る意味で、cBN の高純度結晶の合成に改めて取り組んだ。

ダイヤモンドの高圧合成の場合、通常のプロセスでは窒素不純物により Ib 型と呼ばれる黄色の結晶が得られる。しかし、育成溶媒に Ti や Al 等の窒素ゲッターを添加することで、窒素不純物レベルを数 ppm 以下とした高純度結晶が合成されている[1]。このアナロジーより、cBN 中の主たる不純物と考えられる炭素、酸素ゲッターを見出すを試みた。前節で記載した結晶育成ではホウ窒化リチウムを溶媒の主体としているが、このようなアルカリ金属化合物は大気中の酸素や水分と容易に反応する。このため溶媒の合成や取り扱いとは全てグローブボックス内の清浄な乾燥窒素雰囲気下で進めているが、BN 原料中に含まれる酸素、炭素不純物は SIMS 分析によると $10^{19} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 程度であり、高純度化を指向する上ではこのオーダーの不純物の除去は必須となる。そこで筆者らはダイヤモンド育成時の窒素ゲッターと同様の効果を期待して、Ti, Al, Zr, Mg 等の還元剤を育成溶媒中に添加した結晶育成を行った。しかしながら、これまでに得られた cBN 結晶は琥珀色のままであり、酸素、炭素不純物の低減に向けた

効果は認められていない。

育成溶媒中に強い還元作用、脱炭素効果をもたらす物質の探索が課題となっていたが、試行錯誤の末、溶媒としてホウ窒化バリウムを使用した際にほぼ無色の cBN 単結晶が育成できることが見出された。この溶媒は窒化バリウムと hBN を乾燥窒素中で 1000°C 迄加熱することにより得ているが、仕込みの化学組成は $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ であるものの、X 線回折パターンからは単相ではなく、また該当する既存の報告とも合致しない。得られたほぼ無色の cBN 単結晶は電気抵抗が高く、Hall 測定によっても p, n 型等への判定は不能であった。溶融 NaOH を用いたエッチングにより点欠陥の評価を行ったところ、前出の琥珀色結晶のエッチピット密度が $10^7/\text{cm}^2$ 程度であるのに対し、ほぼ無色の結晶の場合には $10^4/\text{cm}^2$ 程度であった[14]。SIMS 分析によるとやはり琥珀色結晶の酸素、炭素濃度がそれぞれ $10^{19}/\text{cm}^3$ と $10^{20}/\text{cm}^3$ のオーダーであるのに対し、ほぼ無色の結晶ではそれぞれの不純物濃度が約 2 桁程度低減した。また無色の結晶は、カソードルミネッセンスにより Fig. 5 に示すような波長 200 nm 付近にバンド端発光と見られるスペクトルが観測された (図中には合成したほぼ無色の cBN 結晶の外観写真も示す)[14]。このスペクトルの温度変化と別に評価した吸収スペクトルより、今回観測されたスペクトルは cBN の自由励起子発光と見なすことができ、これらをもとに、cBN の間接型バンドギャップとして 6.17 eV が実験的に確定された[15]。ホウ窒化バリウム溶媒を用いることにより、これまでの琥珀色

Fig. 5. Cathodoluminescence spectrum obtained from nearly colorless cBN single crystal.

の結晶と比較して高純度化が進められたと考えているが、この詳細な原因は未解明である。バリウムは酸化物の生成エネルギーが大きく、リチウム等と比較して酸化ホウ素等への還元作用はかなり大きい。またバリウム系溶媒はリチウム系溶媒と比較し酸素や水分の影響を大きく受けやすく、劣化が進みやすいためにその取り扱いにはいっそうの注意を必要とする。cBN が溶媒中で再結晶する際に、バリウム溶媒自身の還元作用などが奏功している可能性があるが、その詳細は明らかではない。また、現状では同じ合成容器内においてもほぼ無色のものから、依然として琥珀色を呈する結晶も得られており、また結晶のサイズが大きくなるに伴い、琥珀色の色調を呈する傾向が見られている。今回初めて cBN の自由励起子発光が観測されたが、依然として不純物や欠陥に起因するブロードなスペクトルが支配的である。より良質な高純度結晶を得るためには、今後高純度化が実現するメカニズムを明らかにするなど、引き続き育成溶媒の探索・検討が必要である。

2.4 希土類添加 cBN 単結晶の合成とその蛍光特性

前節まで、半導体化による cBN のユニークな特性を引き出す過程で、高純度化に立ち返らずを得ないという、これまでの筆者らの研究の流れに沿った状況を記した。半導体材料としてのドナーやアクセプターレベルの制御に至るには、今後更に合成プロセスの改良が必要である。他方、筆者らはある程度の高純度結晶が得られた現段階で、別の不純物を付与することによる効果についても興味を持っている。

近年、GaN や AlN などのワイドバンドギャップ半導体に希土類元素を添加し、発光特性を付与しようとする試みがしばしばなされている。cBN 結晶中に希土類元素のドーピングが可能であるか？当初この問いに対して、ドイツのグループによりイオン打ち込み法による cBN 単結晶へのユーロピウム (Eu) のドーピング実験が行われた。イオン打ち込みの後に高圧下、2000°C でアニールすることにより Eu^{3+} 特有の発光特性が観測された[16]。この観測を契機に、単結晶合成時に希土類イオンの添加ができないか試行錯誤を繰り返したが、希土類元素のフッ化物を溶媒中に混合することで、cBN 結晶中に希土類元素のドーピングがなされることが明らかとなった。Fig. 6 に Eu、テルビウム (Tb) をそれぞれ添加した cBN 単結晶より得られた発光スペクトルと光学顕微鏡写真を示す。結晶の写真は電子線照射に

よりドーパした希土類イオンが励起された状態で撮影したもので、付活した希土類元素特有の赤、緑色を呈している。これらの結晶は前節で述べたホウ窒化バリウム溶媒を使用して合成しており、電子線照射をしなければほぼ無色の結晶である。それぞれの発光スペクトルはそれぞれの 3 価イオンに特徴的なものである。cBN 中での付活イオンの挙動と発光の相関など今後明らかにするべき点は多いが、これらイオンのドーピングにより cBN へ新たに発光特性が付与されたことになる。Fig. 6 に示した結晶中では SIMS 分析によれば $10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の Eu 濃度が観測されている[17]。

希土類添加による発光体の合成は何百という物質が検討され、その中でコスト、発光特性を勘案した実用化が進められている。今回の cBN の発光体は、実用性はともかく、筆者らは基礎的な興味として、cBN 中の発光センターを制御できる点に着目して

Fig. 6. Photoluminescence spectra obtained from Eu- and Tb-doped cBN single crystals.

いる。現在、ダイヤモンドアンビルセルにおける圧力測定において、ルビーのスペクトルが Mbar を超えた圧力領域や非静水圧力下でブロードニングを呈することが問題となっており、ルビーに次ぐマーカーとして Sm-YAG, Sr-ボレート の発光や、ダイヤモンドや cBN のラマンシフト等が候補として検討されている[18]。筆者はこの分野の門外漢であるが、この一連の取り組みの中で、cBN 中に適当な発光センターを制御することができれば、その圧力シフトは有用なスケールとなり得ないか、興味を抱いている。cBN は化学的に極めて安定であり、構造的にもルビーよりも強固である。現在までのところ、Eu, Tb, サマリウム (Sm) 起源の発光スペクトルが得られており、発光中心を制御するための自由度は cBN の場合はダイヤモンドのそれと比してかなり大きいと云えそうである。

3. 高純度 hBN 単結晶

高圧下、温度差法で良質の cBN 単結晶を得るうえで、hBN/cBN 相境界近傍で cBN の多核発生を抑える必要がある。この際、長時間の育成において hBN も再結晶化する[19]。これは特に合成時の圧力が cBN の生成下限に近いような低圧力の場合に顕著であり、同一の圧力下における hBN と cBN の密度差が大きく、同様の原子数でも低密度相の hBN の方がより早く結晶の臨界核の大きさに到達するた

めとして理解されている。筆者らは前節で述べたように良質の cBN 単結晶を得ることを主たる目的としてきたが、合成した結晶の純度はその色調と透明度によりある程度の識別が可能である。

前節で述べたような自由励起子が観測されるような高純度 cBN の合成時に、同時に再結晶した hBN 単結晶は無色で透明度が高い。この結晶の光学的特性をカソードルミネッセンスにより評価したところ、Fig. 7 に示すように高輝度の紫外線発光が観測された。これは高圧合成した IIa 型ダイヤモンドの自由励起子発光と比較しておよそ 1000 倍の輝度を示す。溶融 NaOH によるエッチングではエッチピット密度は $10^4/\text{cm}^2$ 以下であり SIMS 分析によると酸素、炭素不純物濃度はそれぞれ $10^{17}/\text{cm}^3$ 及び $10^{18}/\text{cm}^3$ 程度であった。

観測した吸収スペクトルと CL スペクトルの温度変化、寿命等より、Fig. 7 に示すスペクトルは自由励起子発光であり、hBN がバンドギャップ 5.97 eV の直接遷移型の半導体であることが強く示唆される。更に筆者らは hBN の劈開面を利用して平行平板を作り、それぞれの端面をミラー面とするレーザ共振器構造を作製し、電子線をフォーカスすることにより励起したところ、波長 215 nm の発光が、

- ある電流値にて急激に発光強度が増大する（レーザしきい値の観測）
- 上記電流値の前後で発光スペクトル線幅が減少および発光ビーム強度の角度分布が変化するなどのレーザ動作に特有の現象をおこすことを見い

Fig. 7. Cathodoluminescence spectrum obtained from hBN single crystal.

Fig. 8. 215 nm laser emission spectrum obtained from hBN single crystal excited by electron irradiation.

だし (Fig. 8), 室温レーザ発振を確認した。これらの詳細については別の解説を参照されたい[20, 21]。

hBN は、古くから絶縁体や耐熱材料として広く応用されている物質であるが、種々の評価に適する良質の単結晶が得られた例はなく、とりわけバンド端近傍の電子励起状態などに着目した研究はなされていなかった。今回高圧合成により得られた高純度 hBN 単結晶により、バンド端近傍で強烈な発光強度を持つ自由励起発光 (215 nm) が見出された。さらに電子線励起であるが、観測された発振は固体レーザとして最短波長 (215 nm) である。hBN 単結晶自身も化学的・熱的安定性に優れ、紫外線レーザ照射にも高い耐性を持つなど、hBN は原理的に紫外光デバイス材料として高いポテンシャルを持つ物質であることが見いだされたことになる。

4. おわりに

紫外線固体発光素子の開発研究において、発光波長の短波長化は情報記録分野のみならず、除菌や殺菌等の環境保全分野等の新たな需要に向けて重要な研究課題であり、現在国際的に活発な競争がなされている。遠紫外 (DUV) 発光材料としては現在 AlGaIn などの化合物半導体の Al 組成を制御することによりバンドギャップを広げる、いわゆる GaN 系化合物半導体の延長としての実現が考えられており、発光材料として高効率な最短発光波長は理研のグループによる 230 nm 帯が最も短い波長となっている。今回見出された hBN 単結晶による室温レーザ発振はこれまでの最短波長であり、今後、DUV 発光素子としての hBN の応用展開を期待している。

本来、hBN は黒鉛と同様に常圧安定相である。筆者らの研究の主軸は cBN 単結晶の高純度化にあり、今回の高純度 hBN 単結晶はその過程で見出された。過去にも hBN 結晶合成の報告はなされているが、多岐にわたる結晶合成プロセスの中で、不純物制御の点で必ずしも優位とは云えない高圧法によりそのバンド端特性が初めて見出されたことになる。今回用いた育成溶媒は常圧下での扱いが困難であり、高圧合成法が hBN の高純度化にマッチしていたことが幸いしたと認識している。尚、この hBN について云えば、今回直接遷移型半導体としての特性を強く示唆する光物性が観測されているのに対して、理論計算の立場からは間接型との主張がなされており、結晶の構造モデルを考慮した総合的な検討が必

要である。更に DUV 発光素子としての高効率化を図る上で最大の課題は、半導体化のためのドーピングプロセスを見出すこと、そして更なる高純度、低欠陥化と共に大面積化を確立することである。これらの取り組みにおいて、筆者らは気相合成法との相補的な位置づけで、今後も高圧法の果たす役割も重要であると考えている。また、cBN に関しては、ドーピングの自由度が高いため、半導体化のみならず、希土類や磁性金属元素の添加効果、あるいはダイヤモンドとのヘテロ接合による新たな機能の発現なども興味深い。結晶の更なる良質化、大型化は依然として大きな課題であるが、近年、気相合成法により cBN 薄膜成長へのブレイクスルー[22] がなされており、今後はこれと相補的な本高圧法と併せた応用展開が進むことを期待している。

冒頭にも述べたが、これまでの高圧下の材料合成研究ではダイヤモンドを対象としたものが研究者数、論文数共に他を凌駕しており、分野別に判断すると硬質材料への応用を指向したものが大半となろう。他方、近年のダイヤモンド合成研究の進展に伴い、この領域は成熟された分野としての位置づけがなされ、その研究者数は世界的に漸減傾向にある。我が国でも放射光の利用を初めとした高圧下の物性研究等と比較して、超高圧力下で物質・材料合成を指向している研究者数は減少傾向にある。しかし逆に言えば、その分競争が激しいわけではなく、オリジナリティーを発揮しやすい分野と云えるのではないだろうか。もちろん材料合成プロセス全般の中で、高圧法は実用化を第一義とした場合には試料スケールやコストなどで不利な点もあるが、物質・材料探索等の合成プロセスとしてこれを補うだけの魅力を有している。新たな物質の特性発現や新物質の創製を進める上で、反応性溶媒の利用や雰囲気制御 (揮発性成分の封止)、流体相の活用、ドーピングによる機能発現など、多様な応用分野に向けて沢山の合成のアイデアを検証する場として、多くの若手研究者の参入を期待したい。

参考文献

- [1] H. Sumiya, N. Toda, S. Satoh: New Diamond and Frontier Carbon Technology, **10**, 233 (2000).
- [2] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya: Nature, **421**, 599 (2003).
- [3] 赤石實: 高圧力の科学と技術, **13**, 36 (2003).
- [4] 角谷均, 上坂伸哉: New Diamond, **55**, 14 (1999).

- [5] R.H. Wentorf, Jr.: J. Chem. Phys., **36**, 1990 (1962).
- [6] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, O. Fukunaga: Science, **238**, 181 (1987).
- [7] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka, S. Yamaoka: Appl. Phys. Lett., **53**, 962 (1988).
- [8] O. Mishima, K. Era: *Electric Refractory Materials*, ed. Y. Kumashiro (Marcel Dekker, Inc., New York 2000), p. 495.
- [9] T. Taniguchi, S. Yamaoka: J. Cryst. Growth, **222**, 549 (2001).
- [10] T. Taniguchi, S. Yamaoka: New Diamond and Frontier Carbon Technology, **10**, 291 (2000).
- [11] T. Taniguchi, T. Teraji, S. Koizumi, K. Watanabe, S. Yamaoka: Jpn. J. Appl. Phys., **41**, L109 (2002).
- [12] T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, S. Yamaoka: Diamond and Relat. Mater., **12**, 1098 (2003).
- [13] T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, S. Yamaoka: Appl. Phys. Lett., **81**, 4145 (2002).
- [14] T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi: Phys. Stat. Sol. (a), **201**, 2573 (2004).
- [15] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda: Phys. Stat. Sol. (a), **201**, 2561 (2004).
- [16] U. Vetter, H.C. Hofsass, T. Taniguchi: Appl. Phys. Lett., **84**, 4286 (2004).
- [17] A. Nakayama, T. Taniguchi, Y. Kubota, K. Watanabe, S. Hishita, H. Kanda (submitted).
- [18] T. Kawamoto, K. Matsukage, T. Nagai, K. Nishimura, T. Mataka, S. Ochiai, T. Taniguchi: Rev. Sci. Instrum., **75**, 2451 (2004).
- [19] O. Fukunaga, S. Nakano, T. Taniguchi: Diamond and Related Mater., **13**, 1709 (2004).
- [20] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda: Nature Materials, **3**, 404 (2004).
- [21] 渡邊賢司, 谷口尚, 神田久生: レーザー加工学会誌, **12**, 37 (2005).
- [22] S. Matsumoto, W. Zhang: Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L442 (2000).

[2005 年 9 月 1 日受理]