

機関番号：82108

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ーCVD法による5H-BNマイ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 in air from 5H-BN micro-cone films prepared by plasma-assisted laser CVD

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：60183810

研究成果の概要(和文)：

電界電子放出特性は、仕事関数、表面準位などに強く依存するが、これらは物質の電子構造に依存する。そして、電子構造は、結晶構造によって決定される。レーザー・プラズマ複合化CVD等により得られるsp³-結合性BN薄膜の電界電子放出特性の研究において、従って、結晶構造の詳細な検討が必要とされた。特に、本手法により、sp³-結合性BNの新規多形として、われわれが既に発表・登録した5H-BNに加えて、われわれは新たに6H-BN及び30H-BNを見出したため、上述の観点からこれら、新規結晶結晶構造の検討とその電子物性の関係を明らかにする必要性が生じた。又、今回、sp³-結合性6H-BNが正式にICDD(International Center of Diffraction Data)に登録されたことも特筆に値する。ここで、共同研究者の小林による第一原理計算からsp³-結合性BNの2Hから30Hに至る多形列の熱力学的安定性(非平衡性)を求め、それをionicity, close-packing index, hexagonality等の指標によってダイアグラム化する構造解析の手法を開発し、個々の多形の結晶学的な位置付けに関する新観点をもたらすことに成功した。特に、長周期の多形30H-BNは格子定数cが60Åに達し、このように単位胞が巨大化することで、ポーラロンなどの有効半径に近づき、導電性の異常などの新たな物性が見出される可能性が指摘できた。従来の仕事関数、表面準位、negative electron affinity (NEA)等が、電界電子放出に寄与するという枠組みを超えた可能性が、多形研究から見出されたことを示す。又、非線形電界電子放出モデルの開発も進み、エミッター分布が特性に与える影響の解析が進んだ。

研究成果の概要(英文)：

The characteristics of electron field emission in sp³-bonded 5H-BN films prepared by laser-assisted plasma CVD were studied. Their merits originated from mainly three factors. The first is the surface effect due to the electric dipole moment formed by the chemisorbed hydrogen and nitrogen atoms, which favors the electron field emission. The second is the effective work function inherent in the new crystal structure of the sp³-bonded BN polytypic forms. The third is the surface morphology made of micro-cones that favored the emission due to the geometrical enhancement of the local electric field. The combinatorial effect of these factors enabled the electron field emission even in the air. The new structures of sp³-bonded BN were successfully prepared by this method and the new analytic method using a diagram for understanding the structural stability of polytypes was established and utilized for the fabrication of these BN films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000

2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：電子放出、レーザ、プラズマ、BN、薄膜

1. 研究開始当初の背景

レーザ支援プラズマ CVD 法による sp³-結合性 BN 薄膜がコーン形状の表面モルフォロジーを持ち、これが電界電子放出現象を促進する作用が見出された

2. 研究の目的

上記現象を踏まえ、その基礎的な背景を探求し、材料学的な応用への基礎を確立すること。

3. 研究の方法

XRD 構造解析、レーザ支援プロセス、プラズマプロセス、速度論的成長機構の解析手法等

4. 研究成果

sp³-結合性 BN 新規多形 6H の発見と ICDD 登録。5H も ICDD 登録。準安定性、イオン結合性、hexagonality、さらに新たに提案した close-packing index の 4 つの指標による多形の結晶解析手法を新たに提案し、BN などの電子放出の基になる物性-構造論に基づく材料設計、材料合成の新機軸を開くことができた。

5. 主な発表論文等

(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 4 件)

1. Shojiro Komatsu, Kazuaki Kobayashi, Yuhei Sato, Daisuke Hirano, Takuya Nakamura, Takahiro Nagata, Toyohiro Chikyo, Takayuki Watanabe, Takeo Takizawa, Katsumitsu Nakamura, and Takuya 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
2. 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. “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, 225112. 査読有

3. S. Komatsu, E. Ohta, H. Tanaka, Y. Moriyoshi, K. Nakajima, T. Chikyo, and M. Shiratani, “Electron field emission in air at an atmospheric pressure from sp³-bonded 5H-BN microcones”, J. Appl. Phys. 101, 084904 (2007). 査読有
4. S. Komatsu, “New type of BN nanoparticles and films prepared by synergetic deposition processes using laser and plasma: the nanostructures, properties, and growth mechanisms”, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 2320 (2007). 査読有

[学会発表] (計 26 件)

1. 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕 “レーザプラズマシナジーデポジションによる新しい BN 半導体薄膜: その sp³ 結合性多型と機能性形態について / New semiconducting BN films with sp³-bonded polytypic structures and functional morphologies prepared by laser-plasma synergetic deposition methods” The 2nd International Workshop on Plasma Nano-Interfaces (招待講演) 2011/3/1-3/4 Slovenia, Krvavcem, Hotel Raj
2. 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕 “光支援プラズマ CVD による sp³ 結合性 BN の新結晶相: 基礎と電子デバイスへの応用 / New phases of sp³-bonded boron nitride prepared by photo-assisted plasma processing methods: the fundamentals and applications to electronic devices” ICACNM-2011 (招待講演) 2011/2/23-2/26 India, Chandigarh, Panjab University
3. 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕 “レーザプラズマ同期法による新規半導体 sp³-結合性 BN 薄膜とその機能性 / New semiconducting BN films with sp³-bonded polytypic structures and functional morphologies prepared

- by laser-plasma synergetic deposition methods” ICNC 2011 (招待講演) 2011/1/7-1/9 India, Kottayam, Mahatma Gandhi University
4. 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕 “p3 結合精 BN の新規結晶相: そのレーザプラズマ複合化プロセスによる作製と応用/Sp3-bonded new phases of BN; their growth by laser-plasma synchronous processing and applications ” TENCON2010 2010/11/21-11/24 福岡国際会議場
 5. 小松正二郎, 小林一昭, 長田貴弘, 知京豊裕, “レーザプラズマ同期 CVD による新規構造 BN の作製/New Phases of Boron Nitride Grown by Laser-Plasma Synchronous Chemical Vapor Deposition ” ICRP7 2010/10/4-10/8 Paris, Maison de la Chimie
 6. 小松正二郎, 小林一昭 “レーザ・プラズマ同期プロセスによる sp3-結合性 BN 多形の結晶学的解析 / Crystallographic studies on sp3-bonded BN polytypes prepared by laser-plasma synchronous processing” 2010年秋季 第71回 応用物理学会学術講演会 2010/9/14-9/17 長崎大学文教キャンパス
 7. 小松正二郎, 知京豊裕, 小林一昭 “次世代透明半導体・高密度窒化ホウ素のプラズマ・レーザによる低コスト合成法/ 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” 新学術領域「プラズマナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」 2010/8/20-8/21 京都大学
 8. 小松正二郎 “高密度窒化ホウ素の紫外光励起を伴う(プラズマ支援)化学的気相蒸着による成長とその電子材料への応用” Photo-assisted CVD of dense BN: the growth mechanism and applications 九州表面・真空研究会 2010 (兼) 第15回九州薄膜表面研究会 (招待講演) 2010/6/12 九州大学 伊都キャンパス
 9. 小松正二郎, 知京豊裕, 小林一昭 “次世代透明半導体・高密度窒化ホウ素のプラズマ・レーザによる低コスト合成法/ 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” 新学術領域「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」 2010/5/15-5/16, 熱海 南明ホテル
 10. 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 (招待) 2010年3月23日 九州大学, 福岡市
 11. 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 (招待) 2010年3月13日, 東北大学大学院工学研究科, 仙台市
 12. 小松正二郎 レーザ・プラズマ同期 CVD により作製した P 型 sp3-結合性 BN/n 型 Si ヘテロダイオード太陽電池 / P-type sp3-bonded BN / n-type Si heterodiode solar cell fabricated by laser-plasma synchronous CVD method 第27回プラズマプロセッシング研究会 2010年2月3日, 横浜市開港記念会館, 横浜市
 13. 中村拓也, 小松正二郎, 他 レーザ支援プラズマ CVD 法による導電性 sp3 結合性 BN 薄膜の作製と特性評価 / Characteristics of conductive sp3-bonded BN film by the laser-assisted plasma CVD, 日本電子材料技術協会 第46回秋期講演大会 2009年11月20日 日本セラミック協会ビル, 東京都新宿区
 14. 小松正二郎 レーザ・プラズマ同期 CVD により作製した P 型 sp3-結合性 BN/n 型 Si ヘテロダイオード太陽電池 / P-type sp3-bonded BN / n-type Si heterodiode solar cell fabricated by laser-plasma synchronous CVD method, AEPSE 2009 (招待) 2009年9月22日 BEXCO Convention Center, 釜山, 韓国
 15. 中村拓也, 小松正二郎, 他 導電性 sp3 結合性 BN 薄膜のレーザ支援プラズマ CVD 法による低温合成 / Low-temperature synthesis of conductive sp3-bonded nH-BN films (n= 5,6,...) by laser-assisted plasma CVD, 2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月11日, 富山大学, 富山市

16. 中村拓也,小松正二郎 他,sp³-結合性 p 型 BN/n 型 Si ヘテロ接合の作製と光起電力特性評価,Photovoltaic effects in sp³-bonded p-type BN / n-type Si heterojunction prepared by laser-assisted plasma CVD,第 56 回応用物理学関係連合講演会(社団法人 応用物理学会) 2009 年 3 月 31 日,筑波大学
17. 小松正二郎 他 BN/Si ヘテロ太陽電池作製用レーザー支援プラズマ CVD Laser-assisted plasma CVD for the fabrication of BN/Si hetero junction solar cell 太陽電池製造用新規プラズマ源に関する研究会(プラズマ核融合学会) 2009 年 3 月 26 日 九州大学
18. 小松正二郎 他,高密度 BN ナノ構造の光支援相変化 Photo-assisted phase transformation method for the fabrication of dense-phase BN nanostructures,IUMRS アジア国際会議 2008 (日本 MRS) 2008 年 12 月 9 日-12 月 13 日 名古屋国際会議場
19. 小松正二郎,BN/Si ヘテロダイオード太陽電池 BN/Si heterodiode solar cell,高分子同友会勉強会(社団法人 高分子同友会) 2008 年 11 月 18 日(社) 高分子同友会事務局
20. 小松正二郎 他,新規機能性 BN 薄膜のレーザープラズマ同期 CVD Laser-Plasma Synchronous Chemical Vapor Deposition of New Functional BN Films,ISBB2008 (ISBB2008 組織委員会) 2008 年 9 月 7 日-9 月 12 日,くにびきメッセ
21. 小松正二郎 他,レーザー支援プラズマ CVD 法による sp³ 結合性新規 nH-BN 薄膜 (n=5,6,10,12) の生成と構造 Laser-assisted plasma CVD of sp³-bonded nH-BN (n=5,6,10,12); their growth mechanism and structures,第 69 回応用物理学会学術講演会(社団法人 応用物理学会) 2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日,中部大学
22. 佐藤裕平 小松正二郎 他 sp³-結合性 BN/Si ヘテロ接合における光起電力効果 Photovoltaic effects in sp³-bonded BN / Si hetero junction prepared by laser-assisted plasma CVD 第 69 回応用物理学会学術講演会(社団法人 応用物理学会) 2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日,中部大学
23. 小松正二郎 他,レーザー支援プラズマ CVD 法による p 型 BN/n 型 Si ヘテロ接合の形成 Preparation of p-type BN / n-type Si hetero junction by laser assisted plasma CVD method,第 69 回

応用物理学会学術講演会(社団法人 応用物理学会) 2008 年 9 月 2 日-9 月 5 日 中部大学

24. 小松正二郎,稠密ナノ構造 BN を形成する光励起相変態 Photo-Assisted Phase Transformation Method for the Fabrication of Dense-Phase BN Nanostructures,ICCE-16 (ICCE-16 組織委員会) 2008 年 7 月 20 日-7 月 26 日 中国(昆明市)
25. 小松正二郎,新しい機能性 BN 薄膜のレーザープラズマ同期 CVD について Laser-plasma synchronous CVD of new functional BN films,14th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS 実行委員会) 2008 年 6 月 29 日-7 月 4 日,アイルランド(ダブリン市) Trinity College

[産業財産権]

○出願状況(計 3 件)

名称: sp³-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/佐藤裕平

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-081434

出願年月日: 2008 年 3 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: コーン・エミッタの形成方法

発明者: 小松正二郎/知京豊裕/佐藤裕平/平野大輔

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-081441

出願年月日: 2008 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/佐藤裕平/平野大輔

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-081863

出願年月日: 2008 年 3 月 26 日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 3 件)

名称: 窒化ホウ素膜表面に先端の尖った結晶が自己相似性フラクタル模様を呈して電子放出に適った密度で二次元分布してなる窒化ホウ素薄膜エミッターとその製造方法

発明者: 小松正二郎/岡田勝行/守吉佑介

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号：特願 2004-371693
取得年月日：2010 年 12 月 24 日
国内外の別： 国内

名称：大気中電子放出特性を有する電子放出
素子とその製造方法、および、この素
子を使用した電子放出方法

発明者：小松正二郎, /岡田勝行/守吉佑介
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特許 4608692 号
取得年月日：2010 年 10 月 22 日
国内外の別：国内

名称：電界電子放出素子とその製造方法及び
この素子を使用した電子放出方法、並
びに、電界電子放出素子を使用した発
光・表示デバイスとその製造方法

発明者：小松正二郎/知京豊裕/岡田勝行/守吉
佑介
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：US 7,759,662 B2
取得年月日：2010 年 7 月 20 日
国内外の別：米国

6. 研究組織

(1) 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：60183810

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし