

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007 ～ 2010  
 課題番号：19360022  
 研究課題名 (和文) プラズマ支援レーザ CVD 法による 5H-BN ミクロコーン薄膜の大気中電界電子放出  
 研究課題名 (英文) Electron field emission from sp<sup>3</sup>-bonded 5H-BN micro-cones prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition  
 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・半導体材料センター・グループリーダー  
 研究者番号：70343845

研究代表者の専門分野：プラズマプロセス、レーザプロセス、材料学  
 科研費の分科・細目：  
 キーワード：プラズマ、レーザ、電子放出、BN、薄膜

#### 1. 研究計画の概要

本研究は、自己組織的に形成された BN ミクロコーン電子エミッター薄膜が大気中で電界電子放出するという独自発見の新現象を対象とし、同現象の基礎的な解明と、ミクロコーン形成機構の解明、およびその構造・分布などの制御により、実用化に向けての基礎を固めることを目的とする。

#### 2. 研究の進捗状況

- (1) 「BN ミクロコーン電子エミッターによる大気中電界電子放出」が、非線形共同現象であることを、新たに考案した力学系モデルを実験結果に適用することにより解明した (論文投稿中)。
- (2) 導電性の起源の解明。本来絶縁体である高密度 BN が電子放出を可能にするような導電性を持つことは不可解であるが、これは、Si のレーザ支援ドーピングによる半導体化 (p 型) によるものであることを実験的に明らかにできた (論文化)。
- (3) BN ミクロコーンエミッター性能の基板材質依存性の解明。本 BN が Si ドープの P 型半導体であることから、ショットキー障壁を伴う接合になる材質は避けるべきであること、n 型基板を採用した場合の整流効果を設計上考慮しなければならないこと等、実験的に明らかにできた (論文化)。
- (4) ミクロコーン形成機構が、基本的にデポジションではなく、アブレーション (光励起エッチング) であることが、PCVD による BN 薄膜の Post-Deposition Laser Irradiation 手法 (新開発) によって、明らかにできた (論文準備中)。
- (5) 紫外光励起による高密度相への相変化

を実験的に明らかにできた (論文投稿中)。

(6) 高密度相 BN 多形の新しい構造を 2 種類発見した (論文投稿中)。

(7) 低密度相 (sp<sup>2</sup>-結合性) BN の新しい結晶構造を発見した (論文投稿中)。

(8) 光励起表面反応モデル (既発表) の実験への応用という意味で、(モデル微分方程式) の境界条件として、表面に格子状の溝を作製した結果、コーン形成の密度、分布に顕著な影響が現れ、コーン分布の制御に関する基礎的な方法論を提案、例証できた (論文準備中)。

(9) ミクロコーン形成機構として、「sp<sup>2</sup>-結合相のプラズマ支援 CVD → その紫外光励起による sp<sup>3</sup> 化」のサイクルが実験的に実証できた。ここで、後者は 20nsec × 10Hz 程度の極めて短時間であるが、前者は連続的に進行している (論文投稿中)。

#### 3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。

(理由)

同現象の基礎的な解明と、ミクロコーン形成機構の解明、およびその構造・分布などの制御により、実用化に向けての基礎を固めるという点で、上述のように、本格的な解明が進展し、さらに p n 双方のドーピング手法の新規開拓など、BN 薄膜研究における長足の進歩・大きな貢献を達成することができた。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) 現在は蓄積された膨大なデータの解析に追われている。特に分光データは、in-stu での時間発展を示しているため、SEM 観察の結果と併せて、さらなるミクロコーン形成過

程の解明に資する予定である。

(2) XRD により結晶構造の時間発展の追跡し、ラマン顕微鏡により多形の核生成とその成長を追跡、解明する予定である。

(3) コーンのエミッター放出特性が高密度 BN 薄膜の導電性に大きく依存しており、これはドーピングにより制御可能なことが判明したため、ドーパントの最適化による電子放出特性のさらなる向上を追求する。

(4) コーン形成機構に於ける紫外光の光学的な振る舞いが未解明であるが、コーン形状の基板材質依存性(金属、絶縁体、半導体で大きく異なる)の経験的なデータより、これが大きな因子であることが示唆されている。今後この点の基礎的な解明も進め、コーンの形状、分布、特性の更なる向上に資する。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 6 件)

- ① Komatsu, S.; Sato, Y.; Hirano, D.; Nakamura, T.; Koga, K.; Yamamoto, A.; Nagata, T.; Chikyo, T.; Watanabe, T.; Takizawa, T.; Nakamura, K.; Hashimoto, T.; Shiratani, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, 42, 225107-12, 査読有り.
- ② Komatsu S., Ohta E, Tanaka H, Moriyoshi Y, Nakajima K, Chikyo T and Shiratani M 2007 *J. Appl. Phys.* 101 084904 -8, 査読有り.

[学会発表] (計 18 件)

- ① 小松正二郎, 他, レーザ・プラズマ同期 CVD により作製した P 型 sp<sup>3</sup>-結合性 BN/n 型 Si ヘテロダイオード太陽電池,” AEPSE 2009“, BEXCO Convention Center, 釜山, 韓国, 2009 年 9 月 22 日 (招待講演) .
- ② 小松正二郎, 新機能性 BN 薄膜のレーザプラズマ同期 CVD, “ISBB2008”, くにびきメッセ, 松江市, 2008 年 9 月 8 日 (招待講演) .
- ③ 小松正二郎, 他, 発表標題. プラズマ支援レーザ CVD による sp<sup>3</sup> 結合性 5H-BN 電子エミッター薄膜の成長と特性, ”ICONO/LAT2007”, National Cultural Center, Minsk, Belarus, 2007 年 5 月 28 日 (招待講演) .

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: sp<sup>3</sup>-結合性 BN 高密度相を有する BN 薄膜およびその製造方法

発明者: 小松正二郎、知京豊裕、佐藤祐平、平野大輔、長田貴弘

権利者: (独)物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-081434

出願年月日: 平成 20 年 3 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: コーン・エミッターの形成方法

発明者: 小松正二郎、知京豊裕、佐藤祐平、平野大輔

権利者: (独)物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-081441

出願年月日: 平成 20 年 3 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: 半導体材料とその製造方法

発明者: 小松正二郎、知京豊裕、佐藤祐平、平野大輔

権利者: (独)物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-081863

出願年月日: 平成 20 年 3 月 26 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 紫外域で発光する s p<sup>3</sup> 結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料

発明者: 小松正二郎、岡田勝行、守吉佑介

権利者: (独)物質・材料研究機構

種類: 米国特許

番号: 7419572

取得年月日: 2008 年 9 月 9 日

国内外の別: 国外

[その他]

ICDD に高密度相 BN である sp<sup>3</sup>-結合性 5H-BN が登録された。

ICCD # 59-309 *International Center for diffraction Data* 2009 (PA, USA).