

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21110011

研究課題名(和文)次世代透明半導体・高密度窒化ホウ素のプラズマ・レーザーによる低コスト合成法

研究課題名(英文) Fundamental studies on the low-cost production of high-density BN films by laser-plasma synchronous vapor deposition methods for the next-generation transparent wide bandgap semiconductor materials

研究代表者

小松 正二郎 (Komatsu, Shojiro)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：60183810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,400,000円、(間接経費) 10,920,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では“ナノ界面とプラズマの相互作用”の効果で作製された材料において発現する状況を実験的に作り出し、その結果を理論的に解析することによって本プロジェクトの主題を物質科学の側面から追求した。ここではX線解析による結晶構造決定が重要な役割を果たし(1)新たな多形構造の合成・発見に導いた。これらの多形構造を一般無機化学的に解析する新たな手法として、(2)Komatsu Diagramを提案し、hexagonality、close-packing index、準安定エネルギー、イオン結合性指数Iの四者間にある規則性を明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we utilized the effects caused by the interaction between plasma and nano-interface of materials. We pursued this subject from the stand point of view of materials science. The structural analyses of obtained materials by using x-ray diffraction played an important role, and which led to discoveries of new polytypes of sp³-bonded BN. In order to understand their nature in terms of inorganic chemistry, we newly introduced Komatsu diagram, in which crystallographic indices such as hexagonality, close-packing index, metastable energy, and iconicity are found to be related systematically. As to the growth mechanism of the metastable polytypic forms, we found a consistent relationship between the B-N bond lengths and preferably grown structures. This led us to find the Bond-Strength Initiative Rule in the CVD growth of metastable structures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物理学一般

キーワード：窒化ホウ素 薄膜 プラズマ レーザー 結晶化学 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

窒化ホウ素は炭素と同様の結晶形を示し、①グラファイト的構造の柔らかい sp²-結合性 BN と②ダイヤモンド的構造の硬く高密度の sp³-結合性 BN に大別できる。これらは難燃性であり、かつ 6 eV 相当の広いバンドギャップを持つため可視域で透明な絶縁体である。一方、高温高压合成による高密度 BN 合成時のドーピングにより、p 型 n 型双方の半導体化も成功している¹。したがって、高密度 BN により、物理的に極めて安定で透明なワイドバンドギャップの半導体としてユニークな電子材料の実現が期待されてきたが、従来の高温高压合成は産業化には適さないため、ダイヤモンドの例に習った気相合成による薄膜化が試みられてきた。この場合、熱力学的非平衡相としての高密度 BN の合成には、熱平衡から遠く離れた状態 (far-from-equilibrium states) の関与が必須であると考えられている²。プラズマプロセスは、電子的励起種を多く含み、それらの関与する化学反応が通常の反応経路とは異なる可能性が高まるため、この目的に適すると考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、「プラズマナノ界面と揺らぎの大きなナノ系」の特質を積極的に利用すること、特に、物質合成において、(a) 結晶の相変化 (b) 結晶の成長 (c) 相変化と成長の相乗作用、の三点における効果を研究し、新しい学術分野を探索・提案することを目的とする。

3. 研究の方法

プラズマ CVD において、紫外レーザー (193nm) を結晶しつつある成長表面に照射する効果として、(A) 光誘起相変化と (B) 光誘起表面成長化学反応の二点があり、本研究では、その両者の実験的に探求した。また、第一原理計算の助けを得て、新しい結晶構造化学的手法の開拓を行う。更に、薄膜構造の解析法として、コリメータにより細線化した X 線を用いて XRD ピーク強度をマッピングする手法を新たに導入し、この新手法によって、プラズマ・レーザー複合化 CVD 法により得られた BN 薄膜の解析を行う。

4. 研究成果

4-1. 無機結晶化学-新規多形構造の形成と新法則の発見

無機結晶化学的成果として、われわれの方法によって (1) sp³-結合性 BN 及び、sp²-結合性 BN の新規結晶構造 (新規多形構造) が成長することの発見、(2) それら多形構造を理解、解析するための新しい観点・方法の開発が得られた【S. Komatsu, K. Kobayashi, et al, J. Phys. Chem. C 114, 13176-13186 (2010)】。

さらに、本手法による sp³-結合性 BN 高密度相の生成における 193nm エキシマレーザー照射の役割を調べる目的で、変調プラズマ CVD によって得られた sp²-結合性 30H-BN 薄膜を前駆体とする post-deposition laser irradiation の実験を行った。パターンは明確にシャープで強いピーク群とその他の弱いノイズなピーク群に別れた。前者は結晶性の高い sp³-結合性 6H-BN であり、格子定数は、 $a = 2.493 \text{ \AA}$, $c = 12.54 \text{ \AA}$ であった。後者は、結晶性の低い sp²-結合性 30H-BN であつた。この結果から、結晶性の低い sp²-結合性 30H-BN が結晶性の高い sp³-結合性 6H-BN に光誘起相変換されたことが実験的に実証された。小林による第一原理計算の結果では、多形間の B-N 結合距離 p の違いは殆ど出ていないが、実験的な測定結果では、それらの違いは顕著である。即ち、

$$6H(1.539 \text{ \AA}) < 5H(1.552 \text{ \AA}) < 30H(1.558 \text{ \AA}) < 3C(1.566 \text{ \AA}) < 2H(1.570 \text{ \AA}) \quad (1)$$

今回、結晶性の著しく高い 6H-BN が支配的に成長する実験結果を得ているが、これは分析結果から、6H-BN が sp³-結合性 BN 多形のなかでは結合的には最も強いことに見事に対応している。これは気相からの結晶成長機構における原理的な規則を示唆している。即ち、初期核生成を支配する熱力学は局所的なものであり、化学反応速度論的に律速されているため、バルクを対象にした計算結果 (立方晶 BN が最も安定) とは異なり、結合の強い系の反応速度が速い (活性化エネルギーも低い) という理由によって、優先的に進行する。これを我々は、Bond-Strength Initiative Rule と命名した。さらに、我々の実験結果では、cBN (3C) よりも、6H, 5H, 30H が優先的に成長する結果を得ているが、この結果も、これら多形が、上記結合強度の序列 (1) において、cBN よりも結合強度的に強いことに整合している。

更に、小林の第一原理計算による結晶多形の熱力学的安定性の検討と得られた実験結果の比較により、BN を含む二元系化合物における多形現象に関する重要な法則性を発見することが出来た。ここで、多形結晶構造解析の手法として、三つの指標、hexagonality H 、小松の定義による close-packing index D 、及び Pauling によるイオン結合性指数 ID を導入した。結晶構造は一般的に剛体球の最密充填構造を基礎に解釈できるが、二元系化合物の場合、構成二元素の電気陰性度の差により、共有結合にイオン結合性が加わるため、最密充填構造からのズレが生じる。そのズレの程度を、close-packing index D として、 $D = 100 [(h/a) - (2/3)^{1/2}] / (2/3)^{1/2}$ と定義した。更に、二元系化合物 AB におけるイオン結合性指数 ID は、Pauling により $ID = 1 - \exp[-0.25(EN_A - EN_X)^2]$ と定義される。ここで、 EN_A , EN_B は、それぞれ、構成元素 A, B の電気陰性度である。

各多形の熱力学的準安定性 ΔE を hexagonality H の関数としてプロットした結果、BN ($ID = 0.23$) と AlN ($ID = 0.41$) ではそれぞれ線形関係が見られるが、傾きが逆になる。即ち、BN では立方晶で最も安定で、ウルツ鉱型で最も不安定になり、その他の多形はきれいにその間に線形に並ぶ。一方、AlN ではその逆で、ウルツ鉱型が最も安定、立方晶が最も不安定になる (図は省略)。

close-packing index D を hexagonality H の関数としてプロットしたものが、図 1 である。BN では、立方晶 (最密充填構造) から hexagonality が增加するにつれて、単位胞が c 軸方向に伸びて準安定化が進むが、AlN では逆で、hexagonality の増加につれて c 軸方向に縮んで安定化する。これは、 $Al\delta-N\delta+$ の c 軸方向のイオン結合性カップリングによる構造安定化に対する寄与を示す。BN よりもさらにイオン結合性の寄与の少ない SiC ($ID = 0.09$) では、図 1 における傾き (hexagonality \rightarrow イオン結合性カップリングの効果) が少なく、又、イオン結合性がゼロのダイヤモンドでは、傾きがゼロになる。これにより hexagonality H が、二元系多形結晶 AB において『 $A\delta-B\delta+$ の c 軸方向のイオン結合性カップリングによる構造安定化への寄与』を示す指標であることを明示・証明することが出来た。この発見は、今後、多形新材料の半導体化のためのドーピングや三元系化合物半導体への拡張などにおける材料設計において重要な指針の一つとなる。

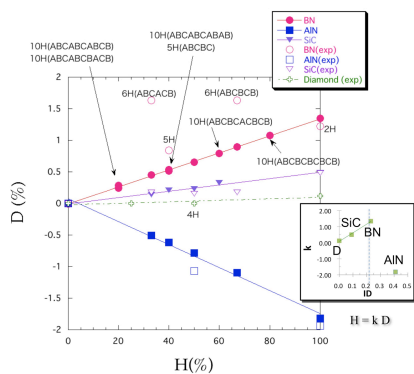


図 1 hexagonality H の関数としての close-packing index D

4-2. BN 多形半導体によるヘテロ接合の形成とその太陽電池への応用

BN は 6 eV 程度のバンドギャップをもつため、基本的に可視領域において無色透明な絶縁物であるが、適度なドーピングによりその透明性を維持しつつ半導体特性を実現することは可能である。しかし、デバイス作製に必要な薄膜化が可能な気相成長法においては、デバイス作成可能なまでに効果的な半

導体化が難しかった。われわれは光誘起プラズマ CVD というオリジナルの手法により、その実用化に向けて基礎的な知見を得るとともに、デバイスの試作を行った【S. Komatsu, Y. Sato, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 225107 (6pp)】。

New method for the synthesis of BN, photo-induced doping method

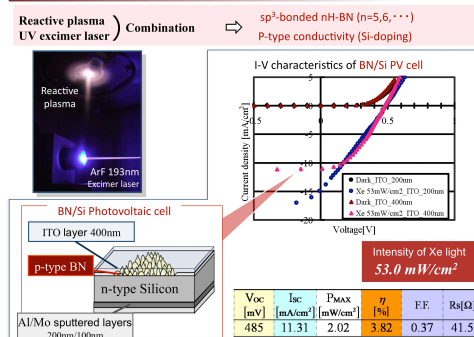


図 2 BN/Si ヘテロ接合太陽電池の試作結果

図 2 に結果を示す。受光面である BN 表面には ITO スパッタ膜透明電極を作製し、シリコン裏面には Al/Mo スパッタ膜電極を作製した。この構成において、変換効率は 3.82% を達成出来た。可視域での透明性が高い BN が受光面であることのメリットが活かされており、BN/Si 界面付近までフォトンが効率的に到達し得る。ここでは基本的に Si 側が可視光による光電流の生成に寄与しているが、潜在的には紫外光領域による光電流の生成も期待できる。この結果により、BN に固有の物理的、化学的な安定性 (頑丈さ) を活かした、耐候性・信頼性・長寿命に特化した太陽電池の将来的な実用化可能性を示した。

4-3. 非線形力学系としての電界電子放出現象

本 BN 薄膜の特性を活かした電界電子放出現象【S. Komatsu, et al., J. Appl. Phys. 101, 084904(2007)】の特異性 (遷移現象) は、従来のフォーラー・ノルトハイムの式では理解できなかった。ここでは、非線形力学系モデルを用いることで、初めてその本質が解明できた【S. Komatsu and M. Shiratani, Far-East J. Dynamical Systems 18(1), 33-52(2012)】。

電界電子放出現象は、プリゴジン等によって開拓された不可逆過程の熱力学における非平衡定常状態であり、エントロピー生成速度最小の原理 (Minimum Entropy Production Principle) が成立する。この系をひとつの電子回路として考えると、抵抗 (R) はエネルギーを散逸すると同時にエントロピーを生成している。

したがって、系のエントロピー生成速度は、単純に、 $dS/dt = RI^2/T$ と表すことができる。ここで T は温度である。したがって、

MEP 原理によれば、与えられた電流値 I と温度 T に対して、複数のエミッターが存在する系に於ける電流の分布は、電流がひとつのエミッターに局所化するよりも、多数のエミッター間に分布して全体の抵抗値 R が下がるように分布する。二次元力学系の場合には、最終のヤコビアン行列 M に対する固有値を調べることで、系の安定性の解析が行われる。論文に詳述したように、各パラメータの最適化も含めれば、この手法が極めて良好に実験結果を説明することが判明した。

4-4. パルス・レーザーによる大きい化学的非平衡の周期的導入を伴うプラズマ CVD における階層的秩序形成

揺動励起による非線型現象と物質科学の交差する未知の領域が、本新学術研究の開拓すべきフロンティアである。本研究では、プラズマ CVD という本来、反応拡散系でありながら、従来は、そこでパターン形成が生じ得ない条件下（力学系としての解析で云々と、ひとつの basin に相当するであろう）でしか用いられていなかったために、それが意識されなかった系に、生成系の相対的回転運動とパルス・レーザーによる周期的エネルギー注入を導入することで、三段階の階層的なパターン形成が生成することを実験的に発見した【S. Komatsu, M. Shiratani, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 010202 (1-6)】。

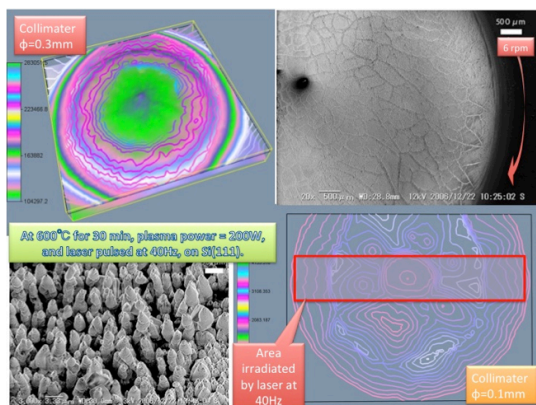


図3 XRD マッピング (左上図、右下図) と低倍率 (右上) 高倍率 (左下) SEM 像。

レーザー・プラズマ複合化 CVD プロセスにおいて、マイクロコーン分布がフラクタル・パターンを形成することは、本プロジェクト以前に実験的に見出し、その理論的解析も行っている。これは、プラズマ CVD という反応拡散系において、パルス・レーザーによる表面反応の周期的励起を導入することによって実現した自己組織的秩序形成として、新しい物理化学的現象であり、又、BN マイクロコーンの電界電子放出への応用に関しても、重要

な研究であった。

この新しい試料解析法によって、従来、SEM によっても、光学顕微鏡によっても見えなかった、もうひとつの隠された秩序形成が見出された。

即ち、①SEM によって示されてきた BN ミクロコーン、②光学顕微鏡および SEM によって示されてきたフラクタル・パターン形成、③光学顕微鏡による回転基板上のサブミリオオーダーの同心円状のパターン形成、④XRD マッピングにより発見された BN 膜厚分布のパターン形成、という少なくとも、3 相の階層性をもつ自己組織的秩序形成が出現していることが判明した。

4-5. サブミクロン-ナノ領域における光学-化学作用としての紫外光励起プラズマ CVD

SEM 観察により、レーザー支援プラズマ CVD により成長した sp³-結合性マイクロコーンの周囲に同心円状の波紋模様が発達していることが、多くの試料で見出された。典型例において、それらは 0.4 μm の等間隔で広がり、コーンから離れるにつれて減衰していた。この波紋模様の発生機構として、薄膜表面への直接光とコーン表面からの反射光の干渉モデルを提案し、これは測定結果とよく一致した。コヒーレントな紫外レーザー光 (193nm) の波動性に起因するサブミクロン領域での光学効果として興味深い一方、本手法による結晶成長が光励起表面反応の結果であることを実験的に証明できた【S. Komatsu, M. Shiratani, J. Mater. Res. 29 (2014) 485-491】。

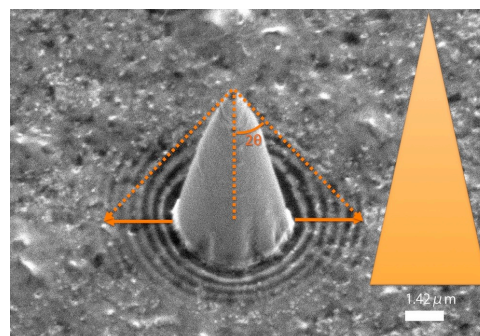


図4 BN マイクロコーンの周囲に同心円状に発達した波紋模様。右の円錐は、傾斜を補正したコーンの側面図。

4-6. まとめ

以上を省みて、われわれの手法は、“ナノ界面とプラズマの相互作用”を直接見る(検出する)のではなく、その効果がマイクロ、マクロレベルで発現する状況を実験的に

作り出し、その結果を理論的に解析することで、本プロジェクトの主題を物質科学の側面から追求するという形になったことに気付かされる。

その場合、本プロジェクトで導入した X 線解析装置による結晶構造決定が重要な役割を果たし、新たな多形構造の合成・発見に導いた。これらの多形構造を一般無機化学的に解析する新たな手法として、Komatsu Diagram を提案し、①hexagonality、②小松の定義による close-packing index、③小林による第一原理計算から評価した準安定エネルギー、④Pauling によるイオン結合性指数 ID の、四者間にある規則性を明らかにできた。更に、ここで発見された複数の sp³-結合性多形における B-N 原子間結合距離（結合エネルギーの指標）を X 線解析により明らかにし、この実験データに基づいて、レーザ支援プラズマ CVD における非平衡相の発現する機構として、Bond-Strength-Initiative Rule を発見・提案した。これにより、初期核生成を支配する熱力学は局所的なものであり、（非平衡相）結晶構造の発現が、化学反応速度論的にコントロールされた結果であることを立証した。

上述の BN 結晶成長とパターン形成に関連して重要な成果として、BN ミクロコーンの周囲に発達した同心円状波紋模様の発見とその定量的解釈が位置付けられる。これによって、サブミクロン-ナノ領域における光化学作用としての紫外光励起プラズマ CVD において、薄膜成長が光励起表面反応であることの直接的な証明が得られたと考えている。

本研究では、プラズマ CVD において、成長しつつある薄膜表面へのエキシマレーザ（193nm）の照射が導入する大きな化学的非平衡性が、見出された諸現象の駆動力として背後で働いていた。そのもたらす結果の学術的意味を材料科学・物質科学的観点から探求することが本研究の主題であった。プラズマ-ナノ界面相互作用の探求という主題に関しては、（物質科学的であると言う意味で）間接的ではあるが、肉薄できる成果が得られた。「揺らぎ」自体が表に現れる研究は行わなかったが、今回対象とした非線形的現象、大きな化学的非平衡における現象自体に於いて、相変化、主たる光化学反応の遷移等が、「揺らぎ」を契機としていたことは明らかである。「物質材料科学とプラズマナノ界面と揺らぎ」という三題嚆としては、本研究において、特に無機化学的意味、結晶成長論的意味に於いて、新たな学術分野を開拓しつつあったことを自負している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 12 件）

[1] Shojiro Komatsu, Masaharu Shiratani: Formation of microcones accompanied with

ripple patterns in laser-activated plasma CVD of sp³-bonded BN films, *J. Mater. Res.* 29(2014)485-491. 査読有

[2] Shojiro Komatsu, Masaharu Shiratani: Self-organized formation of hierarchically-ordered structures in laser-activated plasma CVD of sp³-bonded BN films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53(2014)010202(1-6). 査読有

[3] K. Kobayashi and S. Komatsu: "First-Principles Study of AlBN and related polytypes, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* 38(2013)485-492. 査読有

[4] Kazuaki KOBAYASHI and Shojiro KOMATSU: First-Principles Study of 8H-, 10H-, 12H-, and 18H-SiC Polytypes, *Journal of the Physical Society of Japan*, 81(2012)024714-11,13. DOI 10.1143/JPSJ.81.024714. 査読有

[5] Shojiro Komatsu and Masaharu Shiratani: ELECTRON FIELD EMISSION FROM sp³-BONDED BN MICROCONES AS A NONLINEAR COOPERATIVE PHENOMENON, *Far East Journal of Dynamical Systems*, 18(2012)33-52. 査読有

[6] K. Kobayashi and S. Komatsu: First-Principles Study of Various BN, SiC, and AlN polytypes, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* 37(2012)583-588. 査読有

[7] Shojiro Komatsu, Kazuaki Kobayashi, Takahiro Nagata, and Toyohiro Chikyo: New Phases of sp³-bonded Boron Nitride Prepared by Photo-Assisted Plasma Processing Methods: The Fundamentals and Applications to Electronic Devices, *AIP Conf. Proc.* 1393(2011)31-33, DOI 10.1063/1.3653601. 査読有

[8] S. Komatsu, K. Kobayashi, Y.Sato, D.Hirano, T. Nakamura, T.Nagata, T.Chikyo, T.Watanabe, T.Takizawa, K.Nakamura, T.Hashimoto: Photoinduced Phase Transformations in Boron Nitride: New Polytypic Forms of sp³-Bonded (6H- and 30H-)BN, *J. Phys. Chem. C* 114(2010)13176-13186. 査読有

[9] Kazuaki Kobayashi and Shojiro Komatsu: First-Principles Study of 30H-BN Polytypes *Materials Transactions*, 51(2010)1497-1503. 査読有

[10] Kazuaki Kobayashi and Shojiro

Komatsu: First-principles study of 6H-AlN under various pressure conditions, Journal of Physics: Conference Series, 215(2010)012111(9pp). 査読有

[11] S. Komatsu, Y. Sato, D. Hirano, T. Nakamura, K. Koga, A. Yamamoto, T. Nagata, T. Chikyo, T. Watanabe, T. Takizawa, K. Nakamura, T. Hashimoto, M. Shiratani: P-type sp³-bonded BN/n-type Si heterodiode solar cell fabricated by laser-plasma synchronous CVD method, J. Phys. D: Appl. Phys. 42(2009)225107(6pp). 査読有

[12] K. Kobayashi and S. Komatsu: “First-Principles Study of 10H-BN and 10H-AlN”, Journal of the Physical Society of Japan, 78(2009)044706(8pp). 査読有

[学会発表] (計 48 件)

[招待講演]

(1) 小松正二郎, 小林一昭, “Gigantic polytypes of sp³-bonded boron nitride prepared by plasma-laser hybridized CVD” (招待)、iPlasma Nano-III、2012/2/27-2012/3/1、Pulay Desau, Malaysia.

(2) 小松正二郎, “Fabrication of photovoltaic devices based on sp³-bonded BN by laser-plasma hybrid CVD method and some related matters” (招待)、Topical workshop on Green plasma-nano technology, 2011/10/18, Suwon, Korea.

(3) 小松正二郎, “Laser-plasma hybrid processing of new BN crystalline films; basic ideas behind their growth and applications” (招待)、レーザー学会代 4 1 8 回研究会「レーザー応用」、2011/9/12、阿蘇ファームランド.

J. Phys. D, 42, 225107(2009).

(4) 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕, “New semiconducting BN films with sp³-bonded polytypic structures and functional morphologies prepared by laser-plasma synergetic deposition methods” (招待) 2nd International Workshop on Plasma Nano-Interfaces、2011/3/1-3/4、Slovenia, Krvavec.

(5) 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕, “New phases of sp³-bonded boron nitride prepared by photo-assisted plasma processing methods: the fundamentals and applications to electronic devices” (招待)、ICACNM-2011、2011/2/23-2/26、Chandigarh, Panjab University.

(6) 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕, “New semiconducting BN films with

sp³-bonded polytypic structures and functional morphologies prepared by laser-plasma synergetic deposition methods”、(招待)、ICNC 2011、2011/1/7-1/9、India, Kottayam, Mahatma Gandhi University.

(7) 小松正二郎, “Photo-assisted CVD of dense BN: the growth mechanism and applications” (招待)、九州表面・真空研究会 2010 (兼) 第 15 回九州薄膜表面研究会、2010/6/12、九州大学 伊都キャンパス.

(8) 小松正二郎, “BN/Si ヘテロ接合太陽電池 / BN/Si heterodiode solar cell fabricated by laser-plasma synchronous CVD method” 第 3 回電気電子工学セミナー (九州大学システム情報科学研究所 2010/3 月 23 日) (招待講演)

(9) 小松正二郎, “高密度 BN 薄膜のプラズマ・レーザプロセスによる成長原理と半導体化 / growth mechanism and doping of dense-phase BN prepared by plasma-laser synchronous processing” 仙台プラズマフォーラム・プラズマナノバイオニクス基礎研究 (東北大学, 2010/3 月 13 日) (招待講演) .

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

名称: 電界電子放出特性を利用する自己造形的表面形状を有する SP 3 結合性窒化ホウ素薄膜とそほ製造方法及びその用途

発明者: 小松正二郎 他

権利者: 物材機構

種類: 韓国特許

番号: 10-1159047

取得年月日: 2012 年 2 月 28 日

国場以外の別: 国外

(以下紙面の都合により省略)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松正二郎 (KOMATSU, SHOJIRO)

物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号: 60183810

(2) 研究分担者

小林一昭 (KOBAYASHI, KAZUAKI)

物質・材料研究機構・理論計算ユニット・主幹研究員

研究者番号: 00354150

知京豊裕 (CHIKYO TOYOHIRO)

物質・材料研究機構・ナノエレクトロニクス材料ユニット・ユニット長

研究者番号: 10354333