法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-04

新型結合性5H-BNの合成とその電界電子放出特性評価

風見, 大介 / KAZAMI, Daisuke

(発行年 / Year)
2006-03-24
(学位授与年月日 / Date of Granted)
2006-03-24
(学位名 / Degree Name)
修士(工学)
(学位授与機関 / Degree Grantor)
法政大学 (Hosei University)

2005 年度　修士論文

新型結合性 5H-BN の合成と その電界電子放出特性評価

SYNTHESIS OF NEW sp^3-BONDED 5H-BORON NITRIDE AND CHARACTERIZATION OF ITS ELECTRON FIELD EMISSION PROPERTY

指導教授　守吉 佑介　教授

法政大学大学院工学研究科
物質化学専攻修士課程

04R2109
風見（カザミ）　大介（ダイスケ）

目次

第 1 章　緒言・・3
1-1　はじめに・・3
1-2　BN の種類と特徴・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
　1-2-1　hBN
　1-2-2　cBN
1-3　BN の気相合成方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4
　1-3-1　硬質 BN 薄膜の気相合成が試みられるまで
　1-3-2　BN 薄膜の作成法
　1-3-4　まとめ
1-4　sp^3結合性 5H-BNについて・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15
1-5　本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15

第 2 章　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・31
2-1　はじめに・・31
2-2　薄膜形成におけるレーザー（波長：193nm）の役割・・・・・・・・・・・・・・・・・・31
2-3　薄膜合成法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
2-4　分析装置・・32
　2-4-1　走査型電子顕微鏡
　2-4-2　透過型電子顕微鏡
　2-4-3　エネルギー分散型 X 線分析装置

第 3 章　薄膜の合成及び考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
3-1　Si 基板に関する実験と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
3-2　Ni 基板に関する実験と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39
3-3　Sapphire 基板に関する実験と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
3-4　Cu 基板に関する実験と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42
3-5　SUS304 基板に関する実験と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
3-6　Mo 基板に関する実験と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
3-7　TEM による微細構造の観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44

第 4 章　電界電子放出測定実験及び考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・73
4-1　はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・73
4-2　電子放出について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・73
4-2-1　熱電子放出の基礎
4-2-2　電界電子放出の基礎
4-3　電界電子放出特性を支配する因子について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・76
4-4　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・77
4-5　実験結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・77
4-6　発光デバイス化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・79

第 5 章　コーン状物質生成について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90

第 6 章　総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・91

参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・93

謝辞・・94

第 1 章　緒言

1-1　はじめに

新物質の合成は学問的・産業的な有用性から世界中で多くの人々よって研究が進められ、様々な物質が合成されている。近年では特にフラーレンやカーボンナノチューブなどの“炭素系物質”に注目が集まり盛んに研究されている。これは炭素というありふれた材料が今まで存在しないような特性を持つためであり、また今まで平面とされていたsp^2結合に自由度を加えることができるようになったためである。この特性を他の物質に応用することにより、新物質の合成は飛躍的に多くなった。

窒化ホウ素（Boron Nitride : BN）は炭素と非常によく似た性質を持つ物質として知られている。そのため、フラーレンやカーボンナノチューブと同じような構造をとる可能性が示唆され、実際に合成に成功している。当グループでもこの BN に着目し、研究を行ったところ、5H-BN という新しい構造を合成することに成功した。5H-BN は合成から日が浅く、詳しい性質はまだはっきりと分かっていない。そこで本研究では 5H-BN の最適合成条件の模索とその諸特性評価を目指した。

本章では、先ず BN の特徴と既往の合成方法について述べ、次に 5H-BN について現在までに判明している特性を交えながら述べる。

1-2　BN の種類と特徴

BNは天然には存在せず人工的に合成される材料であるが、結晶構造は炭素と似た構造を有している。すなわち、炭素には低圧相型の六方晶系の黒鉛に対し、BNは六方晶BN（hexagonal Boron Nitride : hBN）が存在し、また、高圧相型として炭素は立方晶のダイヤモンドがあるのに対し、立方晶型BN（cubic Boron Nitride : cBN）が存在する。BNは上記以外にも炭素と同様に低圧相型としてhBNの規則性が乱れ、乱層構造になったtBN（turbostratic BN）や菱面体晶系に属するβ-グラファイト型BN（rhombohedral BN : rBN）が存在し、また高圧相型としてはウルツ鉱型構造のウルツ鉱型BN（wurzite BN : wBN）がある[1)]。

ここでは実用的に使用されている hBN と cBN の特性とその用途について説明する。

1-2-1　hBN

hBN は図 1-1（a）に示すように黒鉛と同様の結晶構造を有しているが、B と N が共有結合した六角網目構造を有する層が相互に van der Waals 力で結合した構造であるため、機械

的な特性においては、層間で滑りを生じ潤滑性に富んでおり、白い黒鉛とも呼ばれている。しかし化学安定性の面においては構成原子の差故、大きく異なっている。すなわち、黒鉛が大気中で酸化しやすいのに対し、hBN は耐酸化性が高い上、耐熱性、溶融金属や酸、アルカリに対する耐食性、絶縁性が優れる特徴を有している。

hBN は共有結合であるため難焼結材であり、一般的には各種酸化物を用いてホットプレス焼結されるが、被削性に富んでおり機械加工が可能である。

上記特徴を有するので、hBN の用途は成形体としては高温用炉材、溶融金属輸送用ポンプ、溶融体処理用冶具等が、また粉末としては高温潤滑剤、離型材あるいは断熱材として使用されている。

1-2-2　cBN

黒鉛が高温高圧下ではダイヤモンドに転移するように、BNの立方晶型の存在を予期してWentrofは 1957 年に世界で初めてcBNの合成に成功した[2)]。

図 1-1（b）のように cBN はダイヤモンドと同様の結晶構造を持つため、高硬度で高い熱伝導率を有するなど機械的な特性はダイヤモンドに類似している。しかし、cBN の特性はダイヤモンドに酷似したものばかりでなく、表 1-1 に示すように鉄系金属との反応性がダイヤモンドに比較して極めて少ないという特徴も有する。また、熱的安定性・耐酸化性も優れており、大気中でも 1300 ℃近い温度領域でも相変態を起こさず安定である。これらの特徴はダイヤモンドには無い極めて有用な特性であり、材料の過酷な使用を強いる鉄族金属の切削加工に最適であることを示唆するものである。図 1-2（a）は超高圧下で合成された cBN 粒子であるがダイヤモンド粒子と似た形態を示す。なお、cBN 粒子には種々の形態のものがあるが、図 1-2（b）のように砥石の結合材との接合を改良するため、粒子表面に金属をコーティングしたものも市販されている。

1-3　BN の気相合成方法

本項では、BN薄膜の作成法を概観する。特に、硬質BN薄膜、すなわちsp^3混成軌道による四面体配位した結合を有する窒化ホウ素を含有するBN薄膜の合成法に力点をおく。現在盛んに試みられている硬質BN薄膜の気相成長が目指すものを理解するために簡単な歴史的解説を行い、次いでBNの各種気相成長法を紹介した後、硬質BN薄膜の作成法として現在までに試みられているいくつかの方法を述べる[3)]。

1-3-1　硬質 BN 薄膜の気相合成が試みられるまで

1955 年、General Electric社のBundyらは人造ダイヤモンドの高圧合成に成功した。BNが常

態では黒鉛と類似した六炭素環が連なってつくる層状構造を持つことに着目すると、炭素と同様に高圧下でダイヤモンド状の構造（閃亜鉛鉱型構造）をもつことが期待できると考えた同グループのWentorfらは、1957 年、超高圧高温の極端条件の下で、世界で初めてcBNの合成に成功し、「ボラゾン（BORAZON）」と名付けた。この真に「新物質」の名に値する新物質は、ダイヤモンドと互角に傷つけあうほどの硬度を誇り、高温での耐酸化性に優れた絶縁体であった。図 1-3 にBNの相図を示す[4)]。さらに 1961 年には、p型、n型双方の半導体cBNが高圧合成されている。1960 当時において、低温でも 45000 気圧・1500 ℃が溶媒を用いた高圧合成のために必要であった。上記の成功は炭素とBNの構造上の、すなわち相図の類似性を明らかにしたが、いわゆる六方晶ダイヤモンドに対応するwBNも衝撃圧縮（shock compression）などによって実際に合成されるようになり、1974 年には、格子定数なども決定された。このように、cBNとwBNという特異な物質の合成は、ダイヤモンドの合成のあとを追うかたちで実現されていったが、以下に述べるように硬質BN薄膜の合成においてもそれは同様であった。

薄膜の気相成長法は、基本的に化学的反応を伴わない「物理的蒸着法」と、化学反応を伴う「化学的蒸着法」に大別できるが、硬質 BN 薄膜の合成においては、以下に述べるように、常に前者がリードしてきた。1971 年、Aisenberg と Chabot が、イオンビーム蒸着法（Ion-Beam Deposition）によってダイヤモンド状（Diamond-like）炭素薄膜の合成に成功した。これは、電気抵抗が高く、ガラスよりも硬く、透明であり、黒鉛よりはダイヤモンドに近い物性値を示し、部分的には結晶化していたというものである。これに続いて「硬質 BN 薄膜」の物理蒸着が試みられるのは当然の成り行きといえるが、その最初の報告と思われるものは、1979 年の Sokolowski による「反応性パルスプラズマ法（Reactive pulse Plasma Crystallization）」による wBN 膜の合成の試みである。1980 年には、Weissmantel らのイオンビーム法による硬質 BN 膜の作成例が報告され、これ以降現在まで続く数多くの方法の原形となる。

一方、最近になって cBN の pn 接合が高圧下の温度差法（temperature-difference solvent method）によって作成され、さらにこれが紫外（～215 nm）で発光することが確認された。cBN はエネルギーバンドギャップが 6.4 eV 以上とⅢ−Ⅴ及びⅣ族の半導体グループ中では最大であり、通常は絶縁体であっても、半導体化すると熱的に不安定となる 1300 ℃くらいまで機能する高温半導体素子や、180 ー200 nm 程度の紫外線を出す発光素子になることが期待できる。このように cBN は高温で耐酸化性を有する超硬材料であるのみならず、電子材料としても極めて高い可能性をもっている。しかしながら、種々の溶媒を用いざるをえない半導体 cBN の高圧合成は溶媒及び合成容器からの不純物の混入が不可避であるため、高純度が要求される電子材料の開発・作成には適していない。cBN の気相合成が望まれる所以

である。

1-3-2　BN 薄膜の作成法

従来の hBN あるいは t BN の気相合成法の中に、反応ガスの選択・合成条件・薄膜の各種物性測定の結果など、cBN 合成法の開発過程において参考になるものが多いので文献リストを兼ねてまとめておく。なお、1986 年までの論文が、Arya と D'amico によってまとめられており参考になる。以下これまでに行われた BN 薄膜の作成法を述べる。

1-3-2-1　化学的蒸着法（CVD 法、chemical vapor deposition）

原料ガスを熱分解して発生させたラジカルからの気相成長法である。窒素源としてはアンモニアが多く使われている。一般に、ホウ素源ガスに対して、アンモニアガス流量が過剰になる条件で、化学量論比のものが得られている。基板は適当な導体の上にのせて誘導加熱する場合が多い（図 1-4）。後述する物理的蒸着法などに比べると大きな成長速度が得られる。

①ジボランとアンモニアからの合成

この時全反応は

$$B_2H_6 + 2\,NH_3 = 2\,BN + 6\,H_2$$

である。BN薄膜の気相成長一般に言えることであるが、成長過程及び個々の素過程の研究例は未だほとんど見当たらない。キャリアーガスとしてAr、H_2、N_2などを用い大気圧で行われた。基板温度は 400～1250 ℃、10 Å/s以上の成長速度を得ている。シリコン、ゲルマニウム、モリブデンなどの基板が使われている。微細多結晶あるいはアモルファス膜が得られている。

②三塩化ホウ素とアンモニアからの合成

全反応は、

$$BCl_3 + NH_3 = BN + 3HCl$$

である。大気圧において、H_2 + Arによる希釈、基板温度 1100～1200 ℃、炭素鋼基板を用い、成長速度 1 μm/min以上でc軸配向した結晶性厚膜（～0.1 mm）が得られている。BCl_3は常温で液体なのでArなどでバブリングするか、加熱気化して用いる。B_4Cと塩素ガスを 700 ℃で反応させて発生させる方法もある。

③デカボラン（$B_{10}H_{14}$）とアンモニアからの合成

10^{-5}から 10^{-4} Torrという低圧の分子流領域で、基板温度 300 ー1150 ℃において、サファイア、タンタル、シリコンの基板上にX線回折ではアモルファスなBNを析出させている（図 1-5）。基板温度 700 ℃以上では典型的なhBNの赤外吸収スペクトルが得られており、この系におけるBN形成の基板温度依存性を明らかにしている（図 1-6）。この方法を分子流CVD（Molecular Flow Chemical Vapor Deposition）と呼んでいる。

④ヘキサクロロボラジン（$B_3N_3Cl_6$）からの合成

$B_3N_3Cl_6$は水分に敏感で分解しやすい固体であり、ConstantとFeurerは、BCl_3とNCl_3をCCl_4中で反応させ、自ら合成したものを使っている。900 ー 950 ℃における熱分解によって、シリコン基板上に結晶性の悪い、透明あるいは白色のhBNを得ている。

⑤アンモニアとジボランからの減圧 CVD（Low Pressure Chemical Vapor Deposition）

Adams と Capio は、全圧 0.5 Torr、窒素ガスで希釈したジボランおよびアンモニアを用い、基板温度 250 ー 600 ℃にて水素を含有する BN 薄膜を得ている。図 1-7 に成長速度の基板温度依存性を示す。成長の見かけの活性化エネルギーとして 20 ー 25 kcal/mol が測定されている。Dana と Maldonado は、全圧 0.36 Torr、基板温度 350 ー 440 ℃にてアモルファスの B-H-N 膜を得ている。

⑥ボラジン（$B_3N_3H_6$）からの減圧CVD

Adams は、0.1 ー 0.8 Torr、基板温度 300 ー 650 ℃にてボラジン（常温で液体）のみの雰囲気において薄膜を作成し、ジボラン＋アンモニアから作成した薄膜との比較を行っている。基板温度 350 ℃以上で得られた薄膜は、後者によるものと類似した赤外吸収スペクトルと屈折率を示したが、それ以下の温度で得られたものは、水素の組成比、結合構造などに違いがあり、空気中の水分と反応して経時劣化している。また、成長速度もジボラン-アンモニア系に及ばなかった。

1-3-2-2　プラズマ CVD 法（plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD）

放電中で原料ガス分子を主に電子との衝突によって解離（electron-impact dissociation）させ、生じたラジカルから薄膜を成長させる方法である。熱 CVD に比べて同等の構造・物性を持つ薄膜がより低い基板温度で得られる点に特徴がある。また、磁界を利用してプラズマを制御したり、基板にバイアスをかけて加速したイオンによる表面の爆撃（ion-bombardment）の効果を利用するなど、応用が幅広い。

①ジボランとアンモニアからの合成

Hyder と Yep は、基板加熱用の電気炉に平行平板電極型プラズマ反応炉を組み合わせた装置（図 1-8）を用いて水素希釈したジボラン（1.96 %）とアンモニアからの多結晶 hBN 膜の合成を行い、同条件下での熱 CVD の結果と比較し、プラズマによる結晶化の促進を報告している。プラズマ入力（13.56 MHz）が 4 W と非常低いにもかかわらず、結晶粒の粗大化が促進された結果（50 μm 以上）を示す透過電子線回折パターンを報告している。ここで、基板にはグラファイト、シリコン、BN が使われている。基板温度は 750 ℃から 1000 ℃、圧力は 39 ー 133 Pa であった。この実験では、1000 ℃において、アンモニア：ジボランの導入比が 7：1 の場合に化学量論組成の BN が得られているが、一般的にホウ素が過剰になる傾向が強いとしている。

一方、広瀬・宮本らは、一対のリング型外部電極を用いた 13.56 MHzの容量結合型プラズマ発生装置（図 1-9）を用い、基板温度 300 ℃以下において、ジボラン・アンモニア・水素混合ガスプラズマ（0.4 Torr、全流量 40 SCCM、3 ー 40 W）からアモルファスBN薄膜を作成し、光学的バンドギャップ・誘電率その他の物性測定を行った。得られた薄膜の赤外吸光分析の結果、1370 cm^{-1}および 800 cm^{-1}のBNの基準振動以外に 3420 cm^{-1}のNH伸縮振動および 2510 cm^{-1}のBNの伸縮振動を示しており、水素化アモルファスBN膜を得た。組成をオージェ電子分光によって検討している。導入アンモニア/ジボラン比（r）の関数としての組成比は、r = 2.7 以上の時に、BNの伸縮振動が消失し、光学的バンドギャップも 5 eV付近の値で飽和することから、このとき化学量論組成のBNが生成するとしている。

Yuzurihaらは、平行平板型RFプラズマ（13.56 MHz）において、電極平面に平行に（すなわち電界に垂直に）84 Gの磁界を印可した装置（図 1-10）を用い、磁界がプラズマに与える影響とその結果薄膜に及ぼす影響を調べた。ここでは水素希釈したジボラン（5.32 %）、アンモニア、水素、アルゴンを用いた。基板温度は、400 ℃、RF入力は 10 ー 70 W、アンモニア/ジボランの比は 1 ー 3、全圧は 100 ー 700 mTorrであった。また、プラズマのインピーダンス測定と発光分光を用いたプラズマ診断を行っている。磁界印可の結果、電子密度は 50 %増加し、イオン電流、変位電流などにも一様な増加がみられ、波高強度も増加した。ホウ素原子からの発光の圧力依存性と成長速度の圧力依存性が対応した。また、同グループは別の論文でこの方法で得られたBN薄膜の評価を行っている。アンモニア/ジボラン比 = 4 のとき、薄膜のホウ素/窒素の比が 1.7 と、ホウ素過剰になっている。光学的バンドギャップは 5.6 ー 5.8 、屈折率は 1.7 であった。一般的に、薄膜の光学的性質は磁界の印可に影響されなかった。X線回折の結果はピークが検出されず、薄膜はアモルファスであるか結晶粒が 5 nm以下であるとしている。AESおよびXPSで組成比を検討している。FTIRでみた結果は、1370 cm^{-1}の強い吸光と弱い 780 cm^{-1}面外振動モードが見られ、従来のものと一致してい

るほか、2500 cm^{-1}に弱いBN伸縮振動が見られた。

②ボラントリエチルアミン｛H_3（C_2H_5）｝とアンモニアからの合成

SchmollaとHartnagelは、半導体デバイス用絶縁膜として出来るだけ低い基板温度でBN膜を作成する目的で、ボラントリエチルアミンとアンモニアを出発物質として、「ダブル・プラズマ反応炉」を用いたプロセス（図 1-11）を報告した。導入したガスの分解・反応は無電極型の高温プラズマ域において生ぜしめ、薄膜の成長は隣接域に別個に発生した低温プラズマ部に設置した基板上で行わせることによって、基板温度の上昇を避け、プラズマからのダメージ（ion-bombardmentなどによる）を低減させることを意図した。常温で液体のボラントリエチルアミンは 40 ℃に加熱し､Arキャリアーガスでバブリングして用いている。典型的な実験条件は、基板温度 290 ℃、圧力 1.5 Torr、アンモニア流量 38 ccm、キャリアーガス流量 6 ccm、高温部プラズマ 150 W：13.56 MHz、低温部プラズマ 15 W：27.12 MHzなどである。またプラズマに直接挿入した熱電対の到着した温度として、高温部プラズマが 300 ℃であった。XPSによる薄膜の分析結果は、不純物炭素の含有が非常に少ないことを示す一方、赤外吸光分析の結果は 1390 cm^{-1}と 790 cm^{-1}に吸光を示す典型的なもので、MOCVDにヒントを得た本方法によってもアモルファスBN薄膜が作成できることを示した。また絶縁性などに与える不純物酸素の影響を論じている。

1-3-2-3　物理的蒸着法

①電子ビーム蒸着法（electron-beam evaporation method）

LeeとPoppaは厚さ 1000 Åのアモルファス BN薄膜を室温のNaCl基板上に電子ビーム蒸着法で作成している。実験条件の詳細は明らかにしていないが、電子ビーム照射下での安定性において、この薄膜がAl_2O_3、MgO、ZrO_2、ThO_2の薄膜よりも断然優れていることを報告した。

②イオンビーム蒸着法（ion beam deposition）

MiyoshiとBuckleyらは、後述するShanfieldらと同様の装置を用いてボラジン（$B_3N_3H_6$）プラズマから引き出したイオンビームから 440-Cベアリング用ステンレス鋼基板上にBNを含む薄膜を作成し、その付着性、摩擦係数などを調べている。作成条件などは明らかではないが、無視し得ない量の酸素・炭素不純物がXPSによって検出されている。

③二連高速原子ビーム法（dual fast atom beam technique）

これは高速原子スパッタ法（fast atom bombardment sputter deposition : FAB-SD）により膜

を形成する一方、成長中の膜表面を別の高速原子ビームによって爆撃することによって、膜の結晶性・付着性などの向上を図るものである（図 1-12）。ターゲットとしてBNを用い、スパッタ用ビーム強度は電流に換算して 0.5 mA/cm^2、基板用ビーム強度は 1 ー 6 μA/cm^2、基板温度 40 ℃。膜厚は 400 ー 500 Åである。結晶化のためには最適な基板用ビームのエネルギー値があるとしている。

④イオン注入法 （ion implantation）

Dearnaleyらは、NSOH工具鋼上に電子ビーム蒸着した 700 ー 1500 Å厚のホウ素薄膜に、100 KeV、75 %N_2^-、25%N^-、（1.7 ー 6.8 ×10^{17} N 原子/cm^{2}相当）の窒素イオンを打ち込み、付着性、硬度などを調べている。この時、あらかじめ同条件でイオン打ち込みをした鋼基板上に形成したものが最も高いKnoop硬度を示しているが、この薄膜は水分に会うと劣化か激しいとしている。なお後述するように、佐藤らはこれに近い方法（ホウ素の電子ビーム蒸着と同時に窒素イオンを打ち込む方法）によってcBN粒子を含む薄膜を作成している。

1-3-3　硬質 BN 薄膜の作成法

1979年の Sokolowski らによる wBN 薄膜の合成の報告以降に発表された硬質の合成に関する報告は多く、それらだけでも非平衡相薄膜の合成法のほとんどを網羅するのではないかと思われるほどである。それらの薄膜は、構造・組織・硬度・組成などが必ずしも明確なわけではなく、ここでは硬質 BN 薄膜と総称しておく。

1-3-3-1　反応性パルスプラズマ法 （reactive pulse plasma crystallization）

硬質BN薄膜の最初の合成例と思われるものは、1979 年、ポーランドのSokolowskiらの報告である。図 1-13 にその装置を示す。あらかじめ 10^{-5} Paまで引いておいた反応炉内に 25 ml、3 : 1 の窒素と水素の混合ガスをパルス導入し、棒状に焼結したホウ素の電極Bと冷却した銅製の電極Cの間にガス・パルスから適当に遅延してパルス放電を起こす。線スペクトル強度法（two-line intensity ratio method）によって測定されたプラズマ温度は 20000 Kであり、基板温度は 300 Kであった。計算と実測によるガス速度はほぼ一致し、反応炉のガス噴出部で 10000 m/s、発生したプラズマディスクにおける圧力は 1 MPaとしている。パルスあたり 100 J、パルス持続時間 6 ×10^{-4} 秒のプラズマ 200 ショットで得られた薄膜は透過電子線回折パターンからwBNであるとしている。さらに同方法によって、衝撃圧縮法で得られることのあるE-BNが生成するとしている。2 年後に発表された続報によると、電極間電圧はピーク値で 3.2ー7 kV、圧力は 1 Paで、薄膜はひどく微細な結晶粒（20ー100 Å）からなり、1020 cm^{-1} と 2400 cm^{-1}に赤外吸光を示し、cBNとされている。また放電のエネルギーが 2450 J以上で

はwBNが成長したが、hBNの痕跡は全くないとしている。また別の論文によると、ここで用いられた焼結ホウ素電極は 1 %のタングステンを含む。実験後のこの電極の溶解した表面にはE-BNが形成されていたということである。

1-3-3-2　電子線 CVD 法 （electron enhanced chemical vapor deposition）

Sokolowsi グループの Sokolowska らは、電子線照射を併用した熱 CVD によっても cBN が生成すると報告した。図 1-14 に装置を示す。ガスはジボラン・水素・窒素（0.5：3：1）を導入し（流量は不明）、基板（Si、Mo）は 1 kW のハロゲンランプで 873ー1500 K に加熱、高電圧を印可したタングステン・チップから放出される熱電子を基板上に照射している。ここで電界強度 EB は、

$$EB = 2V/R\log\ (4b/R)$$

で与えられる。V はタングステン・チップと平面電極間電圧、R はチップの曲率、b はチップと平面電極間の距離である。この時薄膜の構造は、基板温度 T、電界強度 EB、圧力 p の関数として与えられ、図 1-15 のような相図が得られるとしている。結晶粒径は反応性パルスプラズマ法の場合と同じく 100 Å に満たないようである。

1-3-3-3　イオンビーム蒸着 （ion beam deposition）

東独のWeissmantelらは、1981 年の論文の中で、(1) 電子線で気化させたホウ素と窒素のイオンビームプレーティング（ion beam plating）を 0.1 Pa、バイアス電圧 1ー3 kVの下で試み、(2) ボラジン（$B_3N_3H_6$）からの分子イオンビーム蒸着も行い、それらの方法によって灰色がかった硬質薄膜（Vickers硬度 35 GPa）を得たことに触れている。この薄膜の構造は基本的にアモルファスであり、cBNの格子定数に一致する立方晶微細結晶粒を含んでいるが、不純物酸素の量が非常に多かったとしている。一方、加速されたイオンによる表面の爆撃などを伴う気相成長法一般によって得られた準安定（metastable）な構造を持つ薄膜を彼らはi-C（炭素膜の場合）、i-BN（BN膜の場合）等と呼ぶことを提唱した。さらに 1982 年の同グループの論文で簡単に触れられたところでは 1 Nの負荷の下でのVickers硬度として 30 GPa、アモルファス・マトリックス中にランダムに分布する結晶の粒径として 50ー200 Åと報告され、またEELSの結果は、この薄膜の多くの部分が準安定相（i-BN）であることを示したとしている。しかし酸素不純物の混入が多いため窒化ホウ素薄膜と呼ぶことは躊躇せざると得ないとし、”coatings based on boron and nitrogen”と呼んでいる。

1983 年、米国のShanfieldとWolfsonは、やはりボラジン（$B_3N_3H_6$）からのイオンビーム蒸着を行い、室温において硬質BN薄膜を作成した。図 1-16 に装置の模式図を示す。タングステンフィラメント熱陰極から熱電子が放出され、1 ー 5×10^{-4} Torrの圧力にて導入されたボラ

ジンをイオン化し、炉壁に設けられた陽極との間にボラジンプラズマを発生させる。さらに炉内には炉の外側を囲む電磁石によって鉛直方向の磁界が存在し、電子が磁力線に巻き付いて行程が長くなり、イオン化効率を促進するようにしてある。このボラジンプラズマから電子除去用のグリッドを介して、イオンを基板上に加速して引き出し、イオンビーム蒸着を行う。イオンビームの電流密度は100〜200 μA/cm^{2}で、膜の成長速度はこのイオン電流密度に比例した。イオンビームエネルギーは、0.2〜1 keVであった。基板には、sus 316、WC、パイレックスガラス、その他を試みている。得られた1μm厚の薄膜はX線回折の結果、ブロードで微弱であるがcBNの（111）に対応するピークが見られ、Knoop硬度も基板のみの場合に比べて向上し、例えばあらかじめTiNのコーティングを行ったWC基板（Knoop硬度1300〜1650 kg/mm^2）では、BNのコーティング後では、2200〜3100 kg/mm^{2}であった。オージェ電子分光の結果は、10 %以下の炭素、酸素不純物を含み、ホウ素がやや多いがほぼB：N比 1：1 であった。これらの結果より、立方晶窒化ホウ素を含む硬質薄膜がイオンビーム法で合成されうるとしている。

同年、日本の佐藤と藤本は、Weissmantelらと同様に、ホウ素の電子線蒸着を行いつつその表面に30 keVに加速した窒素分子イオン（N_2^+）を注入するという方法によって、室温にて岩塩基板上（透過電子線回折分）及びタンタル基板（抵抗測定用）に薄膜形成を行い、B/N導入比（0.7〜2.7）の関数としてその抵抗値の測定、透過電子顕微鏡観察及び透過電子線回折と行った。ここで背圧は3 ×10^{-5} Pa、蒸着時の圧力は、1×10^{-3} Paであった。B/N導入比の増加につれてアモルファスの成長から結晶成長への遷移が観察され、値 2.5 においては、cBNの（100）、（110）（格子定数3.6 Å）に一致する回折がみられ、2.7 ではアモルファス化した。成長速度は40〜400 Å/minであった。

1-3-3-4　イオン化蒸着

1985 年、周・毛利・難波らは電子線により気化したホウ素及び窒素ガスを熱フィラメントから放出された熱電子によりイオン化し、1 kV程度のバイアスをかけた基板上に加速・堆積させ、硬質かつ透明なBN薄膜を得ている。図 1-17　に装置を示す。基板にはシリコン、ガラス、酸化マグネシウムなどを用いている。背圧は1〜3×10^{-3} Pa、蒸着時 0.1〜0.3 Paであった。水晶膜厚計によるin situ測定によると、イオン化時の膜厚増加速度は非イオン化時の1.5 倍ほどになっている。これより、イオン化を伴わない窒素ガス雰囲気中でのホウ素の蒸着の場合、窒化ホウ素ではなくホウ素薄膜が成長し、かつ透過電子線回折の結果、基板温度 400 ℃でも結晶粒の背市長は明確でないとしている。一方、イオン電流密度 1.5 mA/cm^{2}でのイオン化を伴う実験の結果は、電子線回折像がスポットを伴うリングパターンになり、結晶化の促進がみられた。基板温度の影響は、200 ℃以上では結晶化の進行がみられるとし

ている。さらに透過電子顕微鏡及び透過電子線回折の結果、結晶粒径最大 1000 ÅほどのcBN粒がこの膜中に含まれているとしている。

1-3-3-5　中性化イオンビーム法

米国のHalversonとQuintoはShanfieldらと同様の装置を用いてボラジンプラズマから引き出したイオンビームによる実験を行ったが絶縁性のBN薄膜上にチャージアップが生じ、伝導性の基板との間の絶縁破壊による放電があり膜が劣化した。これを防ぐため、イオンビームを熱フィラメントから放出された熱電子によって中性化して用い、1985 年その報告をした。SEMによる観察の結果、中性化を行わない場合（ビームエネルギー ー0.6 keV、イオン電流密度 0.1ー0.5 mA/cm^2）、表面の損傷が激しく、融解、ひび割れ、剥離などがみられたのに対し、中性化を行った場合（1 keV、0.6 mA/cm^2）は、チャージアップによる放電（Malter discharge）が止み、表面も極めて平滑になり、かつ酸素、炭素の不純物の混入も減少した。ESCAによる組成分析は、BN比がほぼ 1：1 であった。X線回折の結果、微弱でブロードな面間隔 2.14 Å相当のピークが見られ、cBNかwBNであろうと解釈している。

1-3-3-6　ホウ素を原料とする反応性活性化蒸着法 （activated reactive evaporation, ARE）

インドのChopra及びアメリカのBunshahらのグループは、アンモニアプラズマ中でホウ酸を蒸発させてBN薄膜の作成・評価を行い、1985 年にその報告をしている。図 1-18 にその装置を示す。熱フィラメント陰極Aと陰極B間に 40 Vを印可し、4.5×10^{-2} Paのアンモニアプラズマを発生し、さらに磁石によって 60 Gの磁界を印可してプラズマを固定している。加熱蒸発されたホウ酸がプラズマ中を通過、反応し、約 500 ℃に加熱された基板（ステンレス鋼、シリコン、ガラス、岩塩単結晶など）上にBN薄膜を形成する。成長速度は 100ー150 nm/min で、IR分析の結果は、870 cm^{-1}、1470 cm^{-1}以外に、1200 cm-^{1}付近に中程度の吸光がある。オージェ電子分光の結果、それぞれ 10 %未満の酸素、炭素不純物を含んでいた。光学的バンドギャップは 3.64 eVであった。透過電子線回折は連続したリングパターンで、cBNによるものとよく一致し、結晶粒径は 25 nm程度であった。また基板温度 200 ℃以下ではアモルファスであった。ステンレス基板上に得られた薄膜のVickers硬度は、10 gfの負荷において 2100 kgf/mm^{2}であった。

1-3-3-7　レーザーパルス蒸着法 （laser pulse vapor deposition）

東独のKesslerらは、1987 年、パルスレーザー（1 J ; 20 ns ; 繰り返し周波数毎分 1 回）を熱源として 20 Paの窒素雰囲気中で固体BNを気化・蒸着する方法によってwBNが得られたと報告している。ここにBN源上に集光されたレーザーのスポットサイズは 0.04 cm^2、エネル

ギー密度 1 $GWcm^{-2}$、BN源・基板距離は 12 mmであった。BN源として押し固めたwBN粉体（粒径 0.3ー1 μm）とホットプレスしたhBNの 2 種類を試み、KBr基板上に島上の蒸着物を得た。赤外吸光分析及び透過電子線回折の結果、BN源としてwBNを用いた場合にはwBNが、hBNを用いた場合にはhBNがこの方法によって得られたとしている。しかし、BN源の結晶粒子が直接基板上に飛ばされ、成長に寄与した可能性もあるとしている。

1-3-3-8 活性化ノズルを用いた反応性活性化蒸着法（activated reactive evaporation with a gas activation nozzle）

稲川らは、1987 年、反応性活性化蒸着法において、ガス導入のプラズマ化を促進する方法によるcBN薄膜の合成を報告している。図 1-19 に装置を示す。図Aの実験では、0.2 PaほどのN_2（+Ar）雰囲気中でノズルとホウ素源の間に 30 V・50 Vのホローカソード放電（Hollow cathode discharge）を発生し、ホウ素を気化させる。これをHCD-ARE法と称する。図Bの実験では、電子線（1.2ー2 kW）によってホウ素を気化させる従来の方法を使う一方、放電用の電子線源から放出された電子を正にバイアスされたノズルに集め、放電を持続する。両者共に基板にRF印可し、セルフバイアスによって負にバイアスされるようにしてある。基板にはSiウェハを用い、基板温度は 500 ℃であった。構造は赤外吸光分析及び透過電子線回折により調べている。IRでcBNに対応する 1045 cm^{-1}の吸光のみがみられた薄膜は、透過電子線回折によって求められた面間隔がcBNのASTMデータによく一致した。また連続したリングパターンから結晶粒の微細性がうかがわれる。成長速度は 100ー500 Å/minで、得られた薄膜の厚さは、1000ー3000 Åであった。条件により、cBN、hBN及び両者の混合した膜が得られ、cBN/hBN比に与えるノズル電流、基板電位、及びArガス導入比（Ar/N_2）の影響を調べている。Arガスの導入により、cBNが成長しうるノズル電流及び基板電位の領域が広がることが見いだされている。薄膜の硬度は引っ掻き試験（scratch test）の結果から、4000 kg/mm^2に達すると推定している。

1-3-4　まとめ

以上、現在までに試みられた BN 薄膜、及び cBN 薄膜の合成を概観した。特に稲川らの報告により、活性化蒸着法において、基板電位の制御と放電の強度分布などを工夫することによって、hBN の混入が極めて少ない微細多結晶性 cBN 薄膜が合成されうることが明らかにされた。次の目標は、気相合成ダイヤモンドに匹敵する、X 線で同定できる程度の結晶性を持ち、かつ晶癖を示すような cBN の気相合成であろう。この点に関しては、ダイヤモンドの気相合成から類推すれば CVD にも可能性があると考えられ、プラズマ CVD における結晶成長の研究の方法論上の進歩が寄与しうる可能性もあろう。一方、PVD による非平

衡相の成長機構に関しては 2、3 の仮説はあるものの、実験的な研究は未発達である。

1-4　sp^3結合性 5H-BNについて

sp^3結合性結晶にはc軸方向に関して積層の自由度が 2 通りあるため、SiCなどにおいてよく知られているように様々なc軸方向の積層周期が可能であり、これは結晶構造の多形現象として知られている。当グループで合成したBNは、それが 5 層周期であり、かつ単位胞は六方晶（hexagonal）であるため、Ramsdellの分類に従って 5H-BNと呼んでいる。同様にcBNは 3C-BN、ウルツ鉱型BNは 2H-BNになる（図 1-20）。

また、多形間の熱力学的安定性の差はごく僅かであるため、多形の発生は合成条件・生成法におけるkineticsの問題に帰着されると考えられるが、本質的には未解決な点が多く、我々の場合にも、なぜ他の多形ではなく、5H-BNが支配的に生成するのかは未だわからない。条件を変えると他の多形が現れる可能性もあり、単相分離はできていないが「sp^3結合性 6H-BN」の存在を示唆するX線回折の結果も得られている。

1-5　本研究の目的

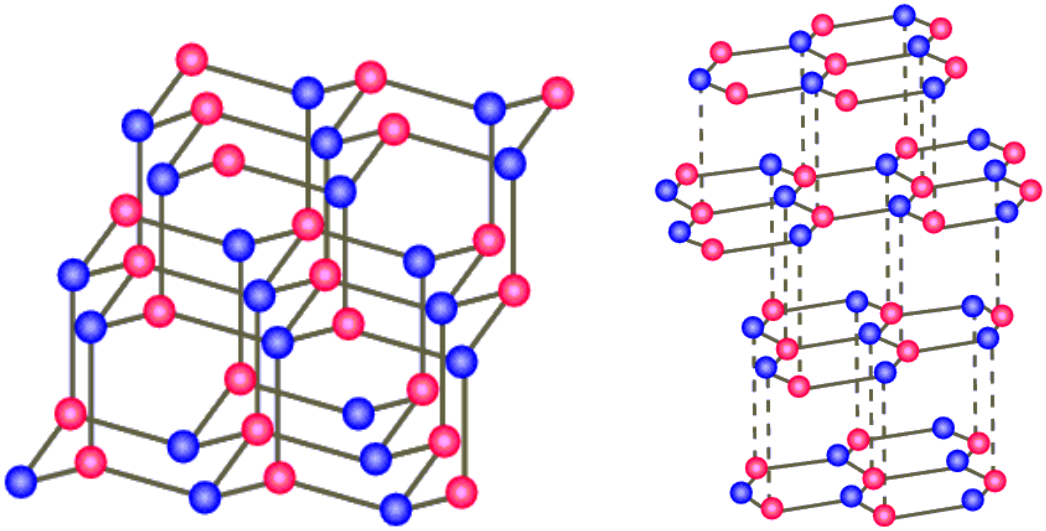
cBN はダイヤモンドを超える物質中最大の 6.4eV 以上（推定）のバンドギャップを持ち、p 型にも n 型半導体にもなることが示されており、短波長光の固体発光素子、高温半導体や光学材料として大きな可能性を持つ物質として期待される。さらに、ダイヤモンド、AlN、BN などワイドバンドギャップ物質は負性電子親和力（negative electron affinity ; NEA）をもつことが経験的に知られており、これによる電界電子放出特性の向上が期待され、電子放出材料としての可能性も検討されている。このように BN が機械材料から機能性電子材料として発展するには、高品質な薄膜化技術の確立がキーテクノロジーである。

本研究では通常のプラズマCVDにレーザーを組み合わせたプロセスを用いてBN薄膜の合成を行った。当グループではこのレーザー支援プラズマCVD法によって 5H-BN薄膜を合成し[5)]、また、レーザーアブレーションにプラズマを併用した新しいプロセスによって、この新型BNのより結晶性の高い粉体試料を合成することに成功した[6)]。さらに、これらの材料が著しい電子的特性を発揮することがわかってきた[7)]。その特性とは（1）結晶性の良い粉体試料の場合、225 nmという真空を用いずに使用できる限界に近い紫外領域で明るく発光し（図 1-21）、また、（2）本手法により、薄膜試料において自己組織的な電子エミッター形状が形成し、それは 8.6 V/μmという低い電界強度において 0.9 A/cm^2以上というフィールドエミッション素子として盛んに研究されているカーボンナノチューブ 100 倍程度にもなる高い電界電子放出（Field Emisson）をするということである（図 1-22）。

現在、テレビなどのディスプレイは従来のブラウン管から、薄型化・大画面化が可能な

液晶・プラズマなどのフラットパネルディスプレイ（FPD）に取って代わりつつある。しかし、ブラウン管のほうが画質は優れているとされる。そこで、FPD の‘薄型・大画面’とブラウン管の‘画質’を持ち合わせた次世代のディスプレイとしてフィールドエミッションディスプレイ（FED）が盛んに研究されている。だが、この FED は様々な方式が研究されているにもかかわらず、未だ実用化に至っていないのが現状である。FED の種類とその特徴を表 1-2、図 1-23 に示す。

そこで本研究では幅広い応用が見込める 5H-BN の電界電子放出特性に着目し実験を行った。BN は元来抜群の化学的・物理的安定性を誇る物質として知られている。また、この 5H-BN は FED に必要とされるエミッター形状をワンステップで自己組織化するので、作製工程を大幅に削減できる。従って、本研究では 5H-BN を FED の電子放出源として応用することを目的とし、その電界電子放出特性の評価を行った。

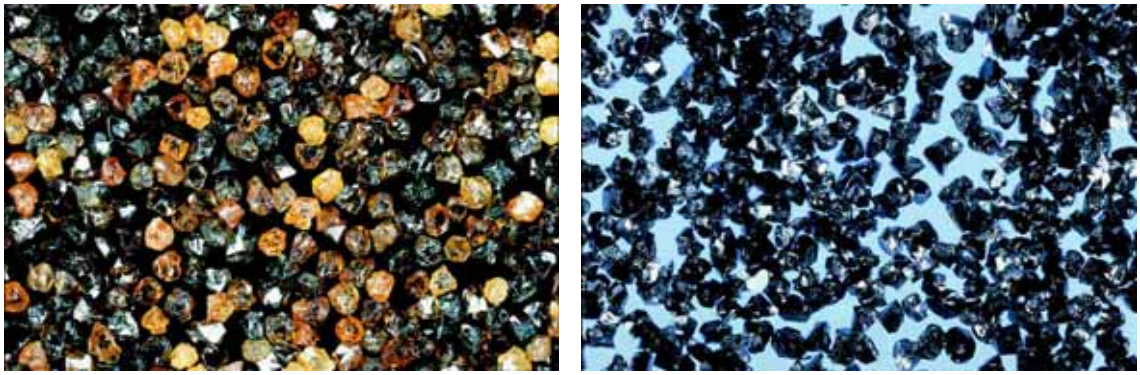


（a） cBN　　（b） hBN

図 1-1　BN の構造

表 1-1　cBN と diamond の特性

		cBN	diamond
結晶構造		閃亜鉛鉱型	ダイヤモンド型
密度 （g/cm^3）		3.48	3.52
ビッカース硬度 （GPa）		47	100
ヤング率 （GPa）		710	1070
熱伝導率 （W/mK）		1300	2000
熱的安定性	大気中	～1300 ℃まで安定	600 ℃より酸化
	真空中	～1500 ℃まで安定	～1400 ℃まで安定
鉄族金属との反応性		Fe, Ni, Co とは～1300 ℃まで反応なし	Fe, Ni, Co と共存すると 700 ℃で黒鉛化開始
天然品の存在		天然には全くなし	天然に産出



（a） cBN 粒子　　（b）金属コーティングした cBN 粒子

図 1-2　cBN 粒子

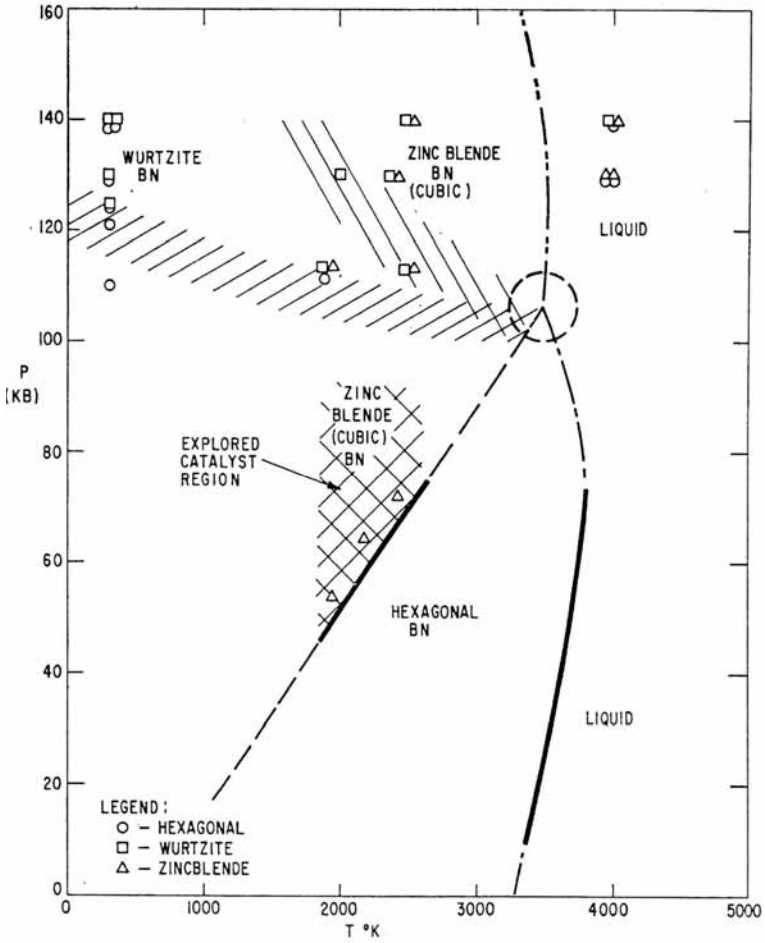
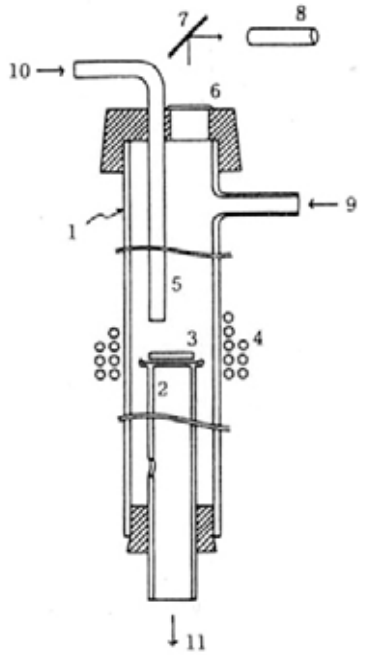


図 1-3　BN の p-t 相図



(1)石英製反応管，(2)石英製基板支持台，(3)基板，
(4)rf 誘導コイル，(5)石英パイプ，(6)観察窓，
(7)反射鏡，(8)パイロメータ，(9)NH_3+H_2，
(10)BCL_3＋Ar，(11)ガス排気

図 1-4　熱 CVD による BN の合成装置

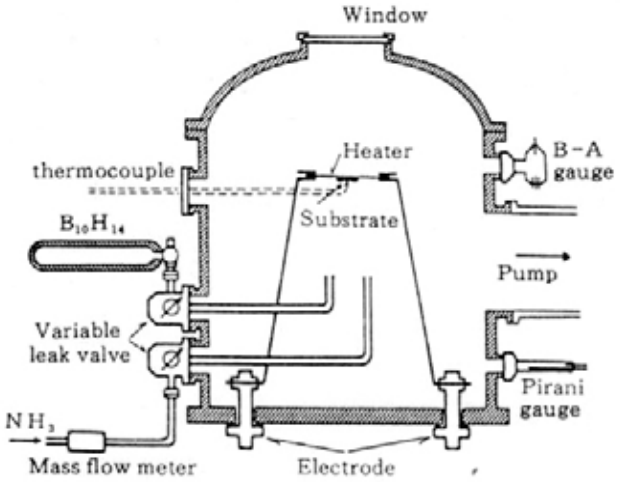


図 1-5　MF-CVD 法 BN 合成装置

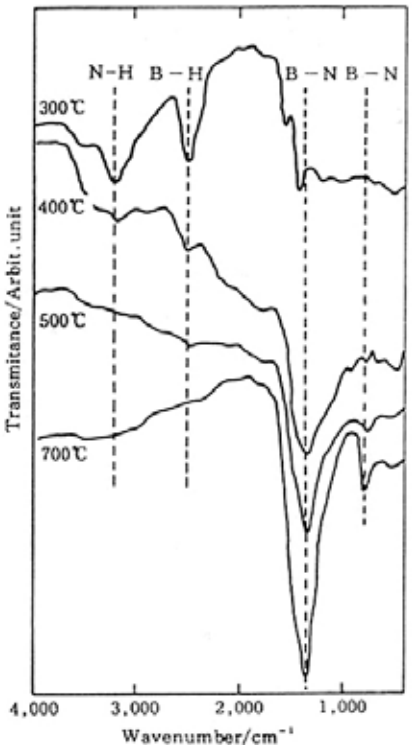


図 1-6　BN の形成に対する基板温度の影響を示す赤外吸収スペクトル

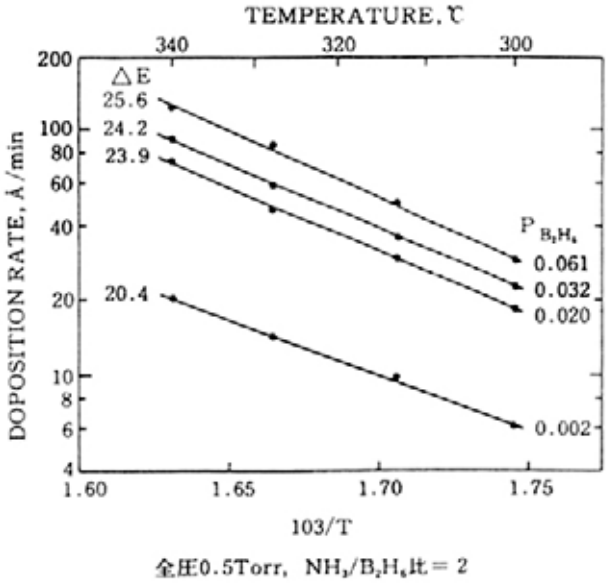


図 1-7　成長速度のアレニウスプロット

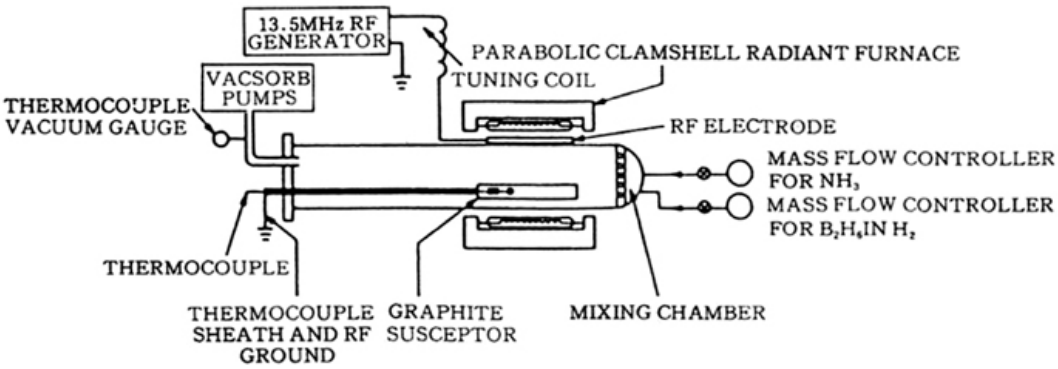


図 1-8　反応性プラズマ反応装置

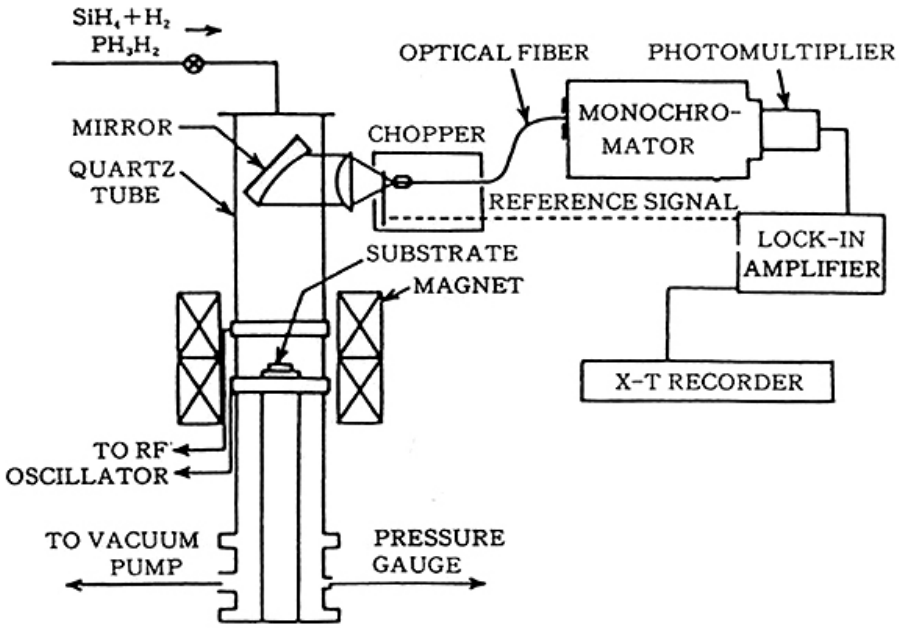


図 1-9　プラズマ CVD 装置

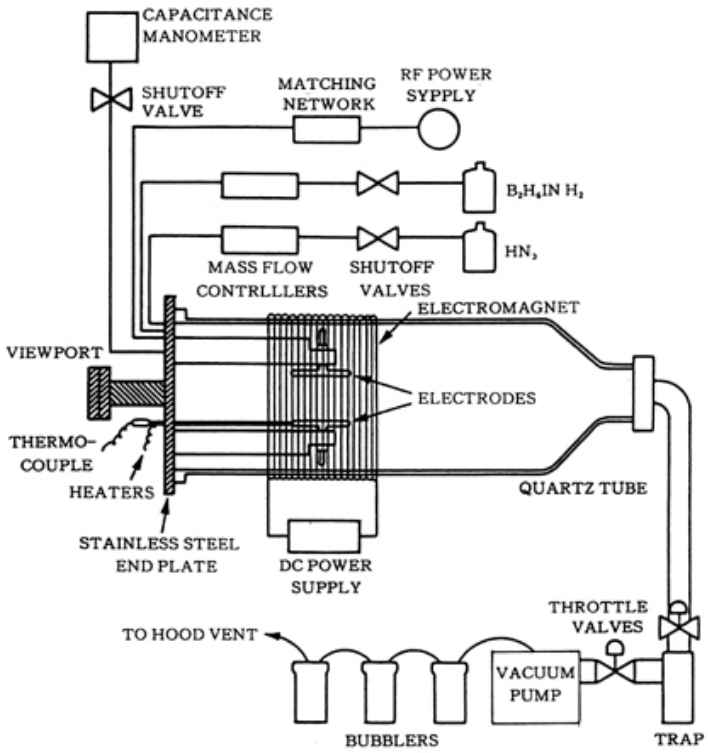


図 1-10　プラズマ CVD 装置

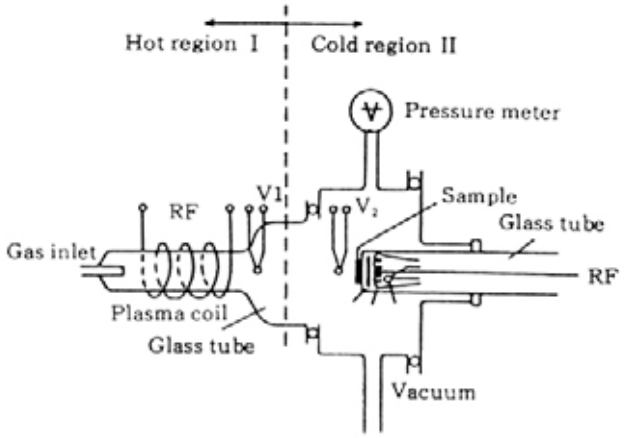


図 1-11　ダブルプラズマ反応炉

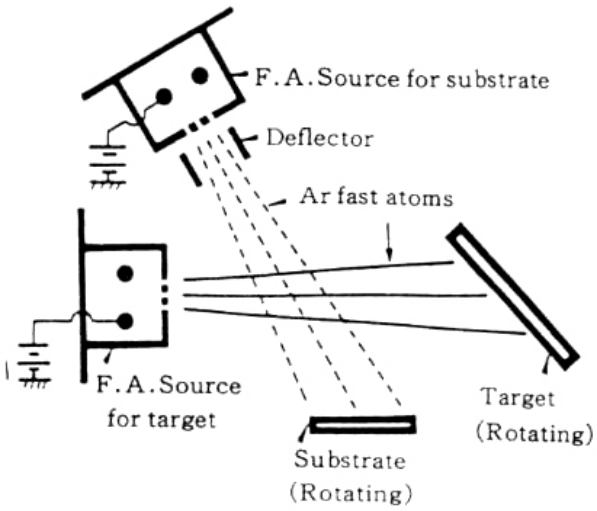


図 1-12　二連式ファストアトムビーム装置

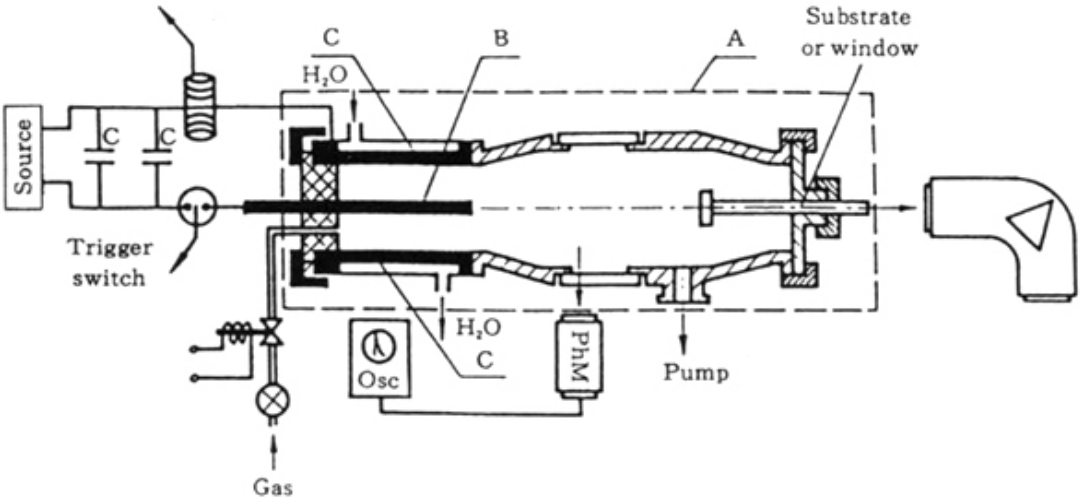


図 1-13　反応性パルスプラズマ法装置

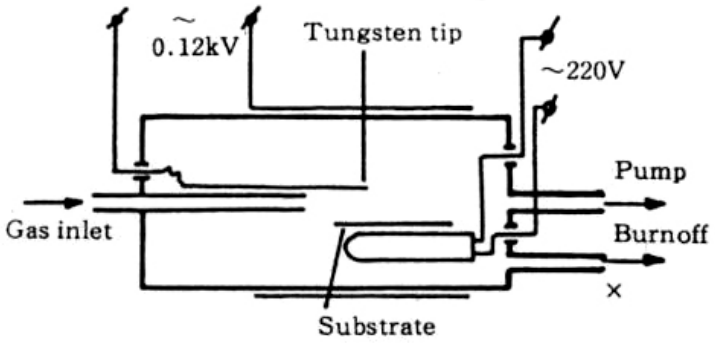


図 1-14　EE-CVD 法装置

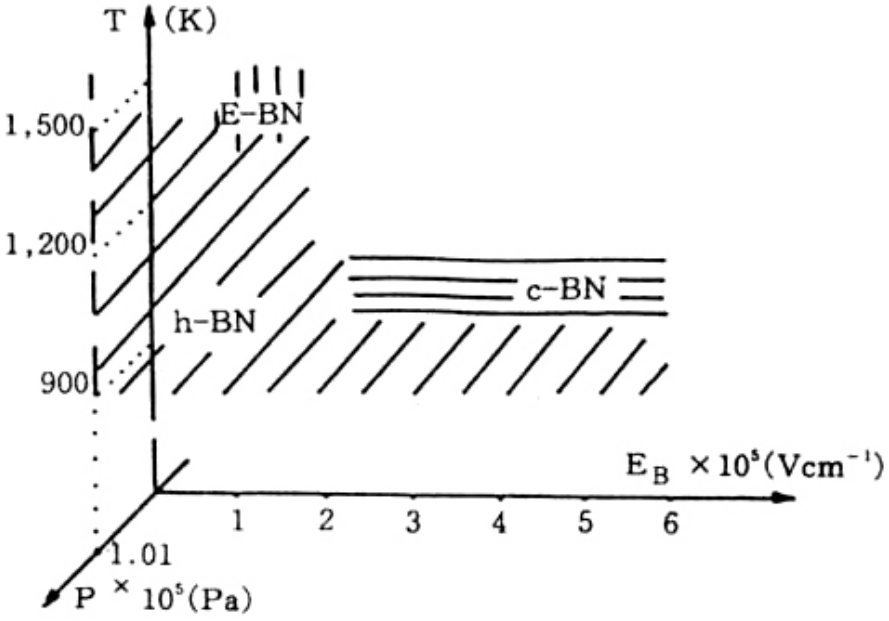


図 1-15　EE-CVD 法による BN 形成に対する 3 次元的相図

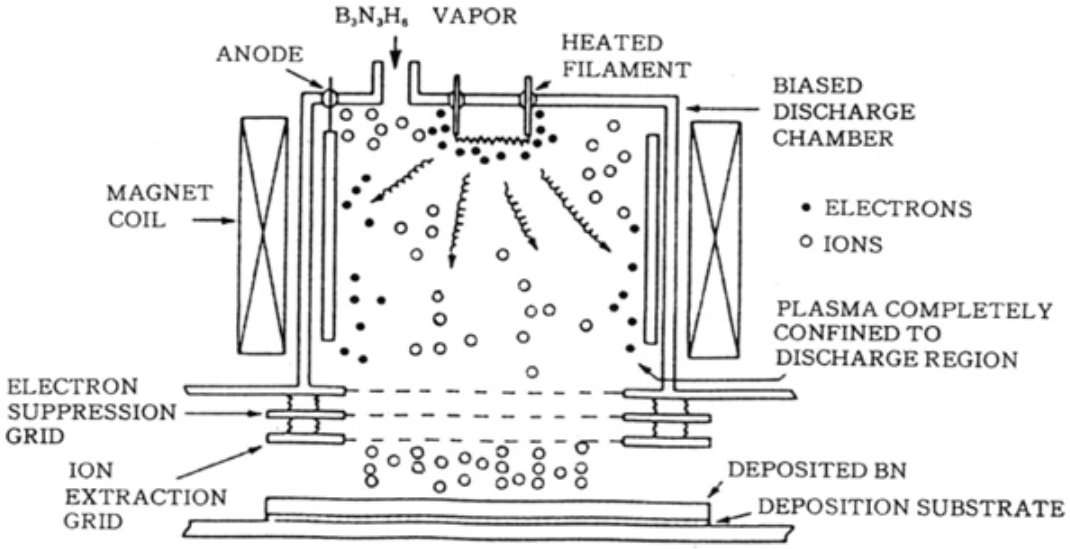


図 1-16　イオンビーム法装置

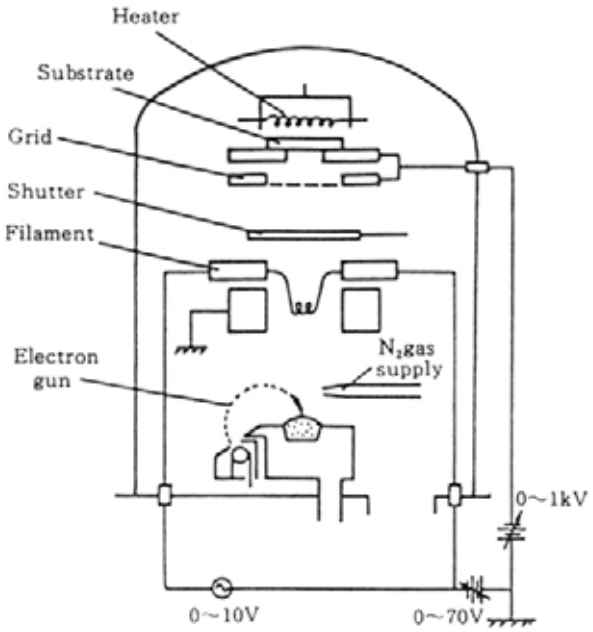


図 1-17　イオン化蒸着法装置

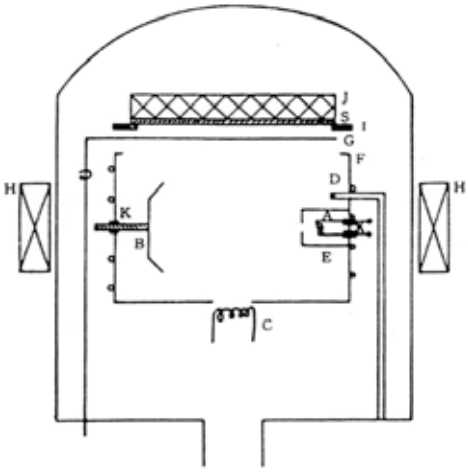
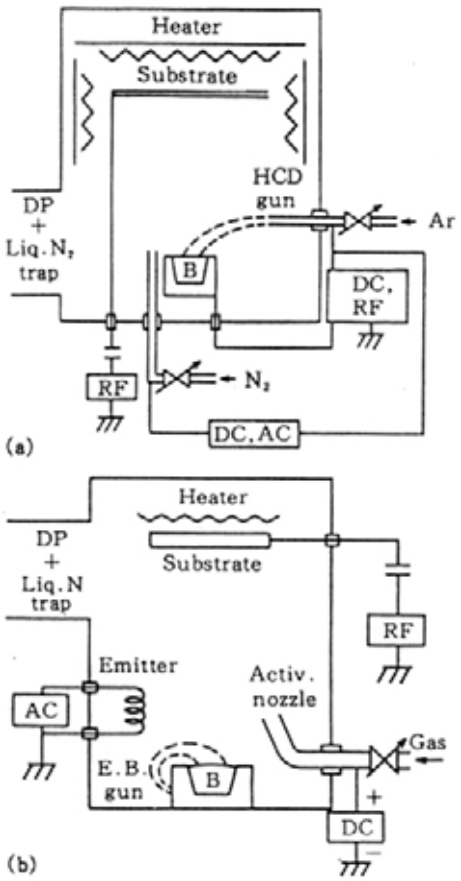


図 1-18　ARE 法装置



(a)　改良型ＨＣＤ－ＡＲＥ法装置[58)]
(b)　ＥＢ　gunを用いた改良型ＡＲＥ法装置[58)]

図 1-19　活性化ノズルを用いた反応性活性化蒸着装置

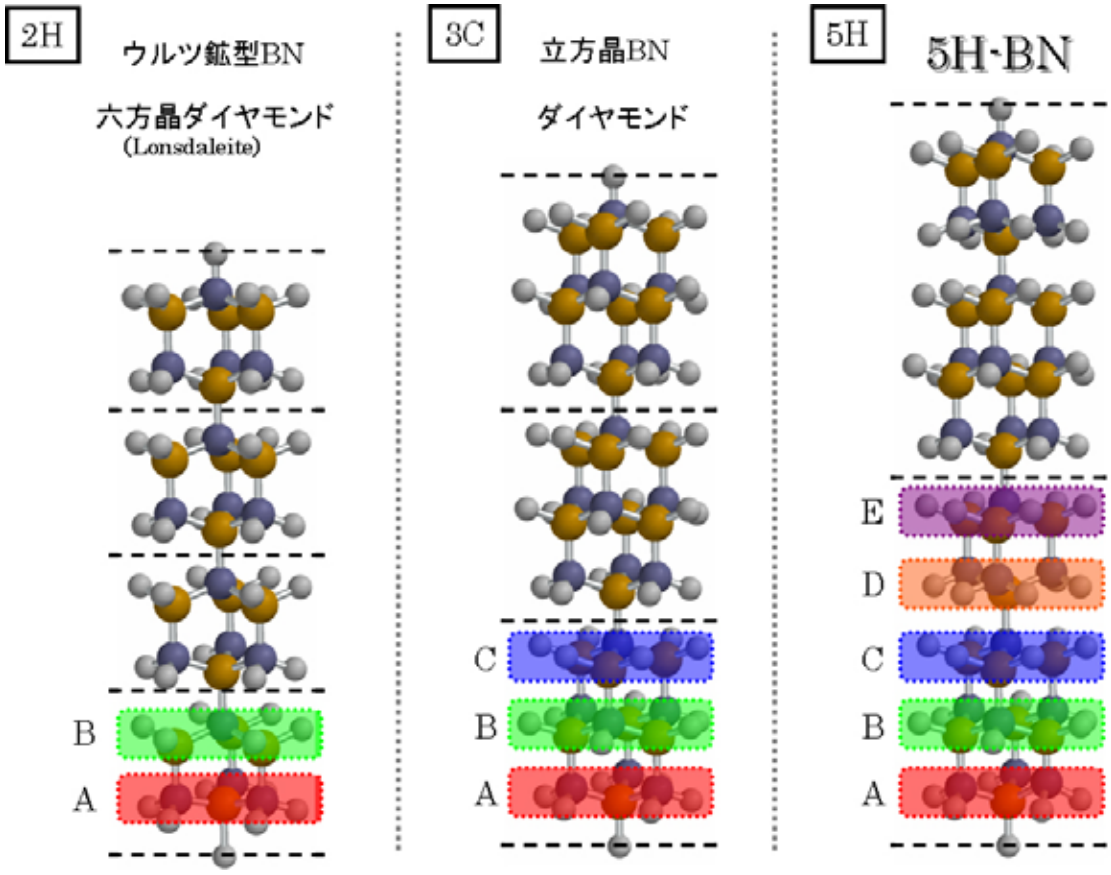


図 1-20　種々の BN の構造

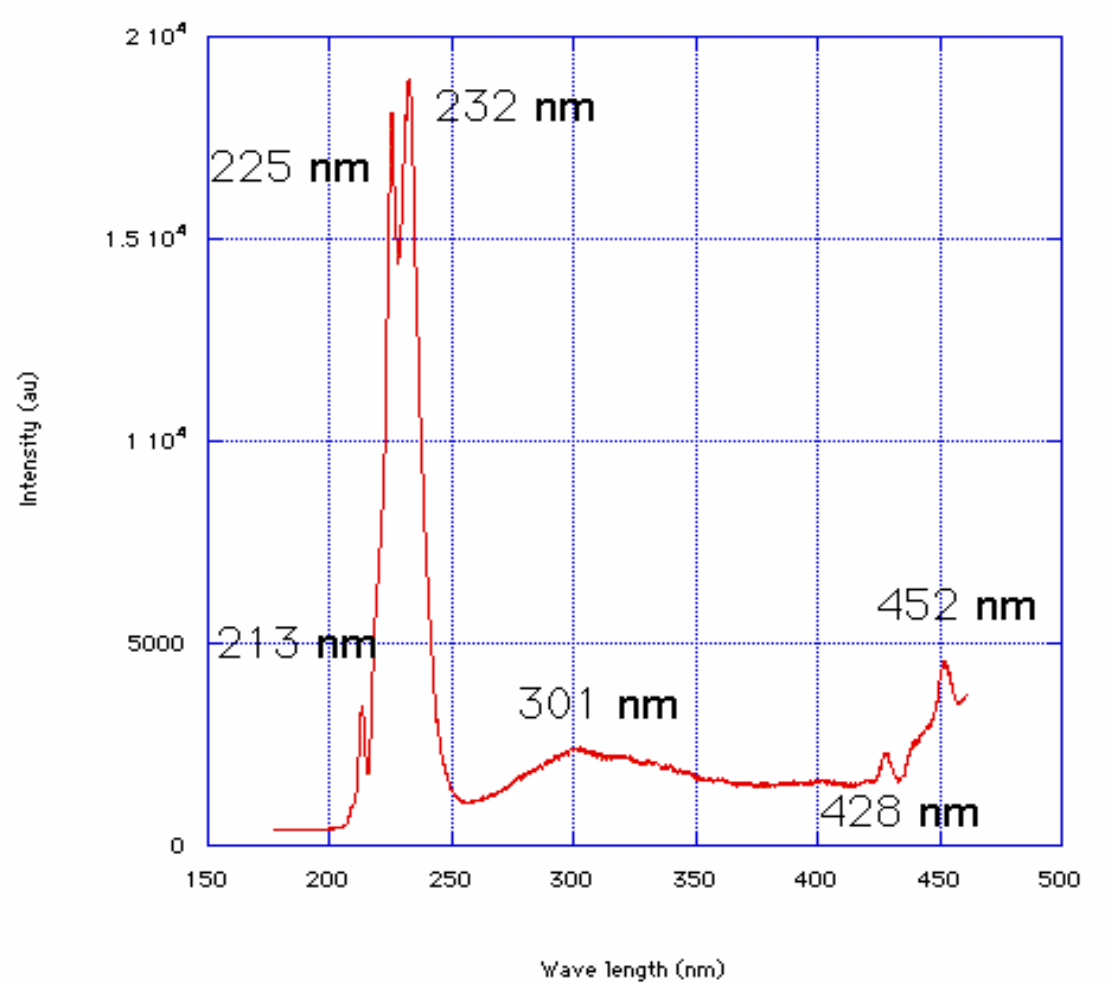
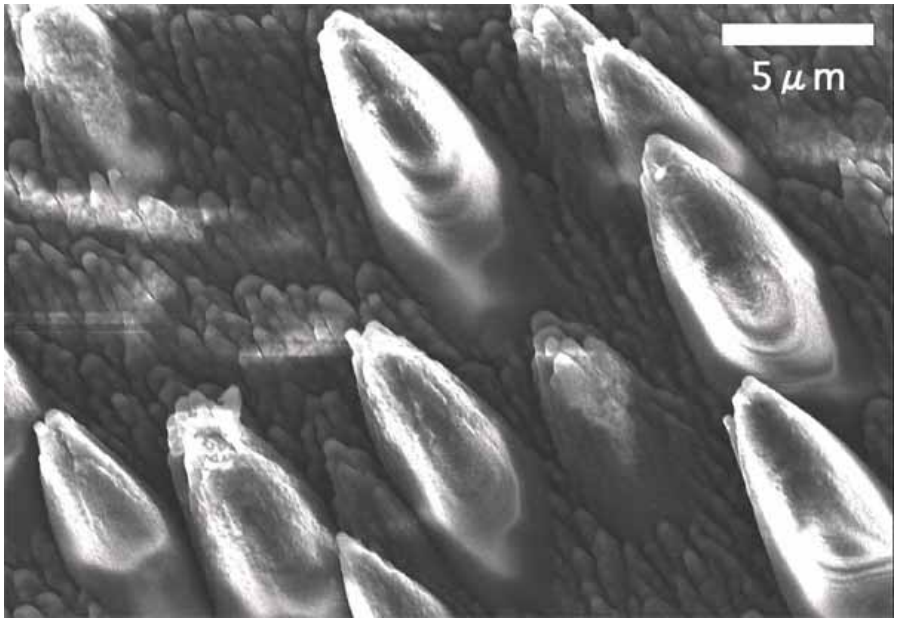
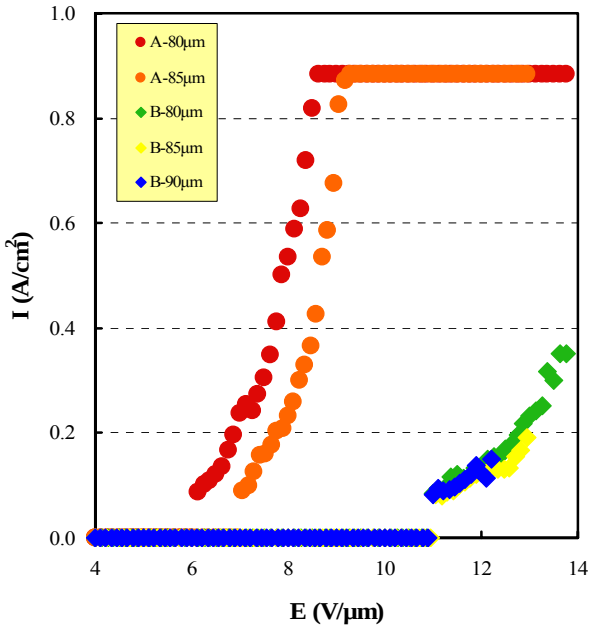


図 1-21　　5H-BN の CL スペクトル



（a） 5H-BN 薄膜の SEM 像



（b） 5H-BN の電界電子放出特性

図 1-22　5H-BN の表面形態と電界電子放出特性

表 1-2　FED とその他のディスプレイの比較

	FED	PDP	LCD	有機 EL
画質	◎	○	△	○
消費電力	◎	△	○	○
大画面	○	◎	△	×
薄型軽量	○	○	○	◎
高精細	○	△	◎	○
コスト	◎	○	△	×
設備投資	◎	○	△	×

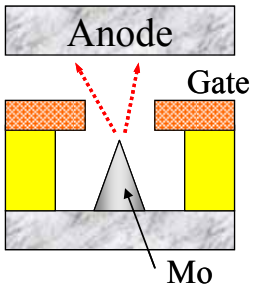
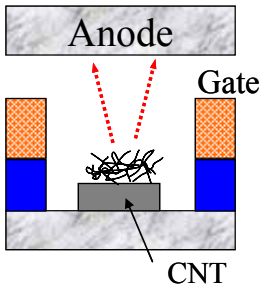
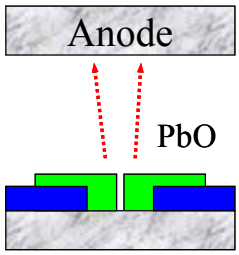
	Spindt型	CNT型	表面伝導型
構造			
利点	電子放出均一性、駆動電圧、安定性	大型化	電子直進性、大型化、コスト、駆動電圧
問題点	大型化	電子放出均一性、安定性、駆動電圧	電子放射効率
工法	薄膜	薄膜･印刷	インクジェット･印刷
開発企業	双葉電子	Samsung, Motorola, ノリタケ、双葉電子他	キヤノン、東芝

図 1-23　FED の種類とその特徴

第 2 章　実験方法

2-1　はじめに

5H-BN は ArF エキシマレーザー（波長：193 nm）とプラズマ CVD を複合化させたプロセスを用いることにより合成され、通常のプラズマ CVD のみでは合成されないことがわかっている。これは ArF エキシマレーザーの果たす役割が大きいと考えられる。そこで本章ではまず ArF エキシマレーザーを用いた理由とその役割について述べる。次に実験条件、用いた装置の解説を述べる。

2-2　薄膜形成におけるレーザー（波長：193nm）の役割

sp^3結合性BNのCVD成長における紫外光レーザーの役割について、その表面構造化学の観点から考えられることを以下に述べる[8)9)]。

分子軌道法によりプラズマCVD環境下におけるcBNの（100）面の安定な表面構造に関してのシミュレーションを行った。我々の実験のプラズマCVD環境では、ジボラン、アンモニアなどからの二次生成物として原子状水素の発生があり、これらは優先的に共有結合性結晶表面に化学吸着する。そこで、cBN（100）面で水素吸着（水素でダングリングボンドを終端）された場合の安定な再配列構造を調べた。(100）でホウ素が出た結晶表面の場合、水素化安定構造は（ 2×1 ）: Hモノハイドライド構造であり、ダイヤモンドの場合と同様であった。分子軌道法的には、ここでのダイマー内のB-B結合に反応性があると予測される。一方、(100）で窒素が出た場合は、(1×1 ）: 2Hダイハイドライド構造が安定で、これは、表面のダイグリングボンドがすべて水素で強くポイズニングされ、表面の反応性が著しく低下した場合に相当する。よって、sp^3結合性BNのCVD成長の途中で、いったんこの水素化窒素表面ができてしまうとその後の成長が阻害されてしまうと考えられる。我々はこれが上記に述べたような各種CVD手法によるsp^3結合性BNの作製を困難にしてきた第一の原因であると考えている。

次にこの不活性化されたcBN（100）N面の（1×1）: 2Hダイハイドライド表面において、193 nmの紫外光が発揮する役割について述べる。表面分子軌道の空間分布をみると、LUMO（the Lowest Unoccupied Molecular Orbital：最低非占軌道）レベルにおいては、最表面窒素原子と吸着水素間の結合が反結合的になっている。これにより、HOMO（the Highest Occupied Molecular Orbital：最高被占軌道）レベルの電子がLUMOに励起されれば表面をポイズニングしている吸着水素がH_2として脱離することが予測される。このHOMO-LUMO励起に要す

るエネルギーが計算によるとほぼ 6 eV（クラスタモデルに依存し、5.5ー7.5 eV）前後になり、ちょうど 193 nm（6.4 eV）のArFエキシマレーザーのエネルギーに一致している。従って、あくまでも理論予想の段階だが、193 nm紫外光照射によって、水素によりポイズニングされた窒素表面を賦活する効果があると考えられる。計算モデルはあくまでもcBNの場合であるが、sp^3結合性 5H-BNでも同様の効果が生じていると推測している。

2-3　薄膜合成法

ジボラン（B_2H_6）をホウ素源とし、アンモニア（NH_3）を窒素源とするプラズマCVDにおいて表面プロセスを紫外光励起する手法を用いた（図 2-1, 2-2）。基板は 1 インチ径・厚さ 0.5ー1.0 mmのシリコン、ニッケル、サファイア、モリブデン、SUS 304、銅を用い、水平方向（レーザー光は水平に照射）に対して 45ー90 度傾けて設置する。プラズマは入力 200ー600 W、周波数 13.56 Hzの誘導結合型で、典型条件は、ジボラン 2.5 sccm、アンモニア 10 sccmをArガス 3 SLMで希釈したものをプラズマガスとし、上方から基板に向けて噴出させる。同時にArFエキシマレーザー光（波長 193 nm、エネルギー100ー250 mJ/pulse、繰り返し周波数 10ー30 Hz）を光学系を経て基板上にdefocusして集光する。ここで集光されたレーザー光の面積は基板上で 5×10 mm^2程度であり、後述する新型BN薄膜はこの領域にのみ成長し、紫外光の当たらない部分には従来のアモルファス的なsp^2結合性BNが成長する。プラズマは薄膜成長の前駆体ラジカルを発生、供給し、193 nmレーザー紫外光は表面での成長反応などを光化学的に励起すると考えられる。光学系は真空チャンバーの外にあり、光学窓を通してレーザー光が導入されている。

図 2-3 にプラズマとレーザーの変調条件を示した。この図は変調 10 Hz の場合を示している。変調を変えた実験も行ったが、基本的なプラズマとレーザーの変調波形は同一である。

2-4　分析装置

2-4-1　走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope : SEM）

走査型電子顕微鏡の原理は、10^{-3} Pa以上の真空中に置いた試料表面を、1～100 nm程度に絞った電子線でX-Yの 2 次元方向に走査を行い、試料表面から発生する 2 次電子、反射電子、透過電子、カソードルミネッセンス（可視光、赤外線）、X線などを検出して、ブラウン管画面上に拡大像表示あるいは記録計に記録することで、試料の形態、微細構造の観察や組成元素の分布、定性、定量の分析を行う装置である。金属などの導体、酸化物などの半導体、高分子材料やセラミックスなどの絶縁物の固体、粉体、薄膜が試料となる。主に、2 次電子が試料の形態観察、反射電子やX線が組成分析に使用される。走査型電子顕微鏡は光学顕微鏡に比べて、得られる画像の焦点深度が 2 桁以上深く、かつ 2 桁以上高い分解能が得

られる。主に使用される 2 次電子像は、光学顕微鏡よりも高倍率で、かつ立体感のある像となるため、像の解釈は見たままで判断できる。

2-4-2　透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope : TEM）

10^{-5} Pa以上の減圧下においた試料薄片を透過した電子の多少から像を求める装置である。解像力が高い。高分解能透過型電子顕微鏡（High Resolution TEM, HRTEM）とも称される。空間分解能 （d） は電子の波長 （λ） の 3/4 乗に比例する。

$$d = 0.65\ C_s^{\ 0.25}\lambda^{\ 0.75}$$

電子の加速電圧が 100 kV以下では 0.5 ～20 nm、200 kVでは 0.3 nm、400 kVでは 0.17 nmとなる。加速電圧が 10^6 kV以上のTEMの解像力は～0.1 nmとなり、原子の像や分子の像が見られる。

2-4-3　エネルギー分散型 X 線分析装置（Energy dispersive X ray spectrometer : EDX）

試料表面の微小部の元素分析を行う装置。SEM と同様電子ビームを試料にあてると、原子軌道上の電子がはじき飛ばされ、その空いた部分に外殻軌道上の電子が落ち込み、その際にそのエネルギー差に応じた特性 X 線が試料から発生する。この特性X線のエネルギーは元素の種類により、それ固有の波長を有している。これら特性X線を検出することにより、試料に含まれている元素を知ることができる。また、それぞれのエネルギーについて強度を測定し、標準強度と比べることによって定量分析も可能である。超微量の試料で測定が可能。走査像観察装置と併用すれば各元素の試料内分布像も得ることができ、同じ構成元素の物質でも含有率の差がコントラストの差として表示されるため、組成の違いが明確に分かる等の特徴がある。

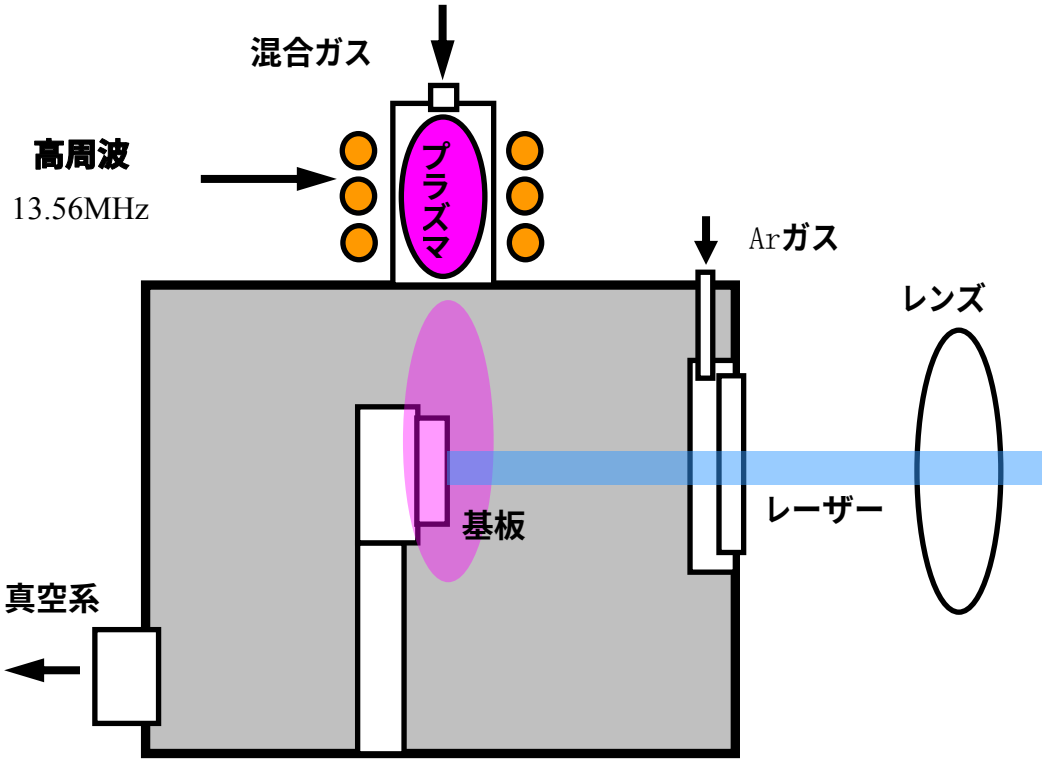
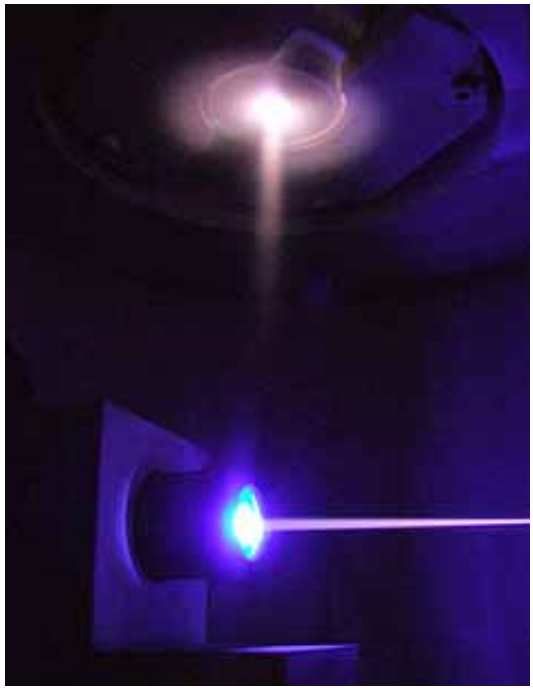


図 2-1　薄膜合成装置の模式図

(a)　基板部



(b)　全体図

図 2-2　薄膜合成時のイメージ

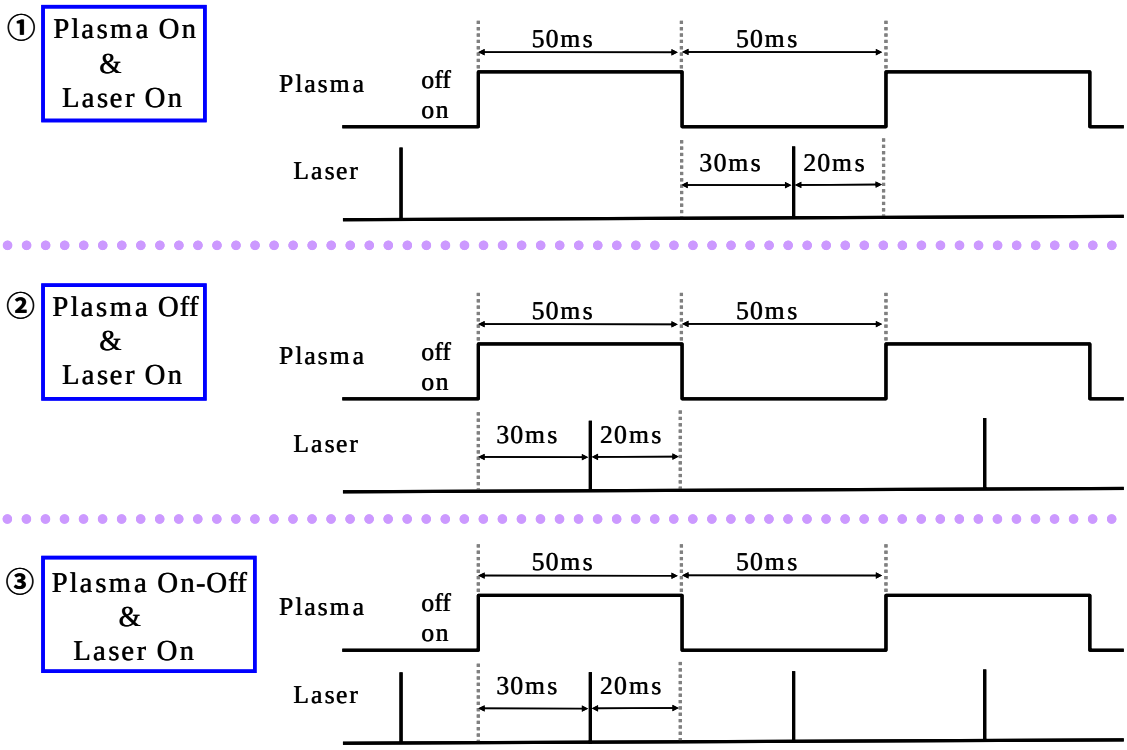


図 2-3　プラズマとレーザーの変調条件

第 3 章　薄膜の合成及び考察

3-1　Si 基板に関する実験と考察

基板温度とレーザーエネルギーの関係

基板温度と薄膜の影響を調べるため、基板温度を変えた実験を行った。また、レーザーエネルギーが薄膜にどのように関係しているかを調べた。

実験条件は合成時間 60 min、レーザーエネルギー150 , 225 mJ/pulse、基板温度 300 , 500 , 700 , 900 ℃とした。それらの SEM 像を図 3-1、3-2 に示す。レーザー無しの条件ではどの基板温度でも特徴的な生成物は見られなかった。レーザーエネルギー 150 mJ/pulse、基板温度 300 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-1（a）に示す。基板全体にコーン状物質が生成していることが確認できた。レーザーエネルギー 225 mJ/pulse、基板温度 300 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-2（a）に示す。レーザーエネルギー 150 mJ/pulse で観察されたコーンより先端の尖ったコーンが成長していた。レーザーエネルギー 150 mJ/pulse、基板温度 500 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-1（b）に示す。基板温度 300 ℃で合成したものとほぼ同じ表面形態をとっていた。レーザーエネルギー 225 mJ/pulse、基板温度 500 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-2（b）に示す。この薄膜でもレーザーエネルギー 150 mJ/pulse で合成したものより先端の鋭い、アスペクト比の大きなコーン状物質が生成していた。レーザーエネルギー 150 mJ/pulse、基板温度 700 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-1（c）に示す。サイズの大きなコーン状物質が網目状に連なって成長していることが観察できた。網目状のコーンの周辺部には小さなコーン状物質が隙間無く成長していた。レーザーエネルギー 225 mJ/pulse、基板温度 700 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-2（c）に示す。レーザーエネルギー 150 mJ/pulse で見られた網目状に成長したコーン状物質の連なりが観察できた。レーザーエネルギー 150 mJ/pulse、基板温度 900 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-1（d）に示す。この薄膜での網目状にコーンが成長しているのがわかったが、基板温度 700 ℃で合成した薄膜よりも網目がはっきりと観察できなかった。これは網目の周辺の小さなコーン状物質が成長したためと考えられる。レーザーエネルギー 225 mJ/pulse、基板温度 900 ℃の条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-2（d）に示す。この薄膜でもレーザーエネルギー 150 mJ/pulse で合成した薄膜と同じようにはっきりとした網目が観察できなかった。また、網目を構成しているコーン状物質の大きさがその他の条件で合成した薄膜よりも大きくなっていた。

上記の薄膜の成長速度をアレニウスプロットしたものを図 3-3 に示す。青い丸はレーザー無しの通常のプラズマ CVD である。赤い四角はレーザーエネルギー 150 mJ/pulse で合成し

たもの、緑の四角はレーザーエネルギー 225 mJ/pulse で合成したものを示している。レーザー無しの条件で合成したものは通常のアレニウスプロットができるのだが、レーザーを照射したものは基板温度があがるにつれて反応速度が減少し、通常のアレニウスプロットに従わないことが分かる。これは見かけの活性化エネルギーが負であることを意味しており、熱力学的な観点から解読することができない。つまり、レーザーを照射することによって何らかの光励起プロセスが生じているものと考えられる。また、それぞれの温度での成長速度を比較するとレーザーを照射した薄膜ではすべての条件で反応速度が上昇していることが分かる。特に基板温度 300 ℃の場合では反応速度が約 60 倍にもなっていることがわかった。これもレーザー照射による光励起プロセスが関係していると考えられ、本質的な解明は未だなされていないが、レーザーを照射した場合には反応速度が約 60 倍になるということをおうようさせることにより生成物収量の飛躍的な上昇が見込めるであろう。

SEM で観察された網目状に連なったコーンが生成したのはレーザーエネルギー 150 mJ/pulse 以上、基板温度 700 ℃以上の条件で合成した薄膜であった。よって網目状成長には高い基板温度と高いレーザーエネルギーが必要であることが分かった。

網目状成長

SEM で観察された網目状成長について現在知見の及ぶ範囲で考察を行った。

図 3-4 に示すようにSi基板を加熱することにより表面原子が再配列することが知られ、その再配列表面は特異的な構造を持つ[10)11)]。本研究ではレーザーを用いているのでレーザーが基板に照射されると再配列表面の結合が解離される。これは再配列面はそのダングリングボンドを減少させようとしているため、再配列結合は通常の結合より不安定だからである。結合が切れた再配列表面はエネルギーが高い状態であり、ホウ素や窒素などのプラズマ化された活性種（前駆体）が選択的に再配列表面の結合の切れた場所で核形成を行うためであると考えられる。そのため、網目状に成長が進んだものと考えられる。

レーザーの透過率とコーン生成

レーザーとコーン状物質生成の関係を明らかにするため、レーザーエネルギーを減衰させて実験を行った。実験条件を同期条件③（10 Hz）、基板温度 300 , 850℃、基板回転速度 3 r/min、合成時間 15、30、 60 min とし、レーザーエネルギー 200 mJ/pulse をアッテネーターによって減衰させ、所定の透過率とした。レーザーの透過率と重量増加の関係を図 3-5 に 示す。850 ℃の条件では合成時間が長くなるにつれ重量増加が大きくなり、 60 min, 850 ℃のときに重量増加が最大となった。また、30 min、300 ℃の条件で合成した薄膜より 15 min、850 ℃の条件で合成した薄膜の方が重量増加が大きいことが分かった。これは基板温度が成

長を促進しているためと思われる。SEM を用いて表面観察を行ったところ、すべての合成時間、基板温度において透過率 50 %以上のときにコーン状物質が生成し、40 %以下のときにはコーン状物質は生成されなかった（図 3-6）。透過率 40 %と 50 %の間での詳細な研究は行っていないが透過率約 45 %がコーン状物質生成の閾値であることがわかった。つまり、コーン形成にはレーザーのエネルギーが 200 mJ/pulse × 45 % = 90 mJ/pulse 以上必要であり、この結果を用いることによりコーン形成技術の最適化を促すことができるであろう。

基板の傷付けと回転

気相合成を行う場合、前処理せずにそのまま合成を行うと核生成はほとんど起こらない（〜10^4 個/cm^2）。そこで初期核密度を飛躍的に（ 10^{11} 個/cm^2程度）向上させるために基板上に傷を付けることが一般的に行われる。一方、通常の気相合成では薄膜の密度に分布が生じてしまう。この問題を解決しより均一な薄膜を合成するために基板を回転させる方法がとられている。

よって本項では基板の傷つけによって初期核密度の向上と基板の回転による薄膜の均一化を目的とした。実験条件を同期条件③（10 Hz）、基板温度 850℃、基板回転速度 3 r/min、合成時間 1、5 、15、30 、45、 60 min、レーザーエネルギー 200 mJ/pulse として合成を行った。基板への傷付けはダイヤモンドペーストを用いて手研磨法により行った。それぞれの SEM 像を図 3-8〜3-11 に示し、その重量変化の時間依存性を図 3-7 に示す。どの条件においても合成時間が長くなるにつれて重量が増加していることが分かった。一方、基板の傷付けと回転の関係は重量増加からははっきりとした差が見られなかった。これは基板の傷付けや回転は成長を促進させるのではなく結晶性を向上させる働きがあると考えられる。特徴的なことは合成時間 10 min 未満において大幅な重量増加が見られることである。それぞれの条件の合成時間 1 min における重量増加は 0.3〜0.5 mg、合成時間 60 min における重量増加は 1.15〜1.30 mg であり、成長速度を比較すると合成時間 1 min では 5.00 〜 8.67 mg/sec、合成時間 60 min では 0.32 〜 0.36 mg/sec と 25 倍以上の差があることが分かった。これは基板表面では核形成が活発に行われるが、核が形成されたあとの成長の段階では反応が進むのに時間がかかることを示唆している。今回の実験で通常初期核形成に有効とされている基板の傷つけを行っても大幅な重量増加が得られなかったのは、我々のプロセスはレーザーを用いた光励起プロセス CVD であり、通常の CVD で生じている反応とは異なる励起プロセスが存在するためであると考えられる。

コーン状物質表面形態

コーン状物質の表面形態を詳しく理解するため、FE-SEM を用いて観察を行った。その結

果を図 3-12 に示す。図 3-12 （b）はコーン状物質の側面の SEM 像である。コーン状物質の表面に直径 50 ー 300 mm の球状粒子が付着していることが分かった。さらにその球状粒子の下には直径 50 mm 以下の微粒子の存在が確認できた。図 3-12 （c）中矢印で示すような表面に直径 10 nm 以下の超微粒子をもつ直径 300 mm 程の粒子も存在していた。図 3-12（d）にコーン状物質の先端部の SEM 像を示す。先端部は側面と異なり、球状粒子はなく比較的平滑な構造を有していることが分かった。この詳細な表面構造の理解は次章で述べる電界電子放出特性に影響があると考えられる。

3-2　Ni 基板に関する実験と考察

Ni 基板を用いて実験を行った結果を示す。基板温度 850℃、基板角度 90°、レーザーエネルギー 175 mJ/pulse、合成時間 10～120 min、プラズマとレーザーの変調 10～20 Hz とした。Ni 基板を用いると Si 基板の場合とは異なり、レーザー照射部以外の deposition 部に剥がれが生じるため、それを防止するため合成前にジボランのみを用いてホウ素膜の合成（5 min）を行った。

①Plasma On & Laser On

10、30、90、120min で得られた薄膜の SEM 像を図 3-13 に示す。10 min でサブミクロンオーダーのコーン（サブミクロンコーン）が基板表面を被覆していることが分かる。30 min では基板を被覆したサブミクロンコーンの上にミクロオーダーのコーン（ミクロコーン）が成長していることが観察できた。90 min ではミクロコーンがサブミクロンコーンの上を被覆していた。120 min になるとミクロコーンの上に更にサブミクロンコーンが再形成していることが分かった。

②Plasma Off & Laser On

10、30、90、120min で得られた薄膜の SEM 像を図 3-14 に示す。この条件でも Plasma On & Laser On の条件と同じように 10 min でサブミクロンコーンが基板表面を被覆し、30 min ではサブミクロンコーンの上にミクロコーンが成長し、90 min ではミクロコーンの被覆が完成し、120 min ではミクロコーン上にサブミクロンコーンが再形成していることが分かった。

③Plasma On - Off & Laser On

10、30、90、120min で得られた薄膜の SEM 像を図 3-15 に示す。この条件でも Plasma On & Laser On、Plasma Off & Laser On の条件と同じように 10 min でサブミクロンコーンが基板

表面を被覆し、30 min ではサブミクロンコーンの上にミクロコーンが成長し、90 min ではミクロコーンの被覆が完成し、120 min ではミクロコーン上にサブミクロンコーンが再形成していることが分かった。

これらの重量変化の時間依存性を図 3-16 に示す。図中の 0 min における点はホウ素膜の前処理を示す。多少の誤差はあるものの、合成時間が長くなるにつれてそれぞれの条件において線形に合成量が増加していることが分かった。また、Plasma Off & Laser On の条件時に最大の成長速度が得られたことがわかる。これは前駆体ラジカル（プラズマ）発生部から基板までの距離に依存し、装置固有の現象であることがわかった。我々の実験装置ではプラズマ発生部から基板までが約 30 cm であり、この距離を変えることにより適当な成長速度が得られると考えられる。

次に Plasma Off & Laser On 時に最大の成長速度が得られた結果について考察する。Plasma Off & Laser On 時はプラズマを発生させない時にレーザーを照射しており、一見基板上ではプラズマとレーザーが同時に照射されていないように見えるが、実際にはプラズマ前駆体物質がプラズマ発生部から基板上に到達するには時間がかかるため、この条件時にちょうどプラズマとレーザーが照射される。そのため、最大の成長速度が得られたと考えられる。よって Plasma On & Laser On 時ではプラズマとレーザーが基板上でうまく同時に照射されないことから、レーザーが照射された時に反射・脱離・拡散・最蒸発などにより基板上に十分な量の前駆体物質が存在しないので成長速度が減少したと思われる。Plasma On-Off & Laser On 時には Plasma On-Off の場合でレーザー照射しているのでレーザーの照射回数が他の条件の 2 倍になる。そのため、エネルギーが過剰になり、成長律速より拡散律速となるため、十分な成長速度が得られなかったと考えられる。

次に得られた薄膜の EDX 分析を行った。その結果を図 3-17 に示す。得られた結果より、この薄膜は B が多少過剰な B と N の化合物であることが分かった。B が過剰になることは今まで報告されている事例と一致している。これは単純にホウ素源の割合を減らせば化学量論組成を得られるのではなく、理想的な BN 化合物を得るためにはプラズマ CVD 反応中における個々の素反応の根本的な解明が必要なことを示唆している。

以上のことからプラズマとレーザーの同期条件による表面形態・生成物質の影響は少ないということが分かった。サブミクロン核形成モードとミクロコーン成長モードの 2 種類の成長機構が存在し、表面形態は合成時間に依存してサブミクロンコーン（核形成律速）になるかミクロコーン（コーン成長律速）になるかが決定されている。Ni 基板においては

この 2 つの成長機構が繰り返して薄膜形成が進行していることがわかった。特にミクロコーンが形成された後、再びサブミクロンコーンが形成される点は本研究では具体的な理由を得ることができなかったが、この点を詳しく解明することにより均一なエミッター形状を有する薄膜形成方法が確立されるものと思われる。

3-3　Sapphire 基板に関する実験と考察

Sapphire 基板を用いて実験を行った結果を示す。合成条件は合成時間 90 min、プラズマ・レーザー変調③（10 Hz & 20 Hz）、レーザーエネルギー175 mJ/pulse、回転速度 1 r/min、基板温度 100、300、500 、600 ℃とした。

基板温度を変化させた結果、基板温度があがるにつれて島状膜が大きくなっていくことが分かったが、生成物に大きな差は見られなかった（図 3-18）。どのサンプルでもレーザー照射の縁の部分で特徴的な生成物が見られ、レーザー照射部分には平坦な膜が成長していた。また、薄膜の剥がれが激しく、重量変化を測定することができなかった。

次に合成時間 120 min、基板温度 850 ℃、レーザーエネルギー100 mJ/pulse、その他の条件は上記と同一にし、ホウ素前処理による表面形態の変化を調べた。図 3-19（a）にホウ素前処理無し、図 3-19（b）にホウ素前処理有りの条件の SEM 像を示す。

ホウ素前処理有りの薄膜ではミクロンオーダーのコーン形状の成長が見られた。しかし、ホウ素前処理無しの薄膜ではコーンの生成は見られるものの、その大きさはホウ素前処理有りの薄膜と比べると明らかに小さいことがわかる。このことからホウ素前処理は基板と薄膜の剥離を防ぐだけでなくコーンの成長を促進させることがわかった。

図 3-20 にレーザーエネルギー175 mJ/pulse で合成した薄膜の SEM 像を示す。直径約 10μm、高さ約 30 μm の大きなコーン状物質が基板表面を被覆していることが観察できた。これはその他の合成条件と比べ遥かに大きいコーン状物質であった。

次に合成時間 60 min、基板温度 850 ℃、レーザーエネルギー200 mJ/pulse、ホウ素前処理有りの条件で合成した薄膜の SEM 像を図 3-21 に示す。直径 5～10 μm、高さ約 10～20 μm のコーン状物質が隙間を空けて成長しているのが観察できた。コーン状物質の根本部分を見ると波状の薄膜が合成していることが分かった。図 3-21（c）より、全体的に隙間をもって成長していることがわかる。この表面形態は FED エミッターとして理想的な配置をとっていると考えられる。また、図 3-21（d）はレーザー照射部と非照射部の境界面を観察した SEM 像である。レーザー照射部と非照射部ではっきりとした表面形態の違いが分かった。レーザー照射部ではコーン状物質の生成が見られるが、レーザー非照射部ではコーン状物

質の生成は見られなかった。よって、コーン状物質の生成にはレーザーが非常に大きな役割を果たしていることが分かった。

以上をまとめると、コーン状物質の生成には
①高い基板温度
②強いレーザーエネルギー
③ホウ素前処理
が必要なことが判明した。

Si 基板上の初期核に関する実験と考察

Sapphire 基板を用いた実験では、レーザーが Sapphire を透過し基板の裏側にある基板加熱機構や熱電対を壊すのを防ぐため、Sapphire 基板の裏側に Si（100）基板を設置した。その Si（100）基板上に興味深い結果が得られたので報告する。

合成時間 60 min、基板温度 850 ℃、レーザーエネルギー200 mJ/pulse、ホウ素前処理有りの条件で合成した薄膜の裏側のSi基板上のSEM像を図 3-22、23 に示す。直径 100 nm以下の粒子が規則正しく成長していることが観察できた［3-22（a)］。また、その粒子が成長していくことがわかる［3-22（b）～（d)］。これはSi（100）基板表面におけるsp^3-5H-BN薄膜のごく初期の核生成であり、初期核生成が原子レベルの表面ナノ構造に極めて敏感であることが分かる。特に図 3-22 (a) において規則正しく成長しているのは、Si基板［100］及び［010］方向の再配列dimerに沿って核形成が生じていると考えられる。また、図 3-23　　もこの基板上にみられた核生成形状である。円形に沿って核形成が抑制されていることが分かった。

なぜこのように成長したのかは現在判明しておらず、今後の考察が必要であるが、レーザーの照射のみでこのように特異的な形状を形成させることができるのは大変興味深く、今後の半導体技術等への応用が期待される。これらのことからレーザーを用いる光励起プロセスと基板上の処理を組み合わせることにより、特定部位での核形成制御が可能であることを示唆する

3-4　Cu 基板に関する実験と考察

Cu（無酸素銅）基板を用いて実験を行った結果を示す。基板温度 850 ℃、基板角度 90°、基板回転速度 1 r/min（ccw)、レーザーエネルギー 100 mJ/pulse、合成時間 120 min、プラズマとレーザーの変調 10 Hz（変調③10 Hz）とした。

低倍で観察した SEM 像を図 3-24 に示す。Si 基板でみられたような網目状の表面形態が観

察できた。しかし、これは Si 基板で合成されたものとは異なりコーン状物質が選択的に網目状に成長しているのではなく、島状に生成した初期核が成長するにつれ他の核と結合しながら薄膜されていくため、その島と島の間隙であることが詳細な SEM 観察から分かった［図 3-24（a)］。また、表面形態がミクロンオーダーのコーンとサブミクロンオーダーのコーンを有することから Cu 基板においても 2 つの成長機構が存在していることが分かる。Cu 基板におけるサブミクロンコーンは直径が 300 nm 程度の球状をしている。これはサブミクロンコーンの前駆体であると考えられ、コーンとして成長するより数が多く生成していることが分かった。この実験では基板を回転しているため、レーザーエネルギーの分布が均一に近くなるため、生成物が比較的均一になっていることも観察できた。

3-5　SUS 304 基板に関する実験と考察

SUS 304 基板を用いて実験を行った結果を示す。実験条件は Cu 基板と同条件とした。合成時間は 30 、60 、90 、120 min で行った。表面形態の SEM 観察像を図 3-25 に示す。

合成時間：30 min

基板を被覆した 300 nm 程度の球状粒子の上にミクロオーダーのコーン状物質が多数成長しているのが観察できた。

合成時間：60 min

30 min で合成したミクロコーンが球状粒子で被覆されていた。

合成時間：90 min

サブミクロンコーンの上にミクロコーンが成長していた。

合成時間：120 min

90 min で観察されたミクロコーンの数が増え、サブミクロンコーン上を被覆していた。

これらのサブミクロンコーンとミクロコーンが繰り返し成長する過程は Si 基板上で観察されたものと非常に良く似ていた。しかし、30 min、60 min で観察された球状粒子は Si 基板を用いた場合には観察されなく、Mo、Cu 基板を用いた場合には観察された。90 min でサブミクロンコーンが形成されていることから球状粒子はサブミクロンコーンの前駆体物質と考えられる。これらのことから、Si 基板を用いた場合でも球状粒子は生成されると予測される。今回は 10 、30 、90 、120 min で合成した場合のみ SEM 観察をおこなったので、その中間の時間で合成した薄膜の SEM 観察が必要であろう。

また、120 min 合成において高さが 30 μm 近くのコーン状物質も観察できた。なぜこのように部分的に大きなコーン状物質が合成されるかについては更なる研究が必要であろう。

3-6　Mo 基板に関する実験と考察

Mo 基板を用いて実験を行った結果を示す。実験条件は Cu 基板と同条件とした。表面形態の SEM 観察像を図 3-26 に示す。他の基板とは異なりコーン状物質の生成はほとんど見られなく、基板表面を球状の粒子が覆っていた。表面形態がかなり均一であった。この結果より、コーン状物質の生成は基板に依存していることが分かった。

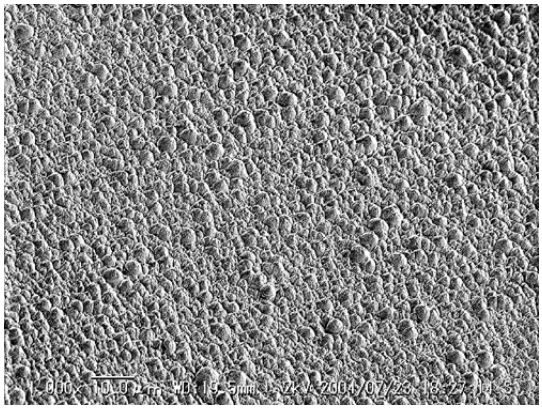
3-7　TEM による微細構造の観察

得られた薄膜の微細構造を理解するため TEM を用いて観察を行った。図 3-27 に Ni 基板を用いて合成した薄膜の TEM 像を示す。図 3-27（a）より、周期的に結晶化した構造を有しており、その他の部分はアモルファス的な構造を持つことが分かった。コーン状物質の頭頂部をみると結晶化しているが、胴にあたる部分には結晶化した構造は見られないことが観察できた。図 3-27（b）に結晶化している部分の HRTEM 像を示す。結晶化しているが、結晶化の方向に規則性がないことが分かった。

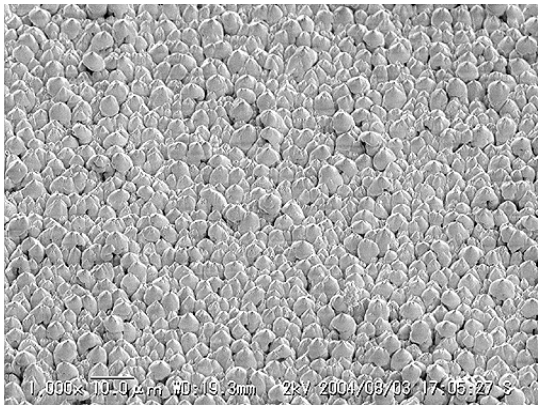
この結晶部と非結晶部が繰り返されて薄膜が形成されているのは SEM で観察されたサブミクロン核形成モードとミクロコーン成長モードの 2 種類の成長機構と一致していると考えられる（図 3-13～3-14）。この TEM と SEM の結果からではどちらの成長モードが結晶化しているか判断はできないが、薄膜の表面形態は内部構造と共に変化していることがわかった。薄膜中の結晶化部は連なって成長していることから、さらに詳細な研究を進めることにより結晶化表面のみを作り出す技術も可能であることが示唆される。

次に Si 基板を用いて合成した薄膜の TEM 像を図 3-28 に示す。Ni 基板を用いて合成した薄膜を TEM 観察した時はミクロトームを用いて薄膜を薄くしたため、断面観察が行えたがこの薄膜を TEM 観察する時は装置の都合上ミクロトームを用いなかったので断面の観察は行えなかった。図 3-28（a）は薄膜中に観察された格子像である。きれいな結晶化面が観察でき、部分的に双晶構造を有することが分かった。図 3-28（b）はこの結晶面の電子線回折である。この結果を解析すると 5H-BN であることがわかった。また、図 3-28（c）は図 3-28（a）の HRTEM 像である。図 3-28（b）で解析された指数と一致することが分かった。よって 5H-BN の生成が確認できた。しかし、この TEM 観察は微小領域で行っているため、薄膜全体が 5H-BN であるというわけではない。実際、5H-BN のほかに hBN やアモルファスな部分も観察できた。よってこの BN 薄膜は 5H-BN や hBN、tBN、アモルファス BN が混ざり合って形成されていると考えられる。特に、本観察では試料の薄いところで観察を行っており、コーン状物質の内部構造を明らかにすることはできなかった。だが、5H-BN 結晶は比較的大きかったので、今後さらなる詳細な研究を行い、5H-BN の生成条件を分析することにより、レーザー支援プラズマ CVD 法を用いて 5H-BN 単結晶薄膜を合成することも可能で

あろう。

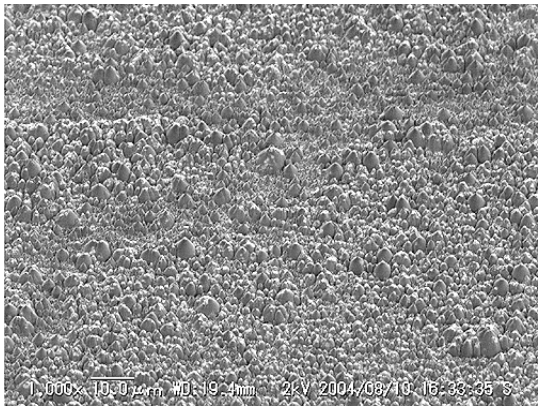


（a）基板温度：300 ℃



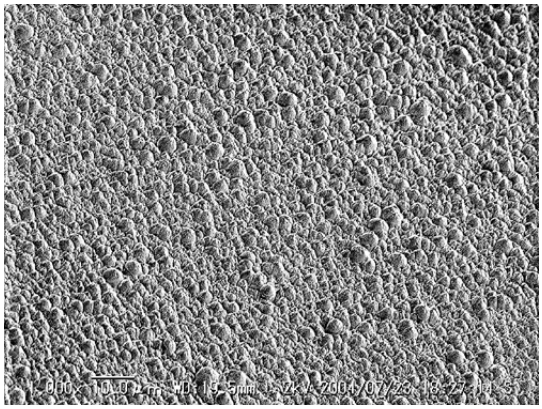
（b）基板温度：500 ℃

（c）基板温度：700 ℃

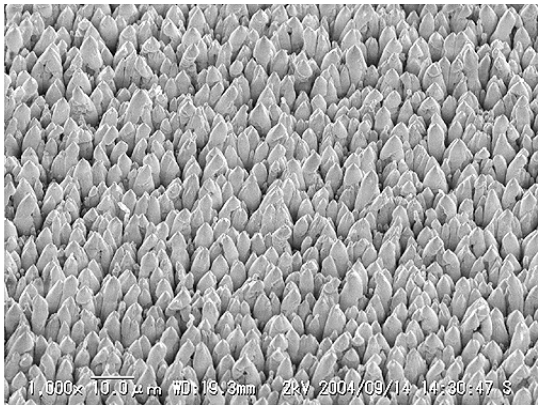


（d）基板温度：900 ℃

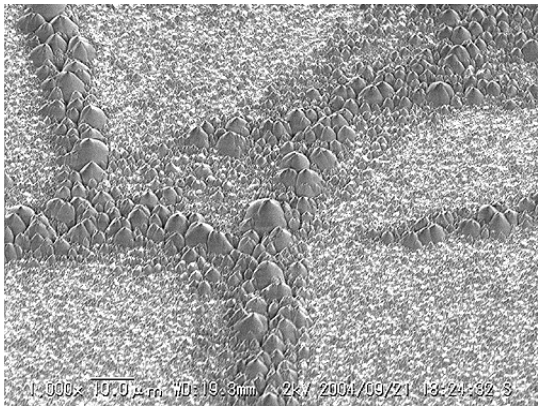
図 3-1　レーザーエネルギー 150 mJ/pulse で合成した薄膜の SEM 像



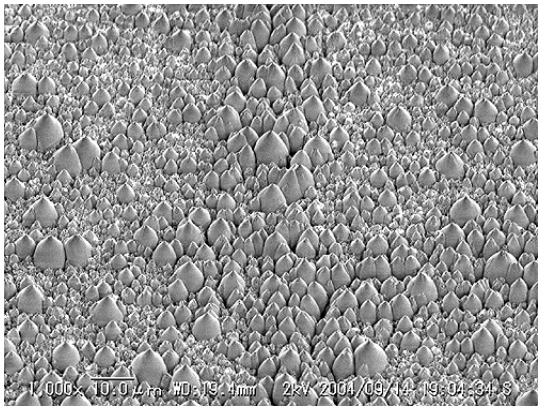
（a）基板温度：300 ℃



（b）基板温度：500 ℃



（c）基板温度：700 ℃



（d）基板温度：900 ℃

図 3-2　レーザーエネルギー 225 mJ/pulse で合成した薄膜の SEM 像

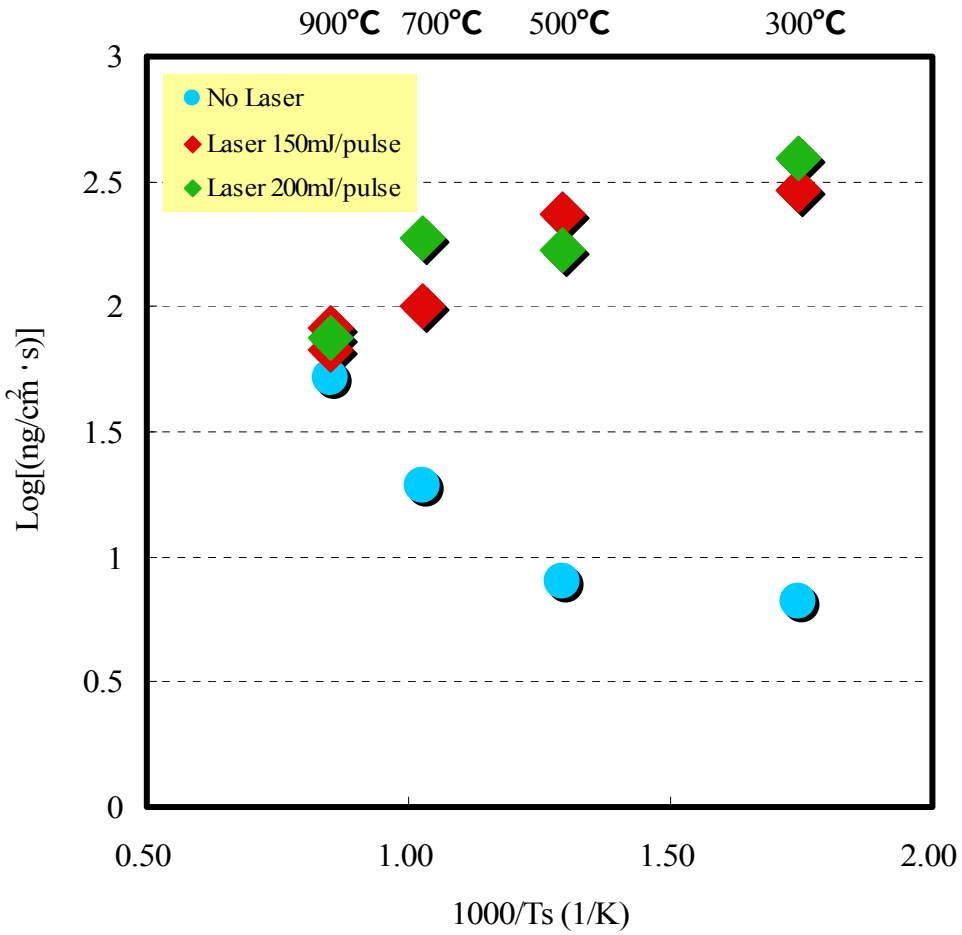


図 3-3　成長速度のアレニウスプロット

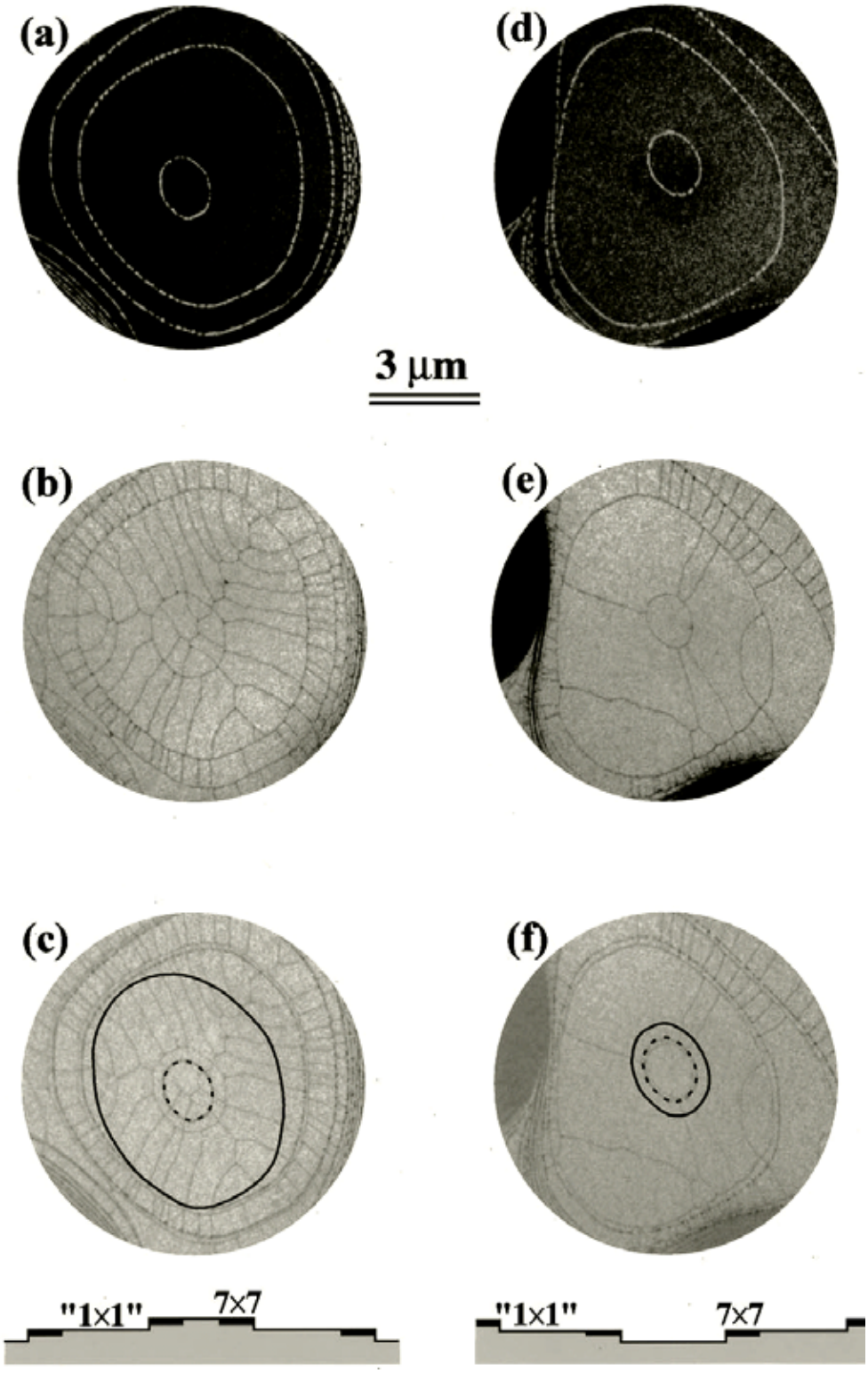


図 3-4　Si 基板上の再配列

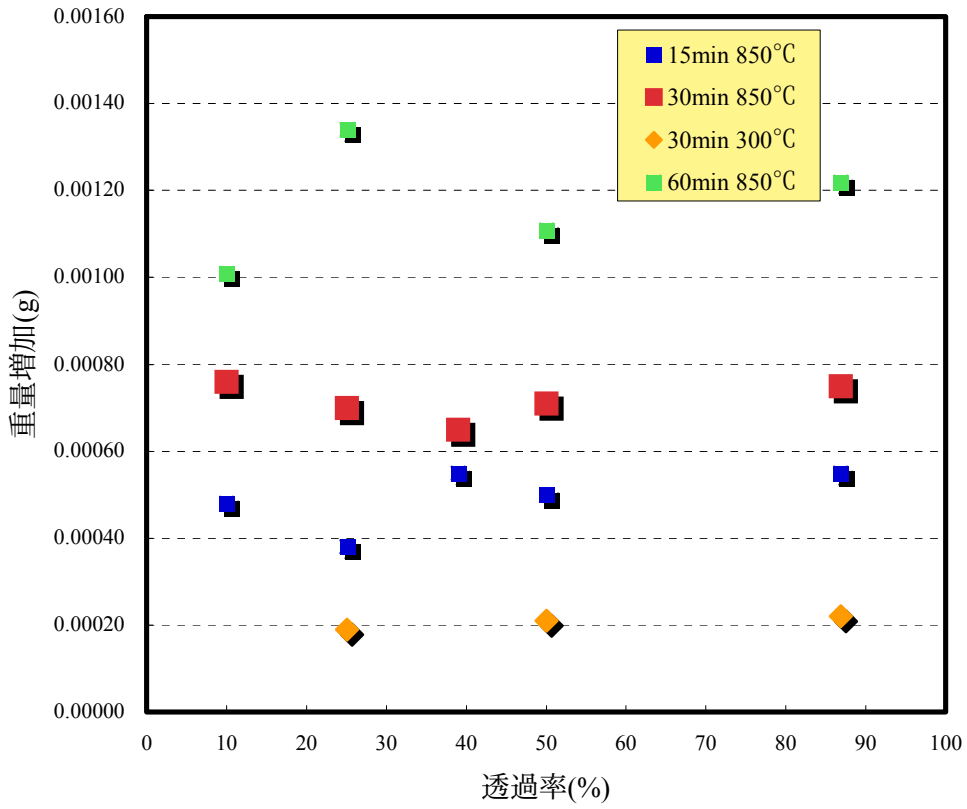
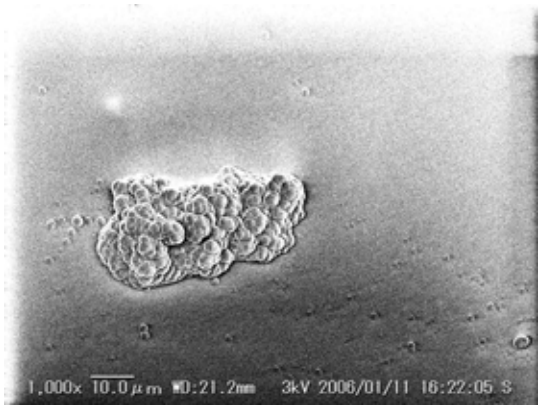
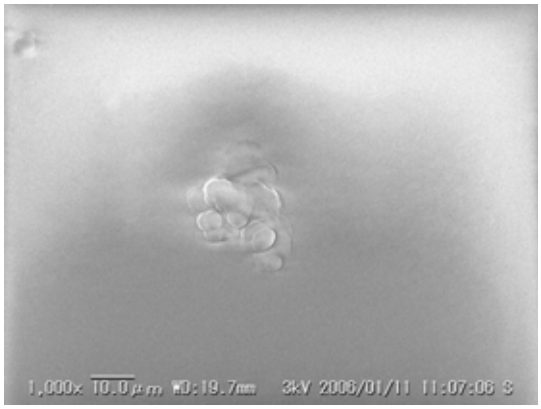


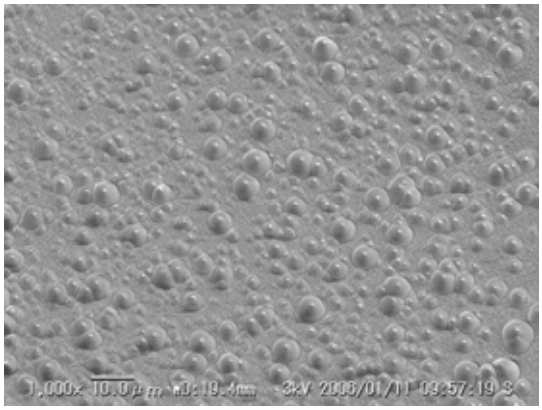
図 3-5　レーザーの透過率と薄膜の重量増加



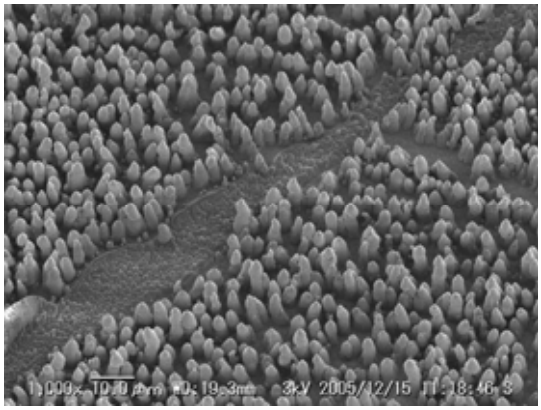
（a）透過率：10 %



（b）透過率：25 %



（c）透過率：50 %



（d）透過率：86.9 %

図 3-6　レーザーの透過率を変化させて合成した薄膜の SEM 像

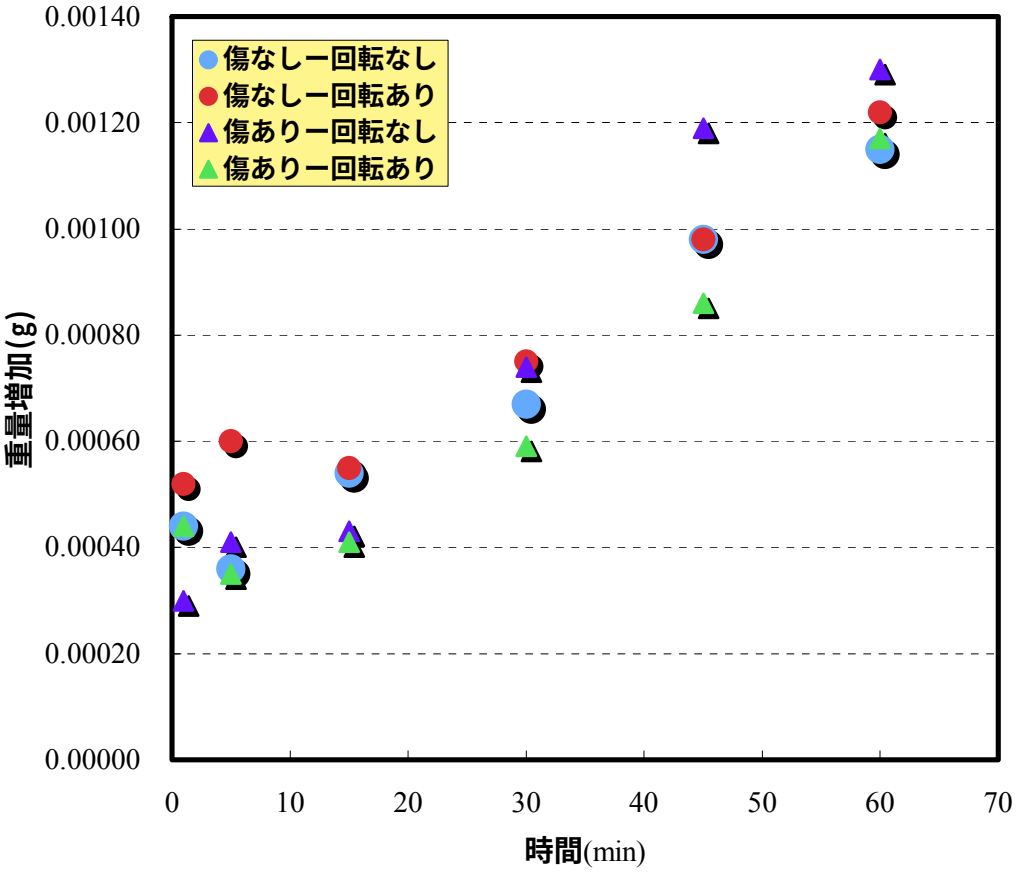
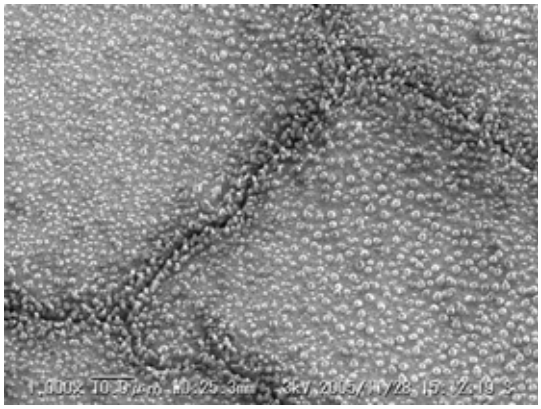
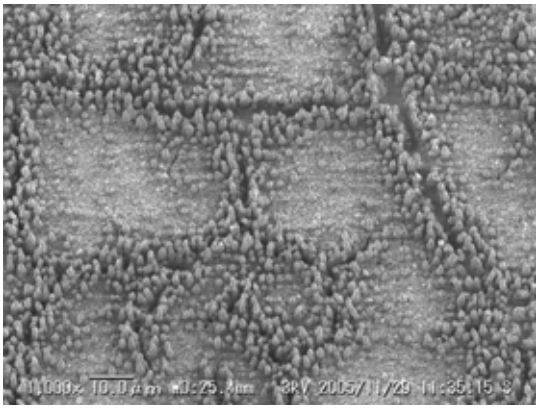


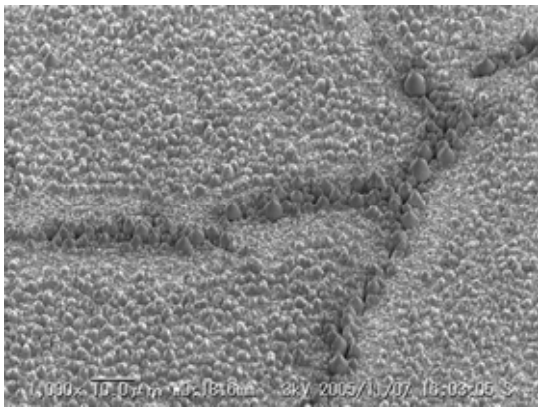
図 3-7　基板の傷と回転の重量変化



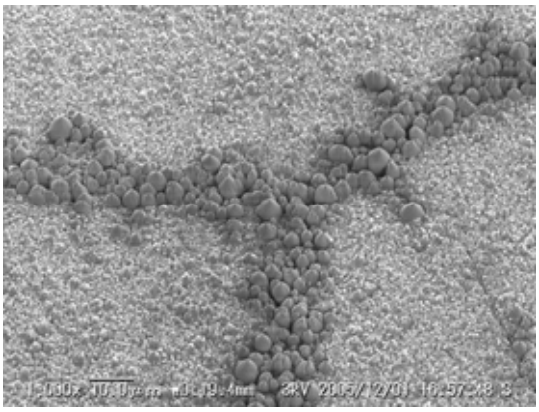
（a）合成時間：1 min



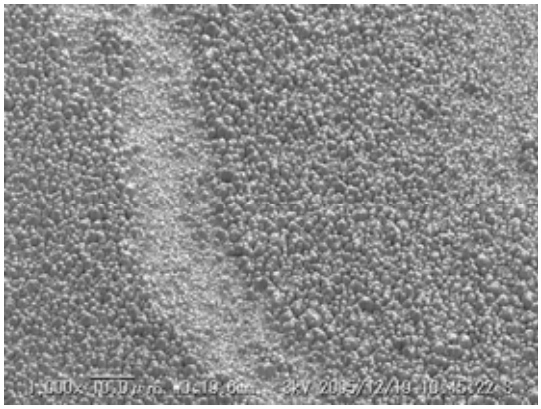
（b）合成時間：5 min



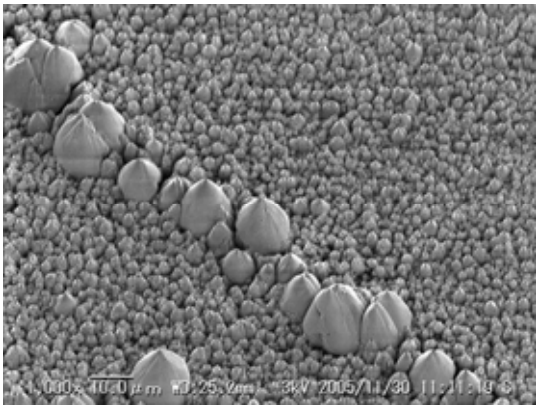
（c）合成時間：15 min



（d）合成時間：30 min

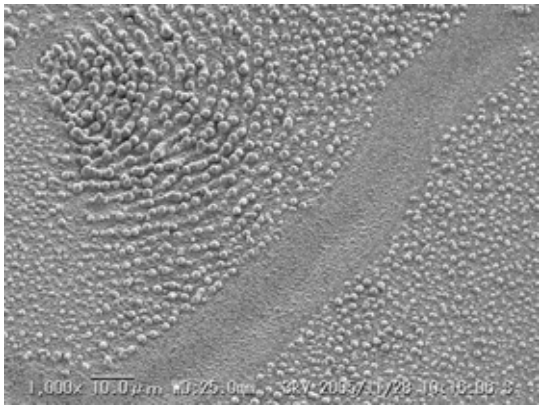


（e）合成時間：45 min

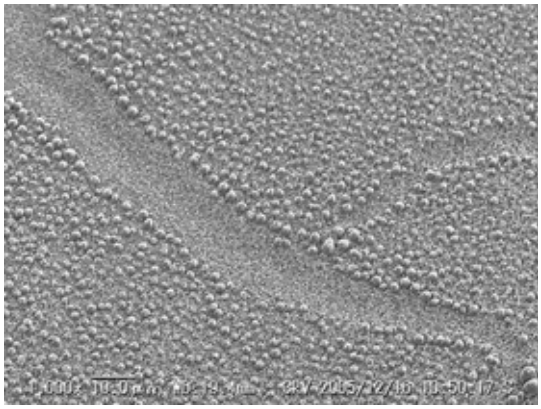


（f）合成時間：60 min

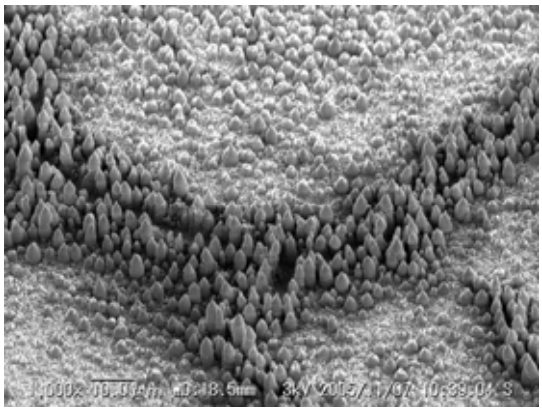
図 3-8　基板傷無し回転無しで合成した薄膜の SEM 像



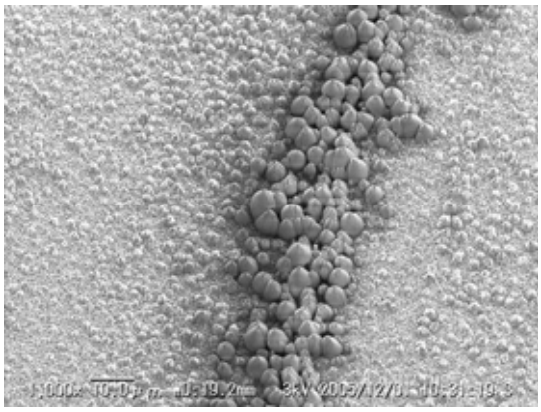
（a）合成時間：1 min



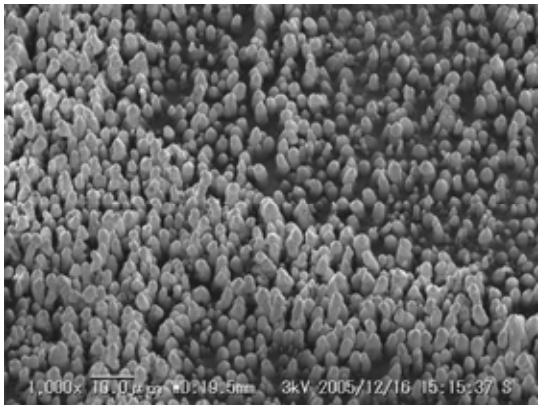
（b）合成時間：5 min



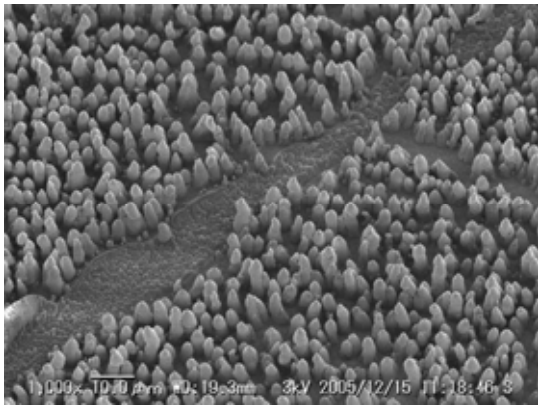
（c）合成時間：15 min



（d）合成時間：30 min

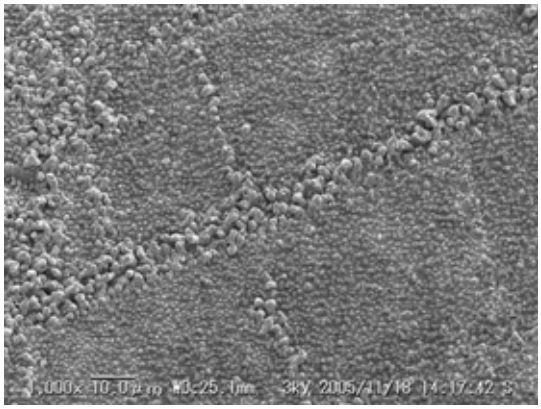


（e）合成時間：45 min



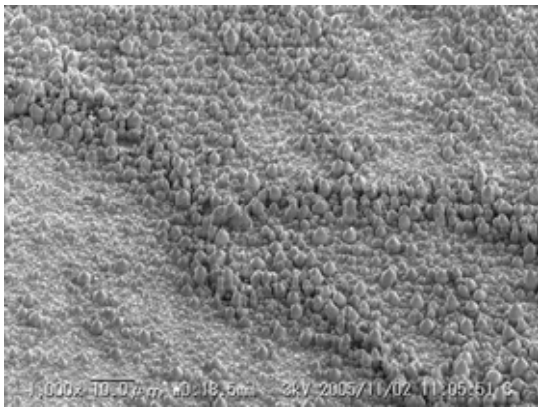
（f）合成時間：60 min

図 3-9　基板傷無し回転有りで合成した薄膜の SEM 像

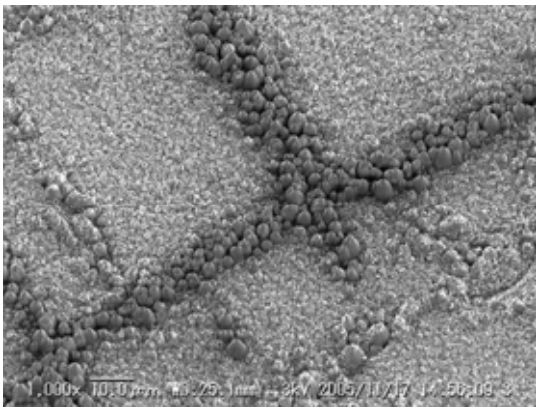


（a）合成時間：1 min

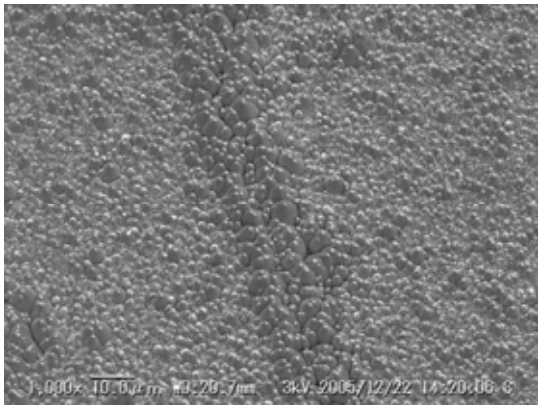
（b）合成時間：5 min



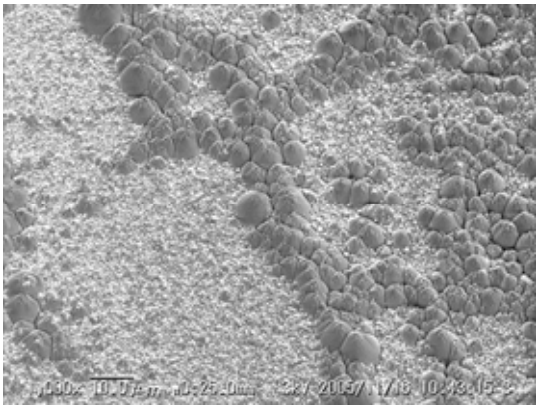
（c）合成時間：15 min



（d）合成時間：30 min

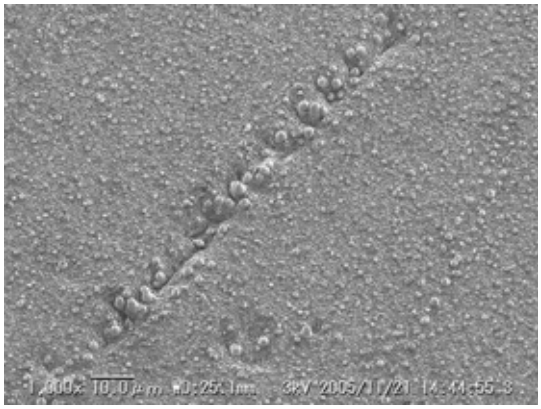


（e）合成時間：45 min

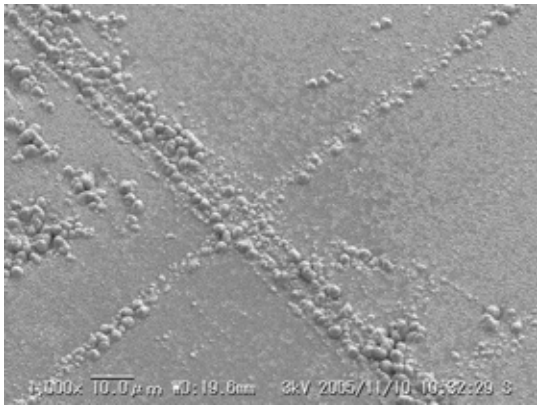


（f）合成時間：60 min

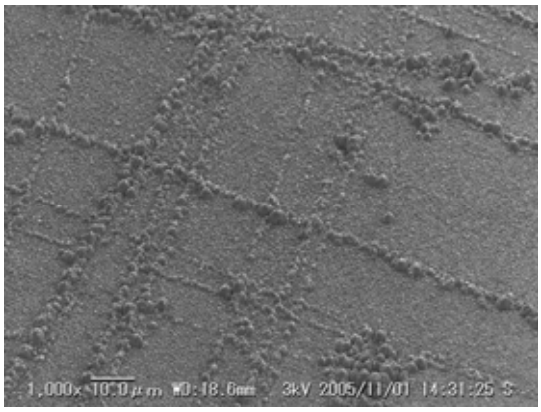
図 3-10　基板傷有り回転無しで合成した薄膜の SEM 像



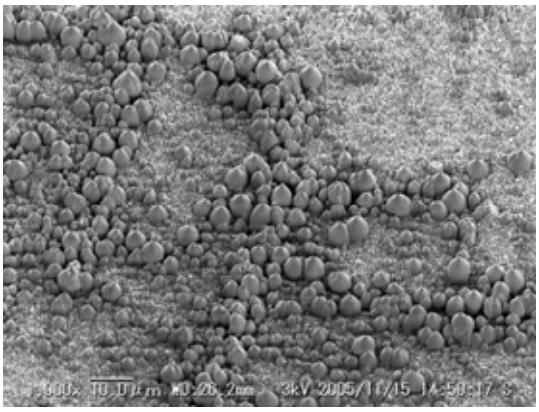
（a）合成時間：1 min



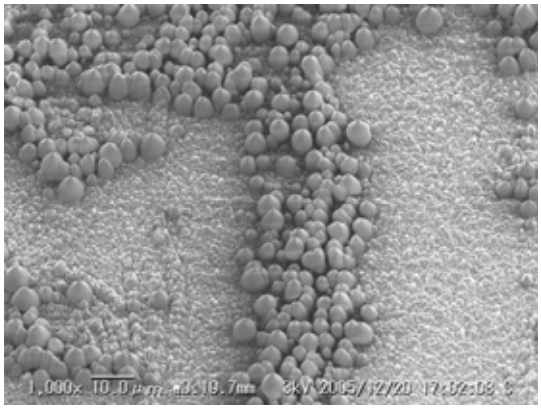
（b）合成時間：5 min



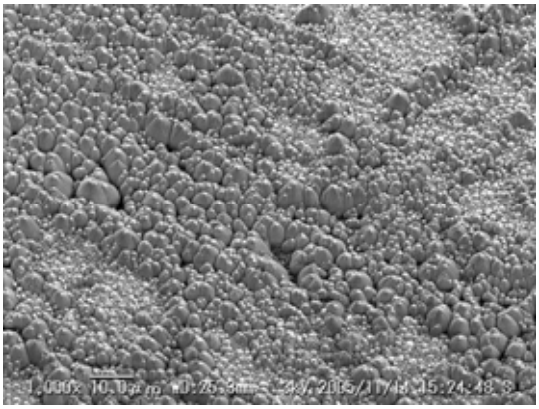
（c）合成時間：15 min



（d）合成時間：30 min

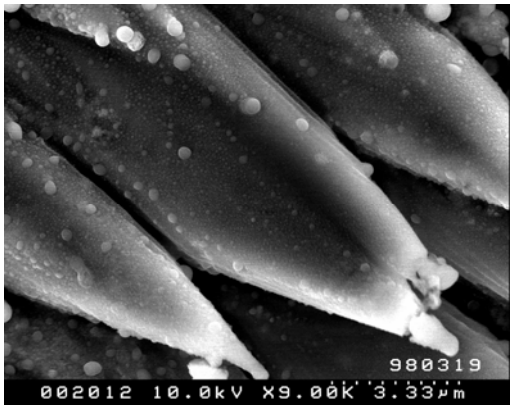


（e）合成時間：45 min

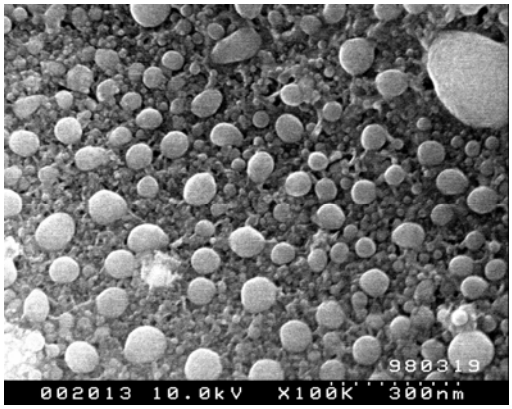


（f）合成時間：60 min

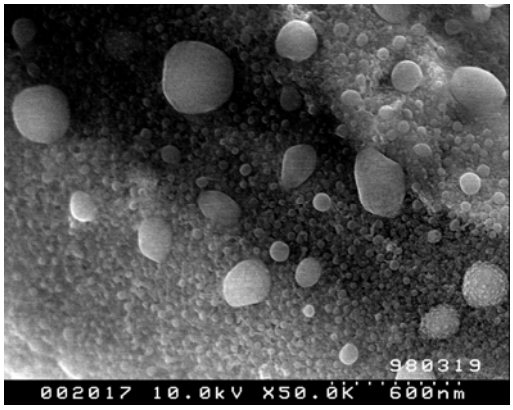
図 3-11　基板傷有り回転有りで合成した薄膜の SEM 像



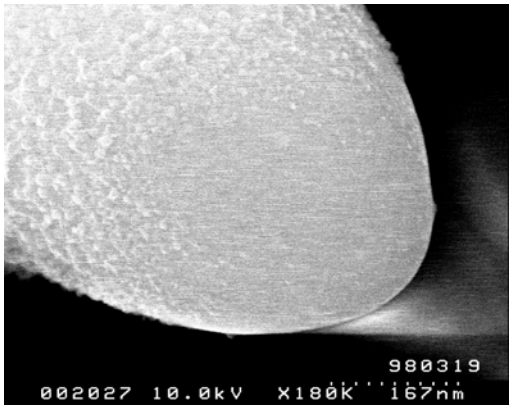
（a）全体像



（b）側面（高倍率）

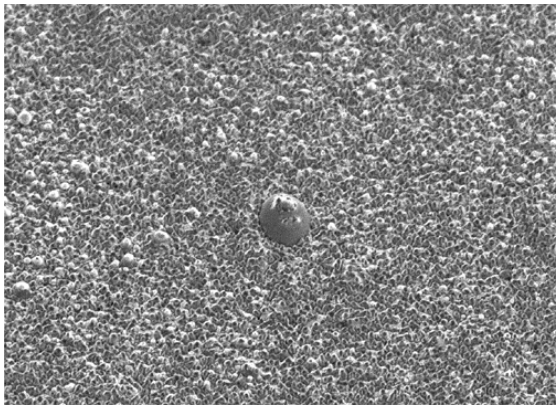


（a）側面（低倍率）

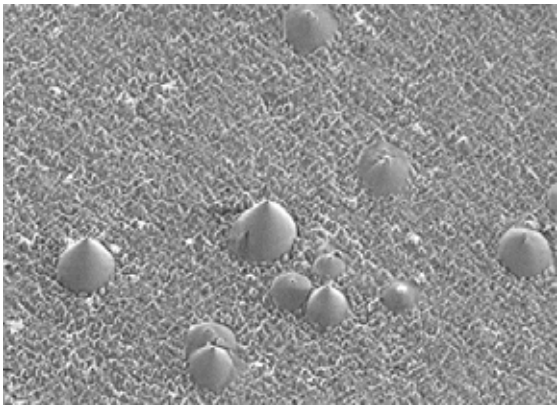


（b）先端部

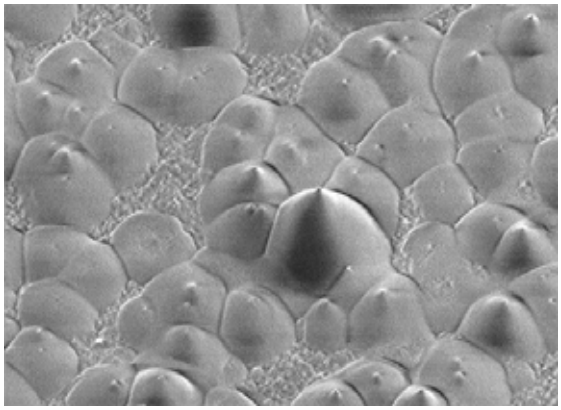
図 3-12　コーン状物質の高分解 SEM 像



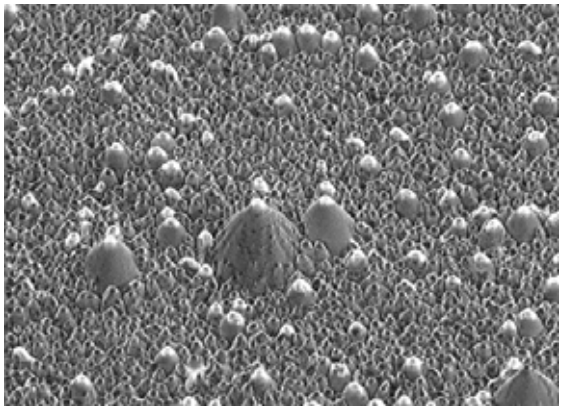
（a）合成時間：10 min



（b）合成時間：30 min

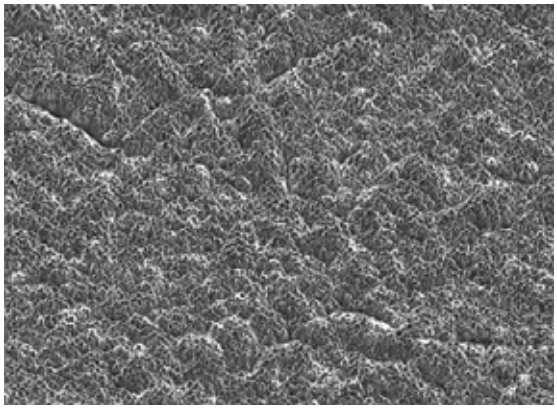


（c）合成時間：90 min

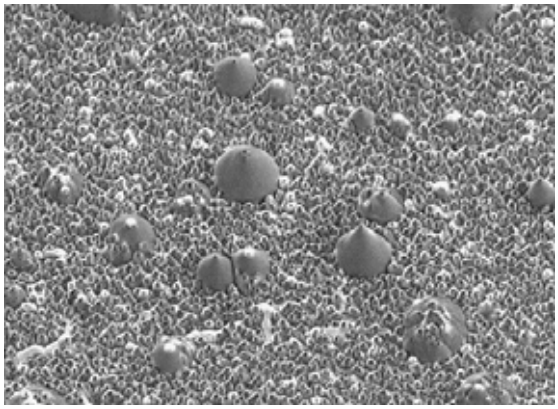


（b）合成時間：120 min

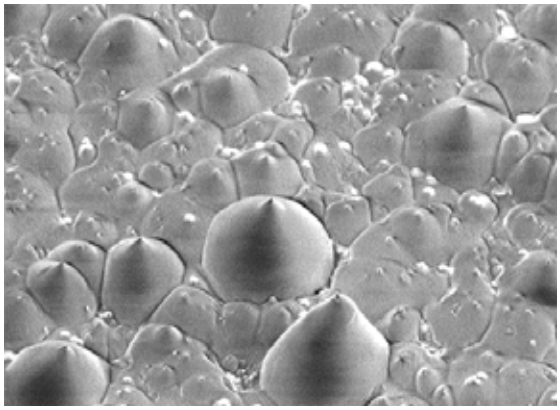
図 3-13　Plasma On & Laser On の条件で合成した薄膜の SEM 像



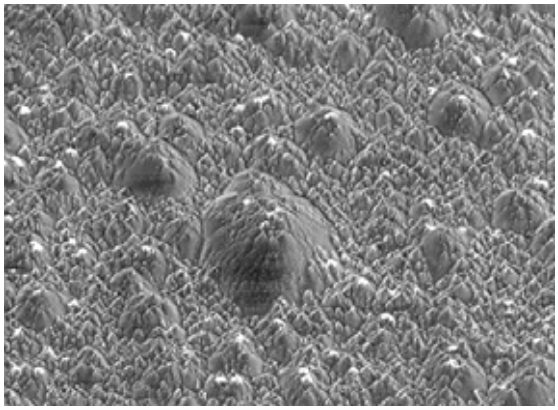
（a）合成時間：10 min



（b）合成時間：30 min

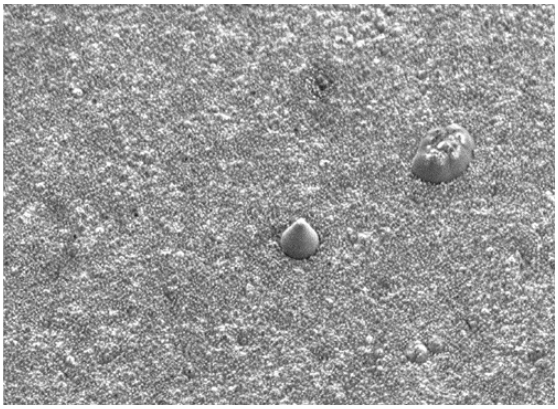


（c）合成時間：90 min

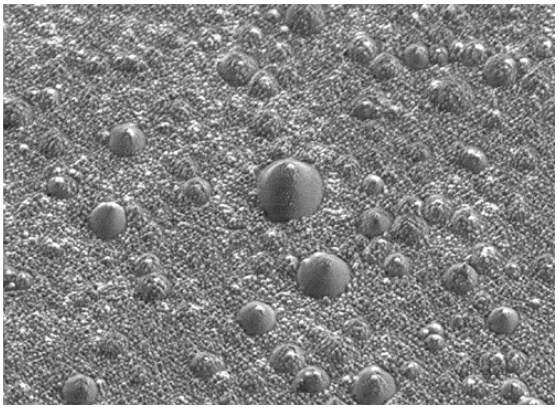


（b）合成時間：120 min

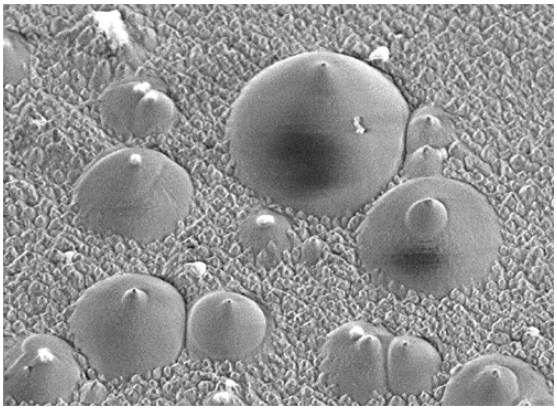
図 3-14　Plasma Off & Laser On の条件で合成した薄膜の SEM 像



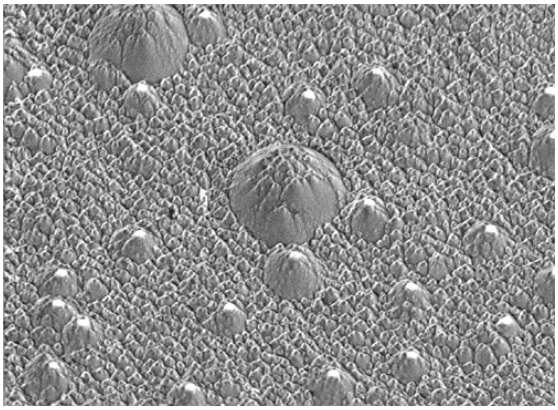
（a）合成時間：10 min



（b）合成時間：30 min



（c）合成時間：90 min



（b）合成時間：120 min

図 3-15　Plasma On - Off & Laser On の条件で合成した薄膜の SEM 像

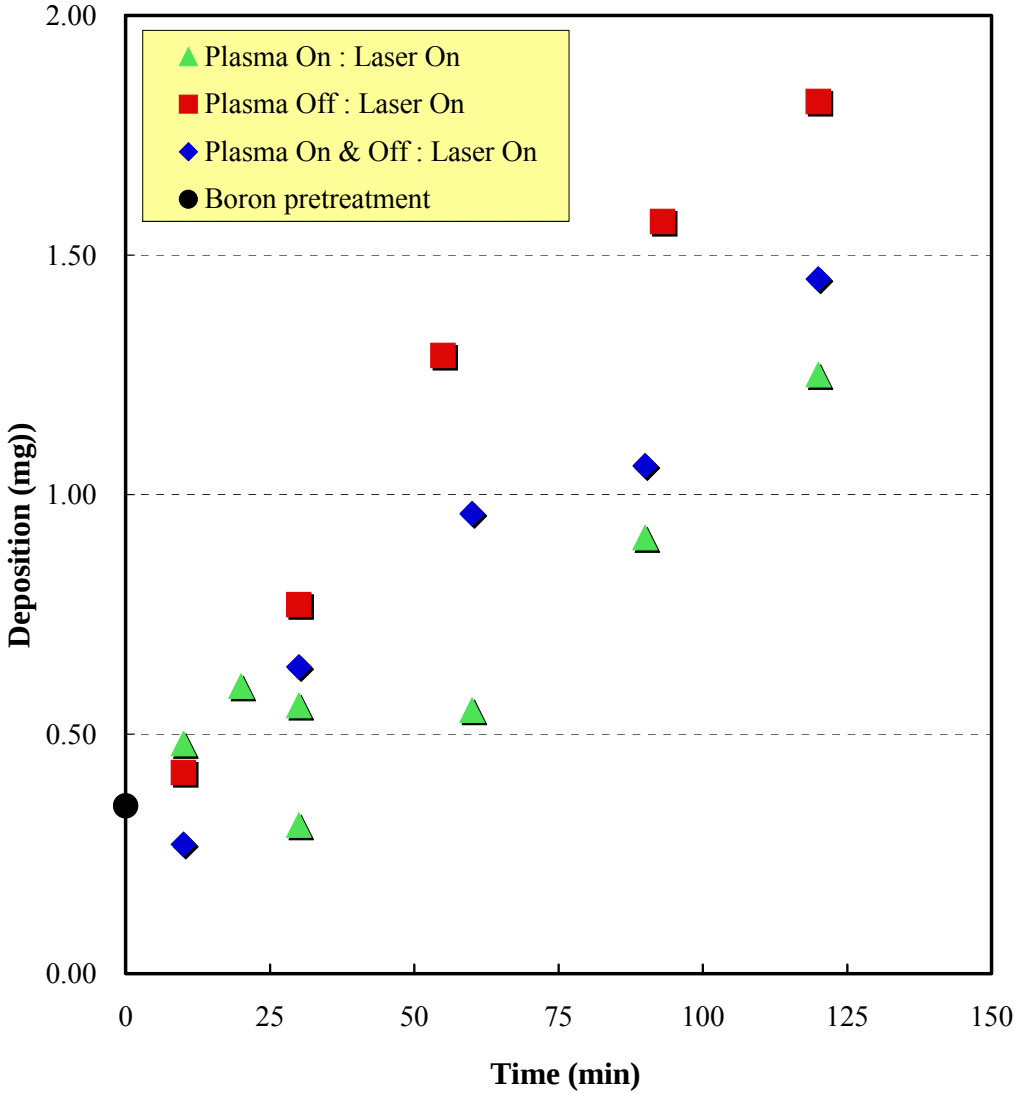
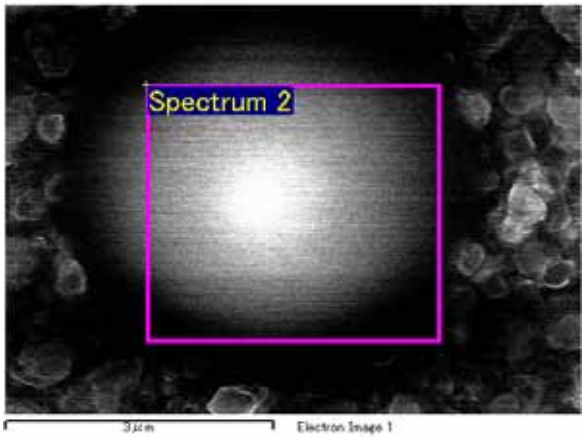
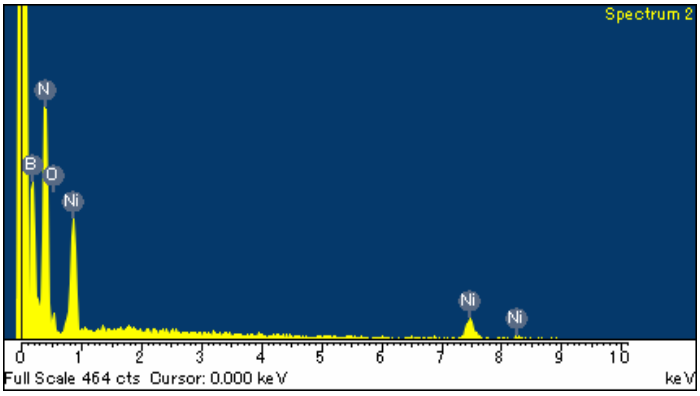


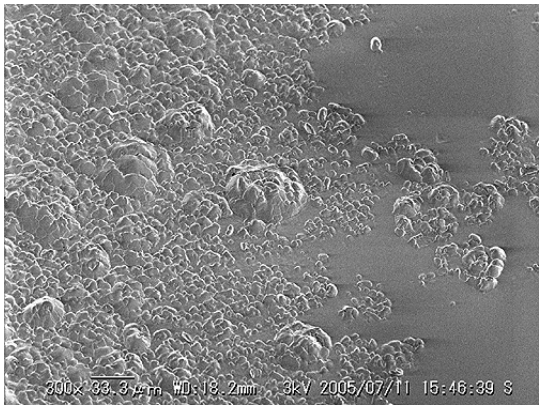
図 3-16　Ni 基板を用いて合成した薄膜の成長速度の時間依存性



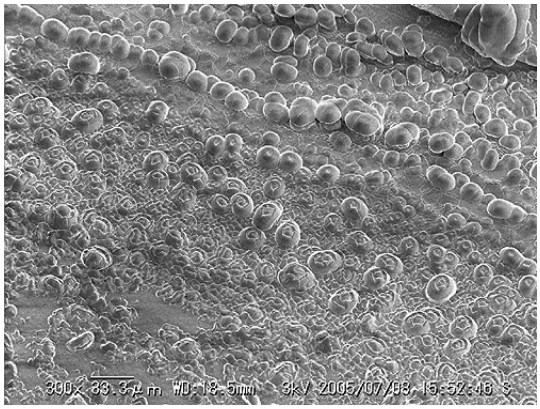


Element	Weight%	Atomic%
B K	42.99	51.56
N K	47.79	44.23
O K	3.69	2.99
Ni K	5.53	1.22
Totals	100	100

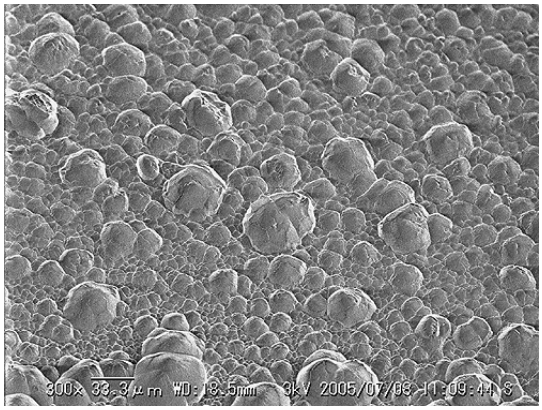
図 3-17　Ni 基板上に合成した薄膜の EDX 分析結果



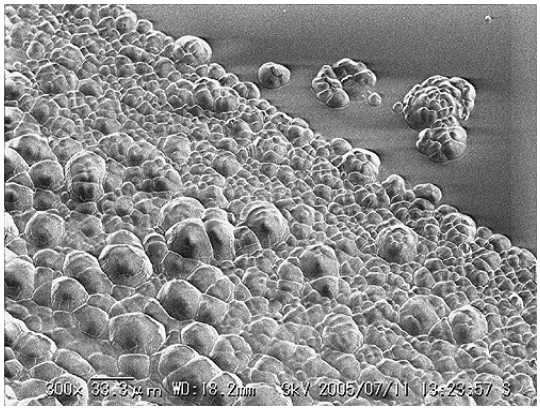
（a）基板温度：100 ℃



（b）基板温度：300 ℃

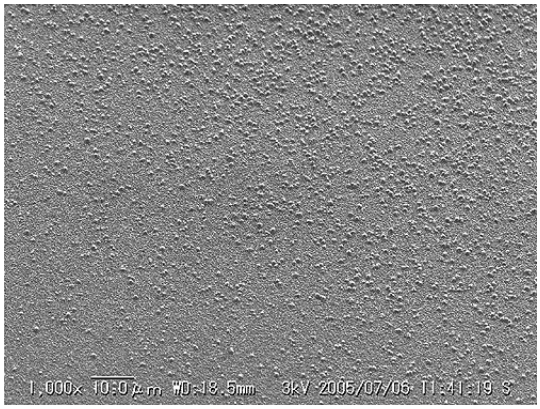


（c）基板温度：500 ℃

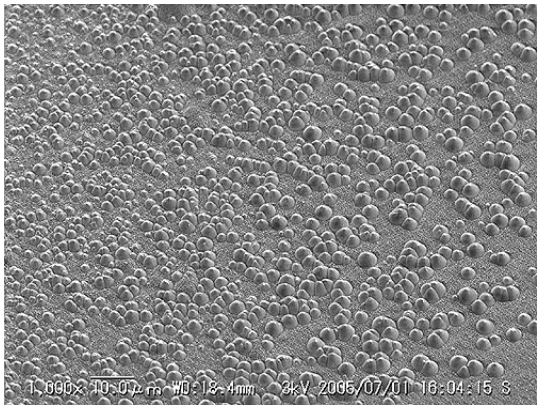


（d）基板温度：700 ℃

図 3-18　Sapphire 基板を用いて合成した薄膜の SEM 像



（a）ホウ素前処理無し



（b）ホウ素前処理有り

図 3-19　Sapphire 基板上薄膜合成におけるホウ素前処理の影響を示す SEM 像

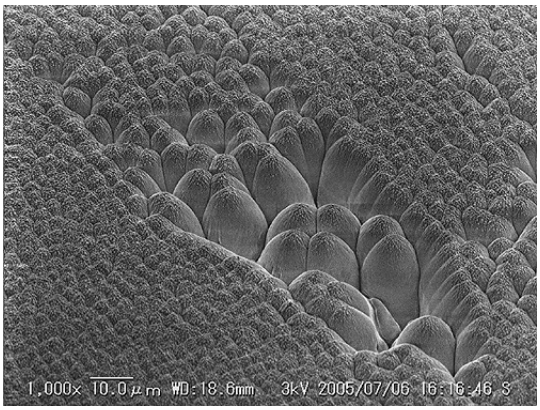
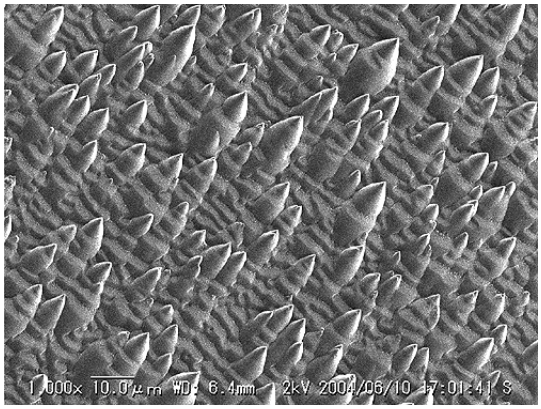
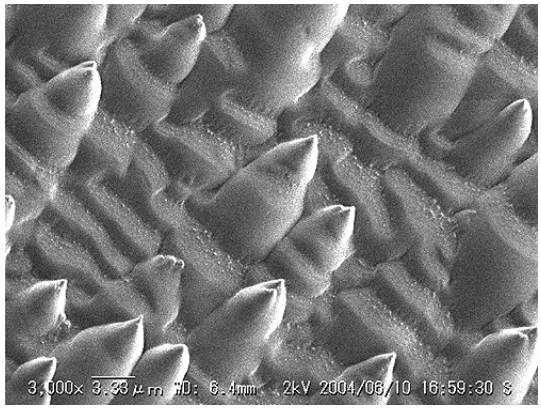


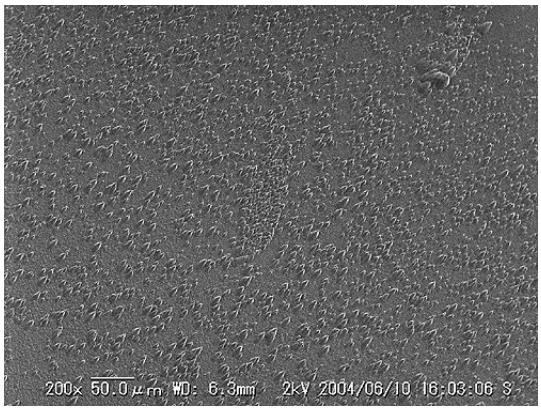
図 3-20　レーザーエネルギー175 mJ/pulse で合成した薄膜の SEM 像



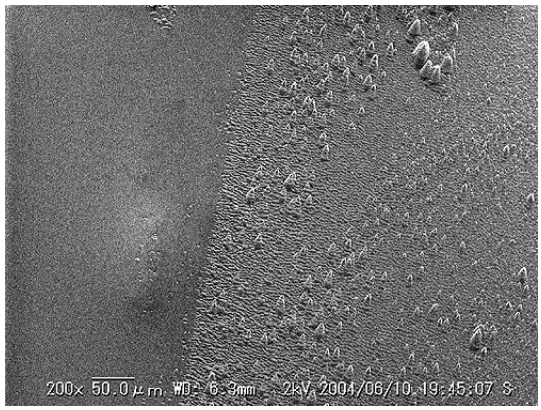
（a）コーン状物質



（b）コーン状物質［高倍率像］

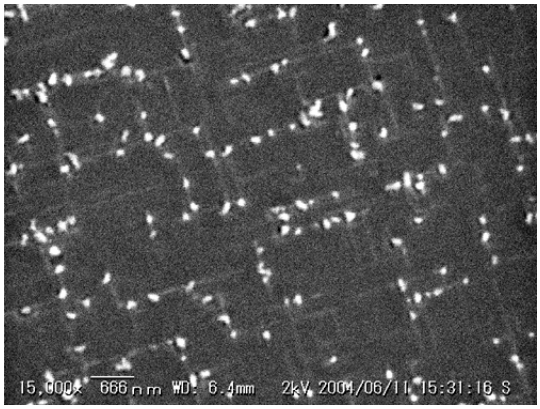


（c）全体図

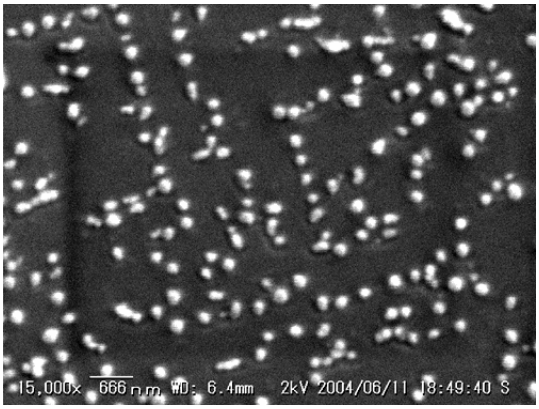


（d）レーザー照射部の境界面

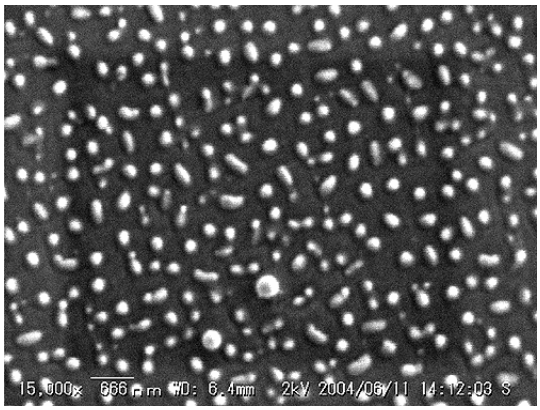
図 3-21　Sapphire 基板を用いて合成した薄膜の SEM 像



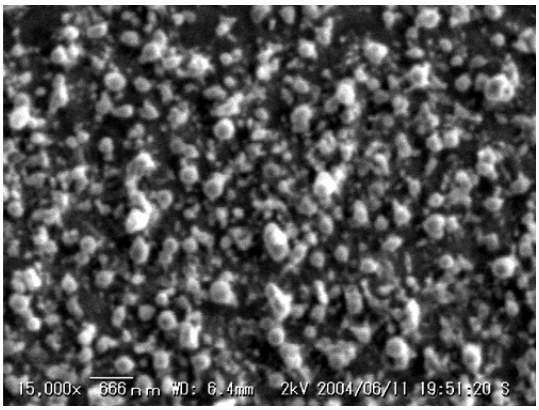
(a)



(b)

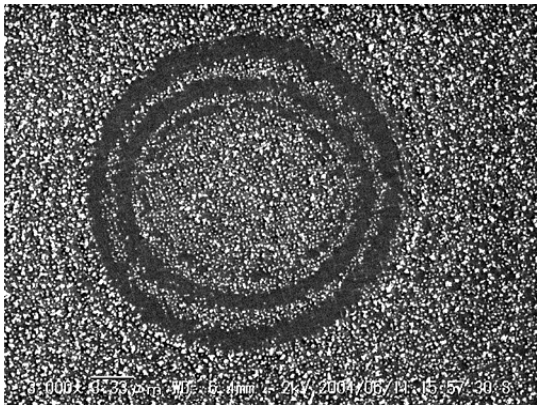


(c)

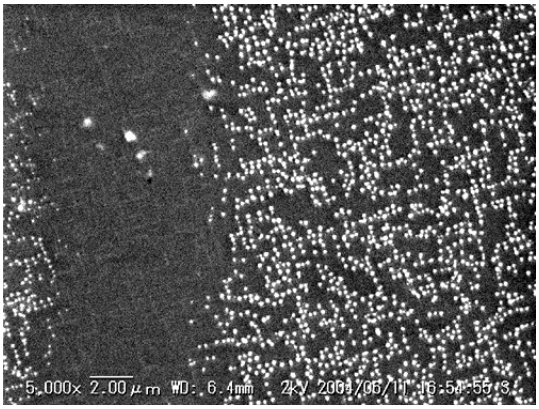


(d)

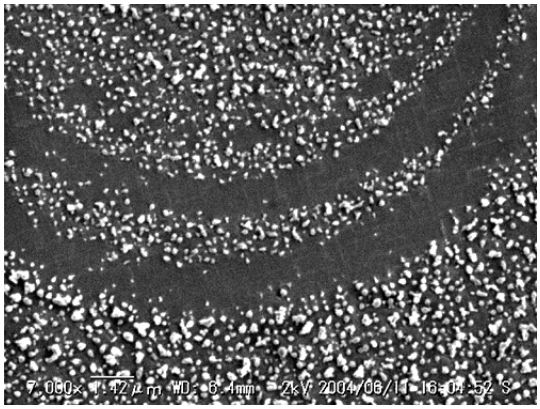
図 3-22　Si 基板上の初期核形成を示す SEM 像



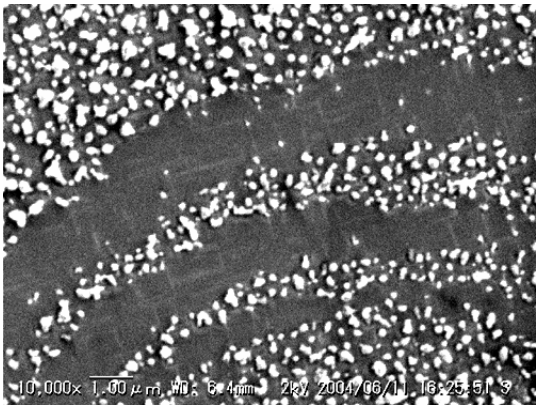
(a)



(b)

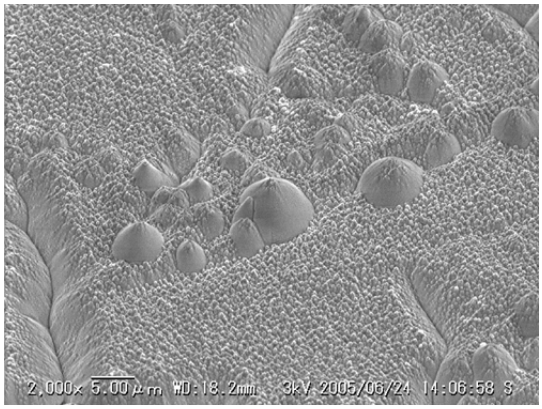


(c)

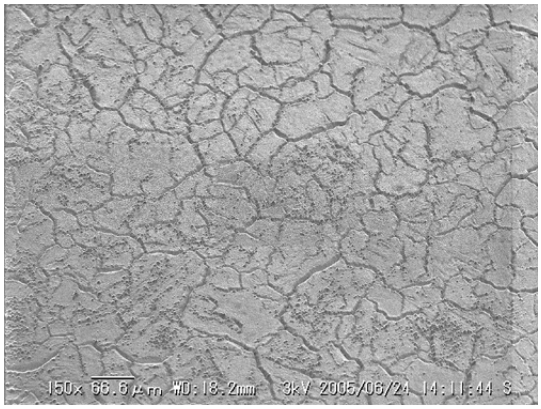


(d)

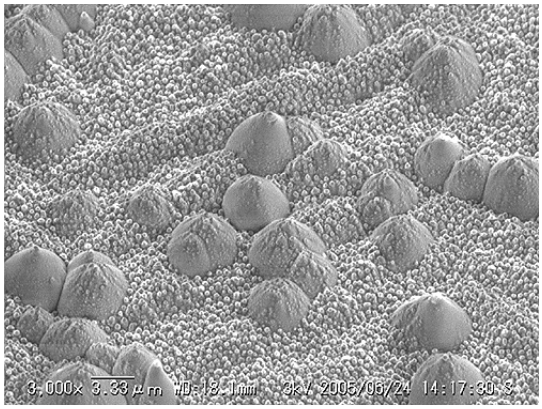
図 3-23　Si 基板上の円形状形成 SEM 像



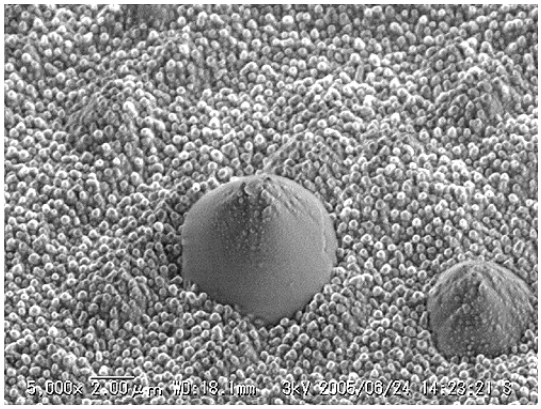
(a)



(b)

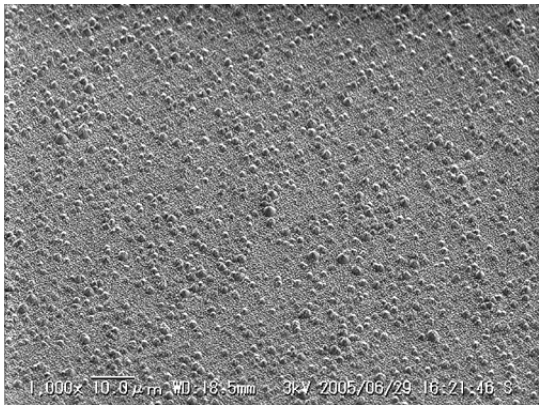


(c)

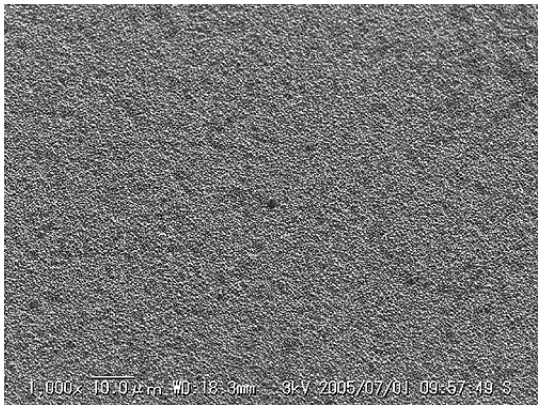


(d)

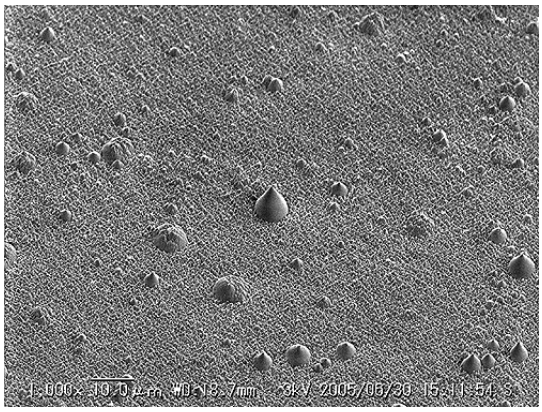
図 3-24　Cu 基板を用いて合成した薄膜の SEM 像



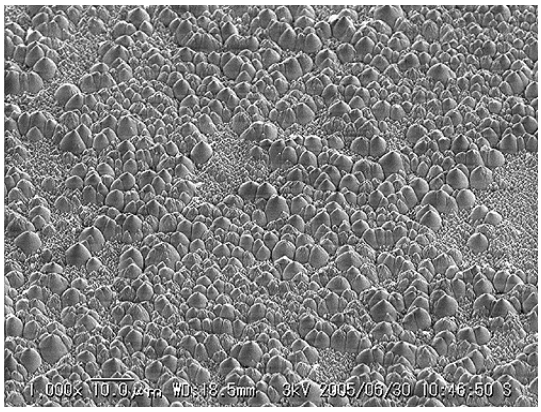
（a）合成時間：30 min



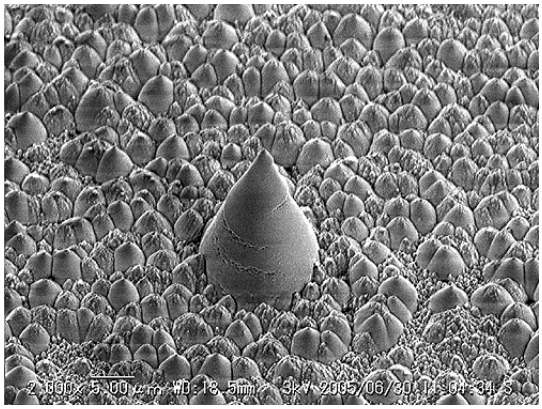
（b）合成時間：60 min



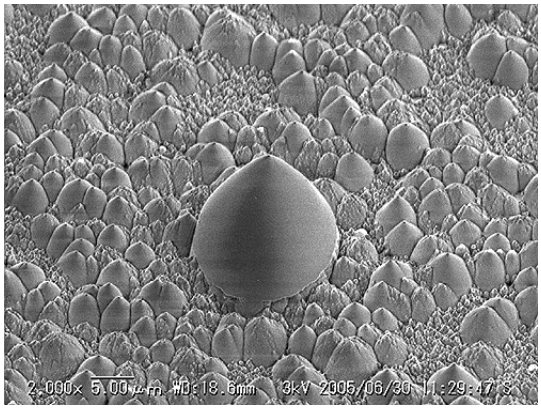
（c）合成時間：90 min



（d）合成時間：120 min

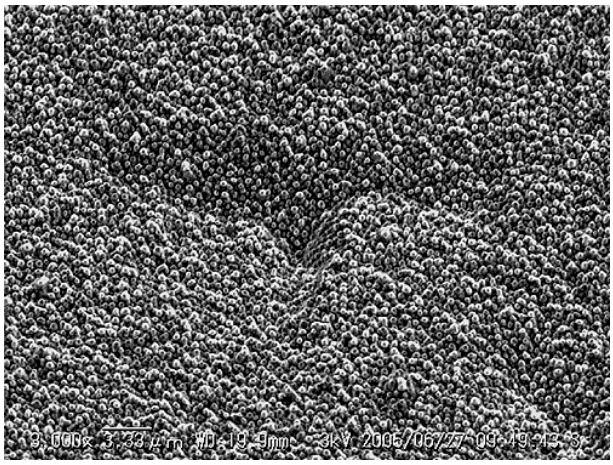


（e）合成時間：120 min［コーン状物質］

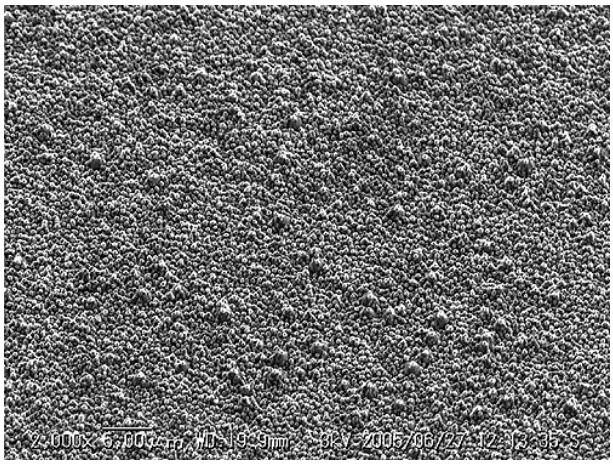


（f）合成時間：120 min［コーン状物質］

図 3-25　SUS 基板を用いて合成した薄膜の SEM 像

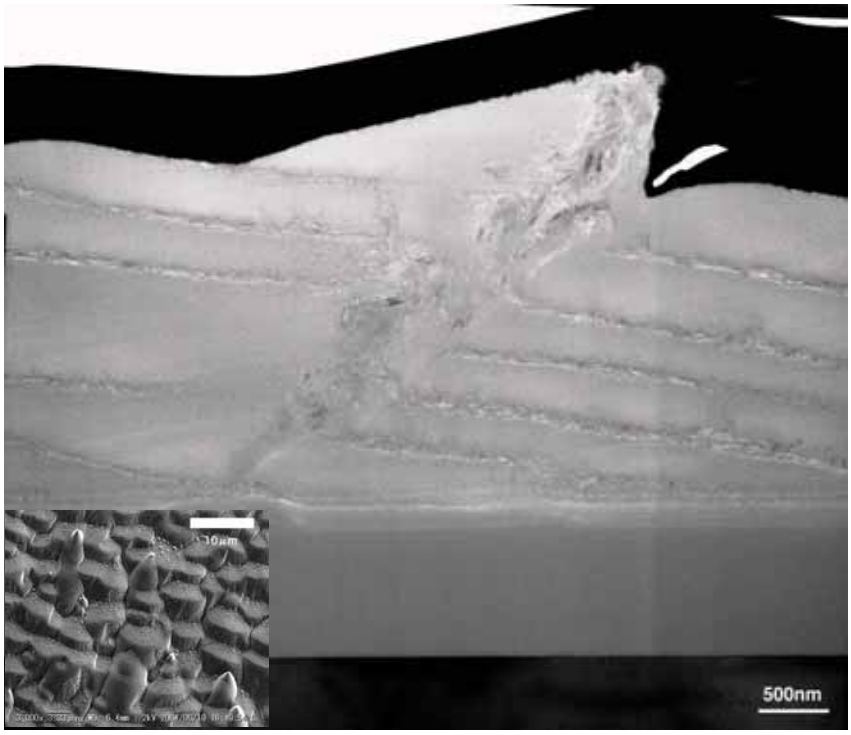


(a)



(b)

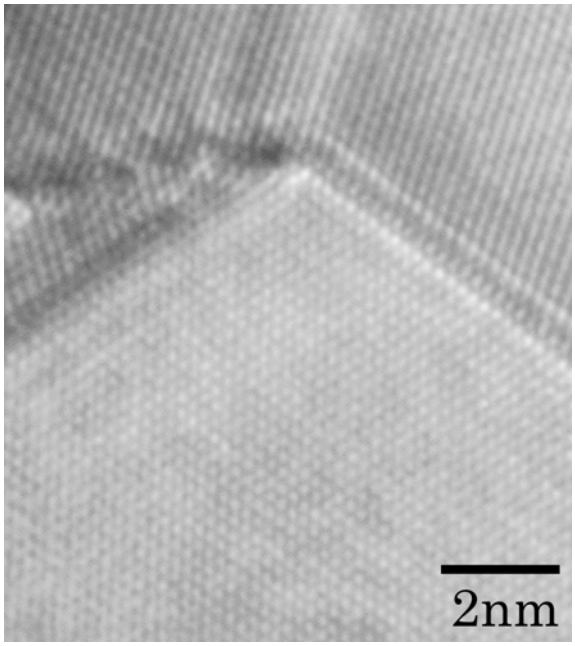
図 3-26　Mo 基板を用いて合成した薄膜の SEM 像



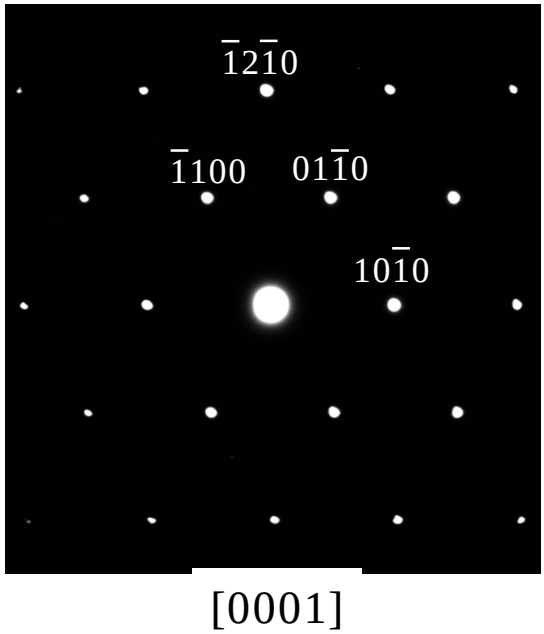
(a) 薄膜断面の全体図

(b) 結晶化した部分の高分解能像

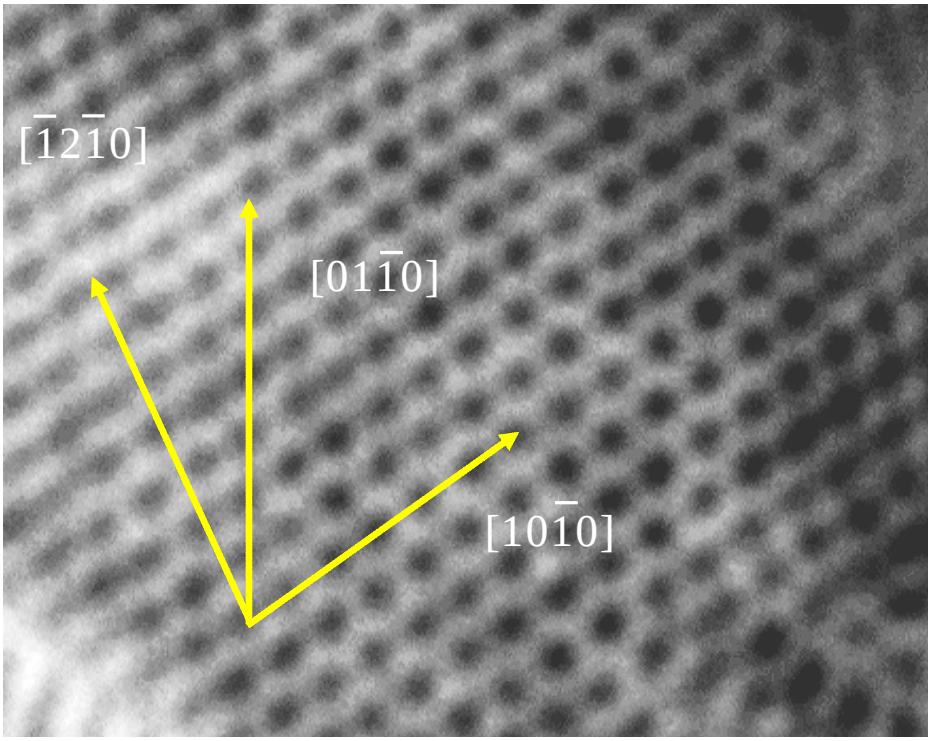
図 3-27　Ni 基板上で合成した薄膜の断面 TEM 像



（a）薄膜の格子像



（b）5H-BN を示す電子線回折



（c）高分解能像

図 3-28　Si 基板上で合成した薄膜の TEM 像

第 4 章　電界電子放出測定実験及び考察

4-1　はじめに

電界電子放出（Field Emission）とは先端の尖った物質に電界をかけると電子が飛び出す現象であり、次世代のディスプレイや光源としての応用が見込まれ、現在盛んに研究されている。本章では先ず電界電子放出の原理について述べ、次に 5H-BN薄膜の電界電子放出特性について議論する[12)]。

4-2　電子放出について

物質にエネルギーを与えると、電子を真空中に放出する。エネルギーの種類によって、熱：熱電子放出、電界：電界電子放出、電子衝突：2 次電子放出、光：光電子放出、と分類し、熱電子放出以外を冷電子放出という。ここでは最も一般的な熱電子放出と研究対象としている電界電子放出について述べる。

4-2-1　熱電子放出の基礎

金属の温度を高くすると、自由電子は熱運動が激しくなり、真空中に放出される。これが熱電子放出で、電子が飛び出すための最小エネルギーを仕事関数という。放出電子の数は理論的に計算でき、飽和電流をJ_Sとして、以下のリチャードソンーダッシュマン（Richardson-Dushman）の式が得られている。

$$J_S = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{K_B T}\right) \tag{1}$$

$$A_0 = \frac{4\pi e m K_B{}^2}{h^3} \approx 120 A/cm^2 \cdot \deg^2 \tag{2}$$

A_0は物質によらず、電流（A）、電子放出面積（cm^2）、温度（deg^2）に関係する普遍定数で、e、mは電子の電荷と質量、K_Bはボルツマン（Boltzmann）定数、hはプランク（Planck）定数、φ、Tは仕事関数と絶対温度である。

式を移項して両辺の対数をとり、熱電子電流の実測値を I とすると

$$\log\left(\frac{I}{T^2}\right) = -\frac{\phi}{K_B T} + \log A_0 \tag{3}$$

となる。片対数方眼紙の縦軸にlog（I/T^2）を、横軸に 1/Tをとり、測定値をプロットすると直線上に分布する。これをリチャードソン・プロットといい、直線の傾斜から（$-\phi/K_B$）が得られ、仕事関数φとA_0が求まる。電流測定は、陰極に対向した陽極でダイオード（二極

素子）を構成し、両極の間に電圧を印加して行う。電流密度は、陰極動作温度をパラメーターとして、横軸に陽極電圧、縦軸に対数をとり電流値をプロットして零電圧の電流値を外挿で求め、電子放出の実面積で割った値である。この表示をショットキー・プロット（Schottky plot）という。電流密度の測定では、陽極と陰極の距離dは十分に小さい（距離dと陰極径Φの比が、ほぼd / Φ ≦0.1 ）ことが重要である。

飽和電流J_Sは陽極電圧の増加につれて増加する。これはショットキー効果という重要な現象で、以下のように説明される。金属内の自由電子が熱エネルギーを得て金属表面の外に出た状態は、負の電荷が金属外に出て、抜けた跡には正の電荷が残った分極状態であり、電子と正電荷の間に次式に示す静電引力F_Cが働く。

$$F_C = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{(2x)^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 4x^2} \tag{4}$$

ここで、ε_0は真空の誘電率、xは電子と金属表面の距離である。電子に対するポテンシャルU_0は、E_0と真空準位として

$$U_0 = E_0 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 4x^2} \tag{5}$$

となる。式（5）は電界がない場合のポテンシャルを表し、図 4-1 の曲線（a）の形になる。図 4-1 の縦軸の位置は陰極面を示し、左側は金属内部、右側は陰極前の空間である。縦軸は電位を表す。

電流として取り出すための電界 F を印加すると空間のポテンシャルは

$$U = U_0 - eFx \tag{6}$$

となる。この関数 U は

$$x_m = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 F}} \tag{7}$$

において極大値

$$U_m = E_0 - e\sqrt{\frac{eF}{4\pi\varepsilon_0}} \tag{8}$$

をもつ。式（7）と式（8）から、電界強度 F が増大するに従い、ポテンシャルの極大値は陰極に近づき、障壁は低くなることが分かる。すなわち、空間のポテンシャル曲線は図 4-1 の（b）となる。図の中で –eFx が示す直線をショットキー線という。仕事関数は、外部電界 F = 0 の場合に比べて

$$\Delta\phi = -e\sqrt{\frac{eF}{4\pi\varepsilon_0}} \tag{9}$$

だけ低下し、飽和電子流は

$$J_F = J_S \exp\left(\frac{e}{kT}\sqrt{\frac{eF}{4\pi\varepsilon_0}}\right) \tag{10}$$

となり、指数関数の係数倍だけ増大する。

式（10）は清浄な金属で成立するが、表面にガス吸着した陰極や、酸化物陰極では成立しない。リチャードソン・プロットから得られた普遍定数A_0も陰極材料の種類によって異なり、一定ではない。これらのことは、熱電子放出現象が陰極表面の状態に強く影響されることを示す。

4-2-2　電界電子放出の基礎

10^7 V/cm程度の今日電界を金属表面に印加すると、ショットキー線 –eFx の傾斜はさらに大きくなり、障壁は低く、幅は薄くなる。電子は量子力学的トンネル効果によって障壁を透過し、真空中に脱出する［図 4-1（c)］。

電界電子放出の電流密度 J はファウラー－ノルドハイム（Fowler - Nordheim）の式として知られる

$$J = \frac{e^3F^2}{8\pi h\phi t^2(y)}\exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF}\phi^{3/2}\nu(y)\right) \tag{11}$$

で得られる。t(y)、ν (y)は次式に示す y の関数で、ショットキー効果の補正項である。

$$y = \frac{\sqrt{e^3/F}}{\phi} \tag{12}$$

電界強度 F は印加電圧 V に比例し、陰極形状に関係するから、

$$F = \beta \cdot V \tag{13}$$

とすると、比例定数βは陰極構造を表す因子（幾何学的電界強化因子）となる。

放出電流Iは、電流密度Jに放出面積Sを乗じたものであるから、電流密度を（A / m^2)、電界を（V / m)、仕事関数を（eV）とすると

$$I = \frac{1.54\times10^{-6}(\beta V)^2}{\phi t^2(y)}\cdot S\times\exp\left(-6.83\times10^7\times\frac{\phi^{3/2}}{\beta V}\cdot\nu(y)\right) \tag{14}$$

となり、通常、これをファウラー－ノルドハイム（Fowler - Nordheim）の式として用いる。

式（14）の電流Iに対する支配は指数関数項の方が大きいので、仕事関数ϕが小さく電界強度βVが大きい程、大きな電流が取れる。式（14）の両辺の対数を取り、log（I/V^2）を縦軸、1/Vを横軸にしたものをF-Nプロットといい、電界電子放出であれば直線になる。幾何学的電界強化因子βが分かれば、仕事関数は直線の勾配から得られる。電極先端の形状が双曲線や放物線回転体であればβを近似的に計算できるが、現実の電極先端形状を精確に

把握することは困難で、仕事関数を精確に得ることは難しい。

4-3　電界電子放出特性を支配する因子ついて

電界電子放出特性を支配する重要な因子として以下の 2 つがあげられる。1 つはエミッターの分布、形状に関わるもので幾何学的電界強化因子（β）であり、もう 1 つは材料の物性に関わるもので、負性電子親和力である[13)14)]。

Mo-Spindt型エミッターに代表されるように、先端の尖ったアスペクト比の大きい形状のものが電界中に置かれると、その先端近傍において電界が強化され、実質的に電界電子放出を促進する。この幾何学的電界強化因子効果をβ効果と呼ぶことにする。カーボンナノチューブエミッターはこの意味において理想的であると考えられているが、必要な電流値を得るために、実際は、いわゆるバンドルされたようなカーボンナノチューブの束をエミッターの単位として用いている場合が多い[15)-20)]。

電界電子放出現象は、本来固体中に閉じ込められた電子が真空中に脱出するために、古典力学的には「乗り超え」なければならないポテンシャル障壁を、量子力学的トンネル効果により「突き抜け」てしまうものである。β－形状効果は、エミッター先端部に印加される実効的な電界を強化し、従って、このポテンシャル障壁の厚みを薄くすることで電界電子放出特性を向上させる。一方、エミッターの分布密度が高すぎると、電界が十分にエミッター周辺近傍に浸透しなくなるため、十分な電界電子放出特性が得られないことが知られており、分布密度の最適化が必要になる。この効果も、電界電子放出の式に含まれてしまうため、ここでは「β－形状効果」と区別して「β－分布効果」と呼んでおく。F-N の式は本来、平行平面電極間での印加電圧に応答する電界電子放出を理論的に記述したものであるが、平面電極以外の上記表面形状効果（幾何学的形状効果）を補正因子βの導入によって近似するものである。研究者によっては幾何学的電界強化因子を（エミッター先端近傍での実効的電界強度）/（素子全体にかかる電界強度）で定義する場合もあるようである。この場合、幾何学的電界強化因子の意味は分かりやすい。

実際に F-N プロットを行うと、実験結果は F-N 式の予測からずれることも多い。その理由としては、空間電荷の影響、吸着種、カーボンナノチューブの場合、先端近傍での局所準位の影響、先端近傍での電界強度の激しい変化など、があげられる。

一方、NEA は実質的に、先ほどのポテンシャル障壁の高さを低くして電界電子放出特性を向上させると考えられる。NEA は AlN、BN、ダイヤモンド等のワイドバンドギャップ半導体において知られている現象で、特に、CVD ダイヤモンドの表面電子構造に関連してよく知られている。この場合、表面吸着水素（プラスに帯電）と表面炭素原子（マイナスに帯電）の電気的二重層の存在により、ポテンシャル障壁が下がり、結果的に、真空準位が

伝導帯バンド下端よりも下になるため、電子放出の向上があると考えられている。

我々の新型 BN である 5H-BN 薄膜は光電子分光によって仕事関数は約 5 eV になることが分かった（図 4-3）。さらに、カソードルミネッセンスによる紫外発光スペクトルからは、バンドギャップが 6 eV 程度と推定される。基本的に絶縁体であることを考慮してこれらより、1 eV 程の NEA が存在することが導かれ、優れた FE 特性に寄与していると考えられる。

5H-BN 薄膜ではこの β 効果と NEA 効果の相乗効果によって、著しい電界電子放出特性の向上が見られたと考えている。

4-4　実験方法

合成した薄膜を用いて電界電子放出 （Field Emission） 特性評価を行った。以下に実験方法を示す。

基板上の薄膜サンプルを陰極、ITO （Indium Tin Oxide, インジウムスズ酸化物）を陽極とし陰極と陽極の間をスペーサーとして厚さ 20 ～ 100 mmのマイカを挟んだ。測定中はチャンバーを 10^5 torrの真空に保った。印可電圧 400 V、最大電流値 30 mA、過度の電流が流れるのと防ぐため、回路中に 100 ～1 MΩの抵抗を組み込んだ。陽極に透明電極であるITOを用いたのは発光実験に応用させることができるためである。実験装置の模式図を図 4-4 に示す。

次に得られた電流値が電界電子放出かどうかを判断するために F-N プロットを行った。また、得られた F-N プロット結果より幾何学的電界強化因子を求めた。本実験では 5H-BN の仕事関数を報告されている 5 eV で計算を行った（図 4-3）。

4-5　実験結果と考察

Si 基板上の薄膜

合成時間 60 min、レーザーエネルギー150 mJ/pulse、基板温度 700 , 900 ℃で合成した薄膜［図 3-1（c）と図 3-2（c）］を用いて実験を行った。

基板温度 700 ℃で合成した薄膜の電圧 - 電流特性とF-Nプロット結果を図 4-5 に示す。この薄膜では 0.8 V/μmで電子放出が始まり、5.10 V/μm で 36 mA/cm^2の電流密度が得られた。F-N プロット結果は直線上に乗っていることからこの薄膜では電界電子放出が起こっていることが分かった。β 値を測定した結果、$1.629\times10^7 cm^{-1}$の値が得られた。優れた β 値を持つとされるカーボンナノチューブでは $10^6 cm^{-1}$オーダーである為、この 5H-BNはそれをさらに凌駕する値をもつことが分かった。

基板温度 900 ℃で合成した薄膜の電圧 - 電流特性とF-Nプロット結果を図 4-6 に示す。0.03 V/μmで電子放出が始まり、0.436 V/μmで 16 mA/cm^2の電流密度が得られた。F-N プロット結果よりこの薄膜でも電界電子放出が起こっていることが分かった。この 0.436 V/μmで 16

mA/cm^{2}の電流密度という値は基板温度 700 ℃で合成した薄膜よりさらに低電界で大電流密度が得られたことを示している。

Ni 基板上の薄膜

次に Ni 基板上に合成した薄膜の電界電子放出特性について述べる。この薄膜は合成時間 60 min、基板温度 850 ℃、レーザーエネルギー225 mJ/pulse、プラズマとレーザーを 10 Hz で合成した。表面形態の SEM 像を図 4-7 に示す。Si 基板上に合成した薄膜とは異なり、コーン状物質が隙間を空けて成長していた。図 4-7（a）を見ると、コーン状物質の先端部にさらに小さなコーン状物質が生成しているのが分かる。コーン状物質周辺の隙間の部分にも同じように小さなコーン状物質が生成していることが観察できた。この薄膜の EDX 分析結果を図 4-8 に示す。B と N の化合物であることが分かった。多少 B が多いこともわかり、これは今まで報告されている BN の気相成長法での事例と一致している。Ni のピークは基板からのものである。特徴的なことは O のピークが観察されたことである。本研究の原料ガスはジボランとアンモニアであり、酸素は含んでいない。これは空気中の水分等からの混入かもしくは表面への吸着であると考えられる。この酸素がどのような形で BN に含まれているのかについては現段階では不明だが、本来 BN は絶縁体であるのでこの酸素の構造中への侵入が 5H-BN の電界電子放出特性に大きく影響している可能性も示唆される。

この薄膜の電圧 - 電流特性とF-Nプロット結果を図 4-9 に示す。1.15 V/μmで電子放出がおこり、1.86 V/μm での電流密度が得られた。これは現在我々が得ることのできた最大の電流密度でありカーボンナノチューブ（0.5 A/cm^2、16 V/μm）を遥かに凌駕する値である。この 0.88 A/cm^2 という値は測定装置の定格上限電流であり、特性的には飽和が見られないことから更なる大電流密度が期待できる。また、F-Nプロットより電界電子放出であることが分かった。最も興味深い点はF-Nプロットが 2 つの直線に分かれていることである。上のグラフはβ = 1.662×10^8 cm^{-1}であり、1.15 V/μm以上の電界強度の領域と一致する。下のグラフはβ =1.655×10^8 cm^{-1}であり、1.15 V/μm未満の電界領域を表している。1.15 V/μm未満の領域でも電流は流れていたのだが、nA以下であった。しかし、1.15 V/μmの電界強度がかかることにより放出電流量はμA、mAと飛躍的に上昇した。これはこの薄膜では 1.15 V/μmが電流密度の遷移点であることを示している。

この現象を表面構造を踏まえて考察した。この条件で合成した薄膜は SEM 観察より適度な隙間を有してコーン成長していることがわかっている。その上、コーン先端部やコーン周辺部にも小さいコーンを有していた。そのため、電界が一箇所に集中したり、コーンが密なために電界がうまく印加されなかったりせず、コーン自身に最も良い状態で電界が印加されていた。よってこれは上記の「β - 形状効果」と「β - 分布効果」をどちらも満た

しているので良好な電流密度が得られたと考えられる。

4-6　発光デバイス化

FE 測定実験より、良好な結果が得られたため、実際にデバイス化させ発光させる実験を行った。実験方法は FE 測定実験と同じ条件で行い、ITO 透明電極に CRT 用の蛍光体（発光色：緑）を塗布した。発光デバイスの模式図を図 4-10 に示す。

図 4-11（a）は発光デバイスの概観である。中心の白い部分が蛍光体であり、その下に薄膜がある。図 4-11（b）～（d）は電圧印加後 10 min、20 min、30 min の写真である。印加電圧 100 V で僅かな発光がみられ 10 min・340 V［図 4-11（b）］では発光が比較的広範囲にみられ、30 min・400 V ではサンプル全面での発光が見られた。この実験では蛍光体をアルコールに分散させて ITO 上に堆積させ、陽極と陰極をクリップで留めるだけの“簡素”な実験であったにもかかわらず、このような素晴らしい結果を得ることができた。この結果は、今後実用的な実験装置を用いることにより大面積の発光を示唆する重要なものであると考えられる。

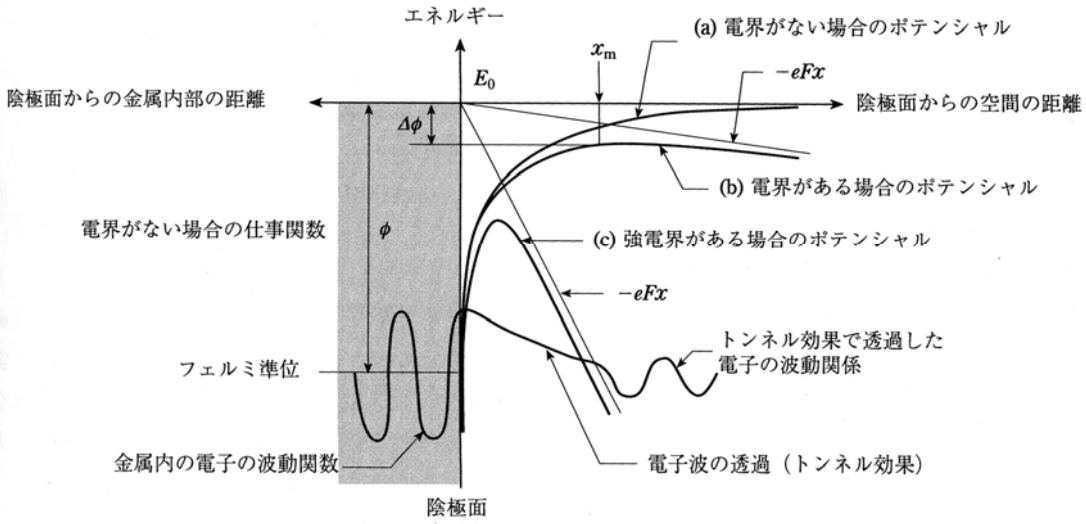


図 4-1　陰極前面空間のポテンシャル

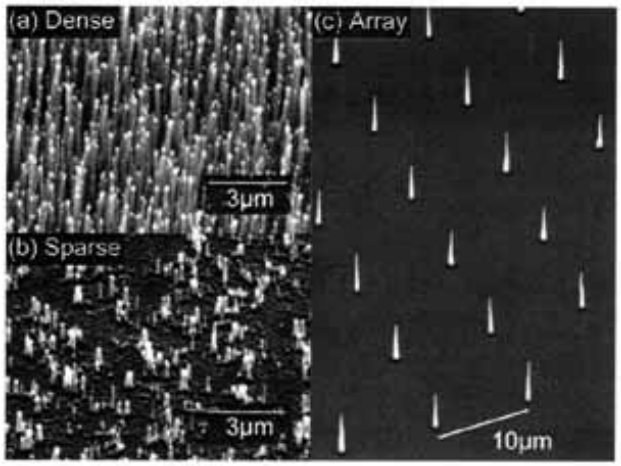


FIG. 2. (a) Densely packed forest of nanofibers containing 10^9 nanofibers/cm^2, (b) sparse forest of nanofibers containing 10^7 nanofibers/cm^2 and (c) an array of individual, vertically standing nanofibers spaced twice their height apart.

(a)　カーボンナノチューブの最適な配列に関する研究

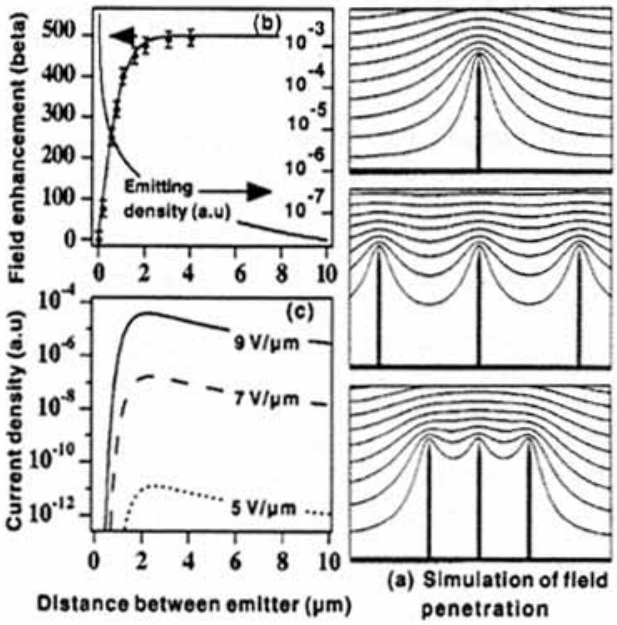


FIG. 3. (Color) (a) Simulation of the equipotential lines of the electrostatic field for tubes of 1 μm height and 2 nm radius, for distances between tubes of 4, 1, and 0.5 μm; along with the corresponding changes of the field enhancement factor β and emitter density (b), and current density (c) as a function of the distance.

(b)　エミッター密度の違いによる電界の変化に関する研究

図 4-2　幾何学的電界強化因子の向上を図るための各種の研究

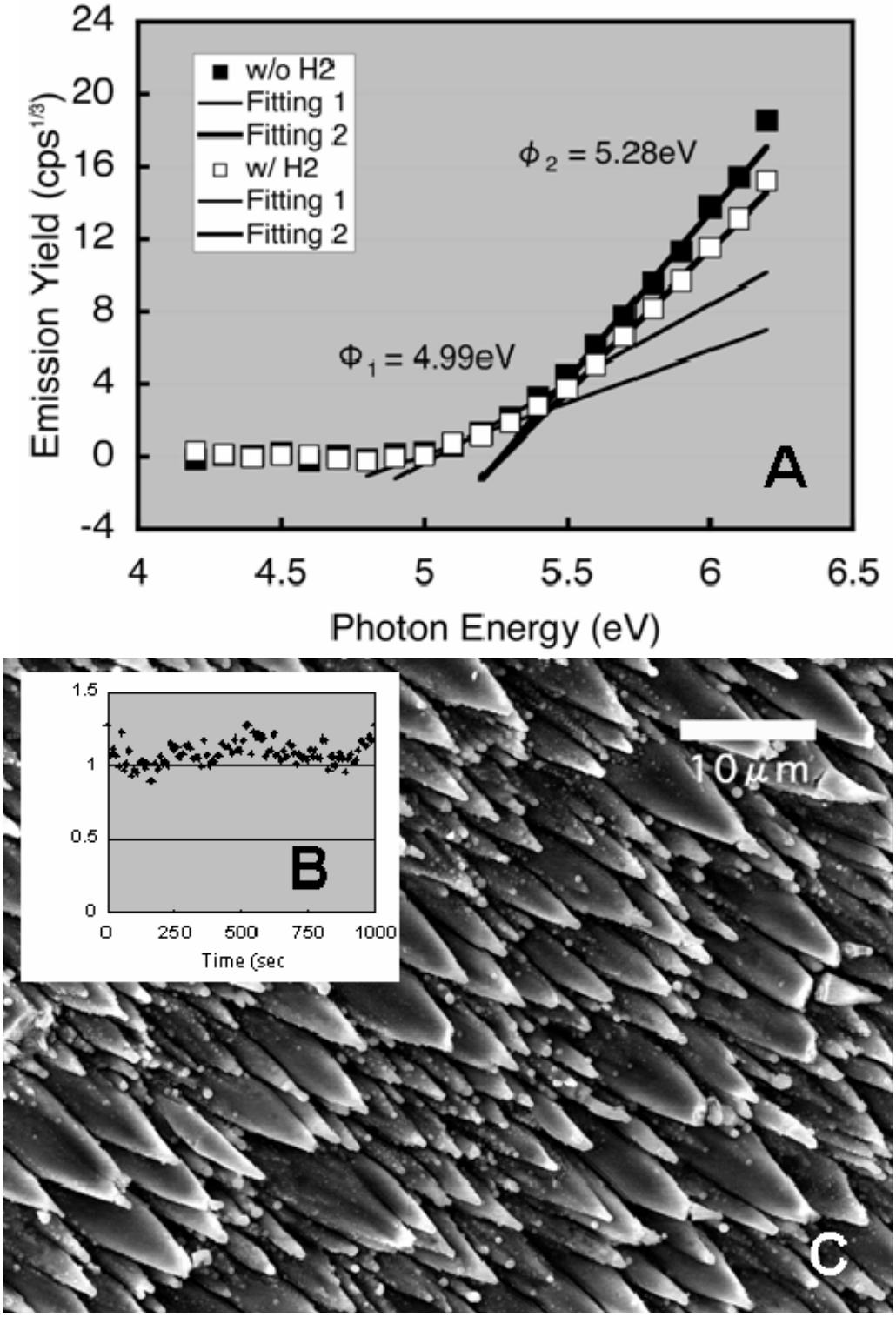
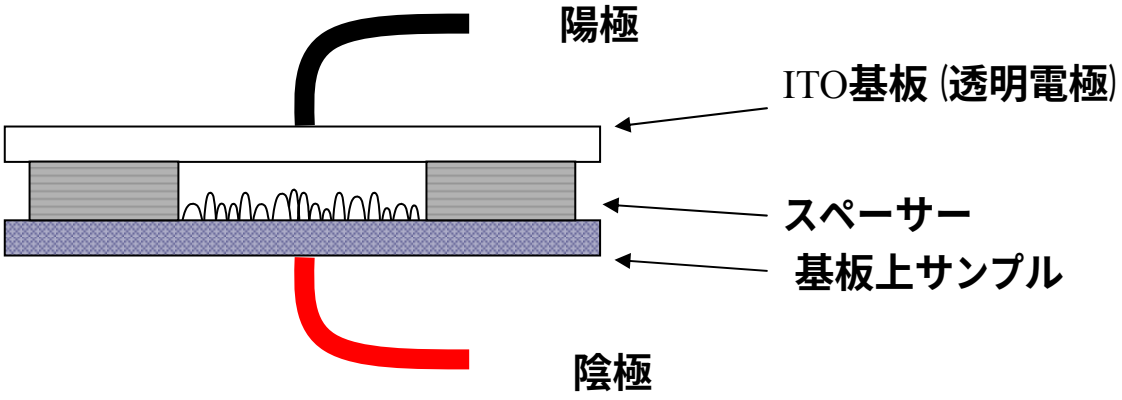


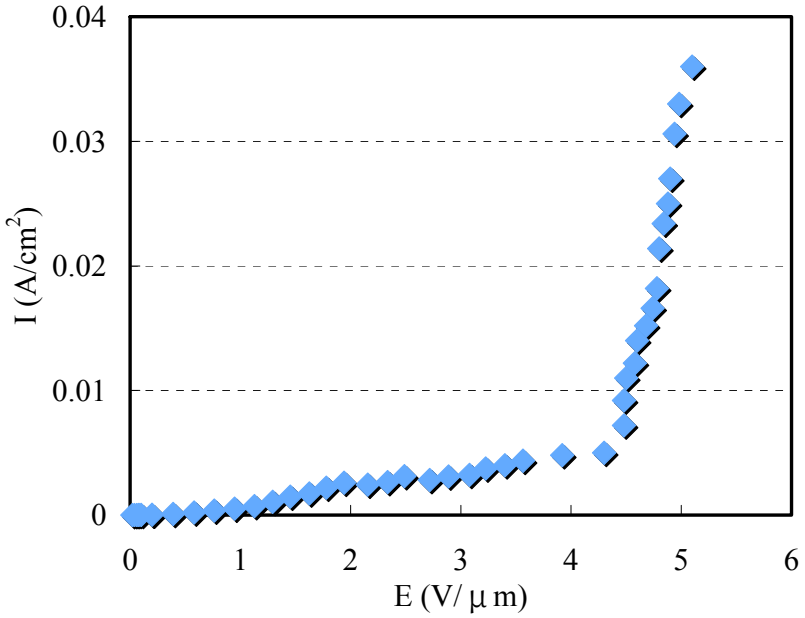
図 4-3　XPS による 5H-BN の仕事関数の測定結果



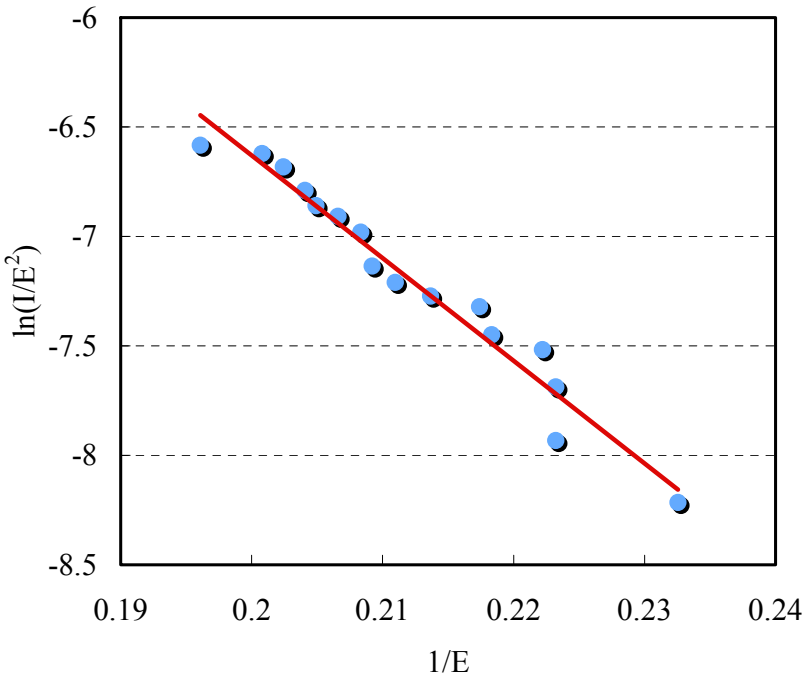
電圧－電流値測定条件

- **印加電圧**　400V
- **最大電流値**　30mA
- **抵抗**　100～1MΩ
- **透明電極**　ITO (Indium Tin Oxide)**基板**
- **スペーサー**　mica (20～100μm)

図 4-4　電流値測定器の模式図と測定条件

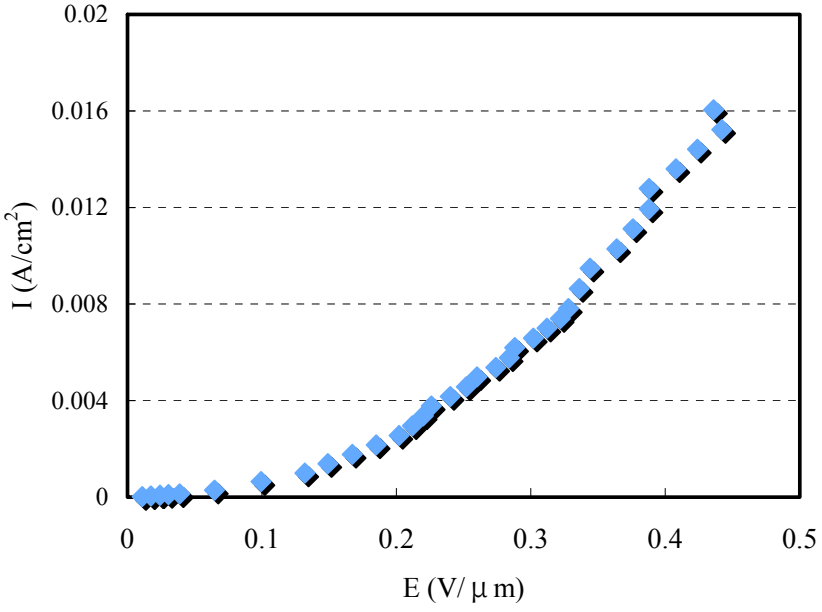


(a)　電圧 - 電流特性

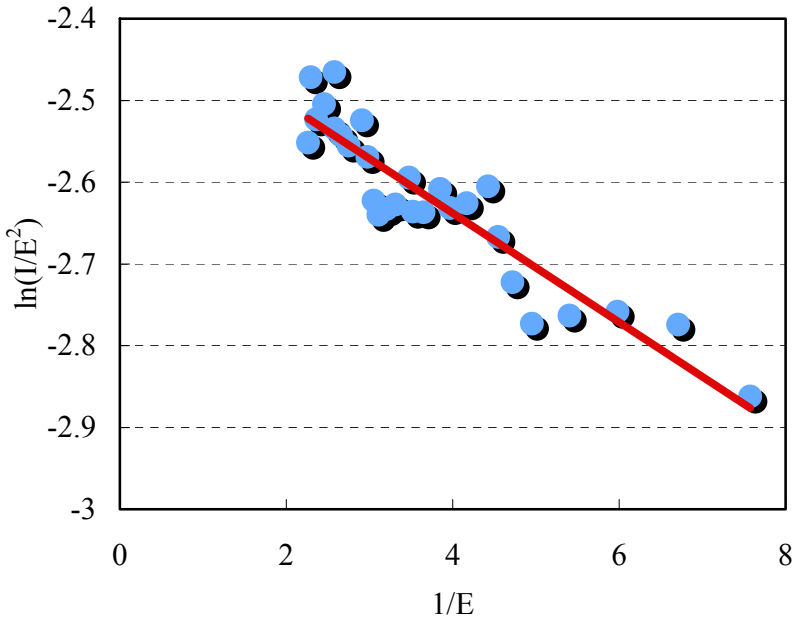


(b)　F-N プロット

図 4-5　Si 基板、基板温度 700 ℃で合成した薄膜の電圧 - 電流特性と F-N プロット

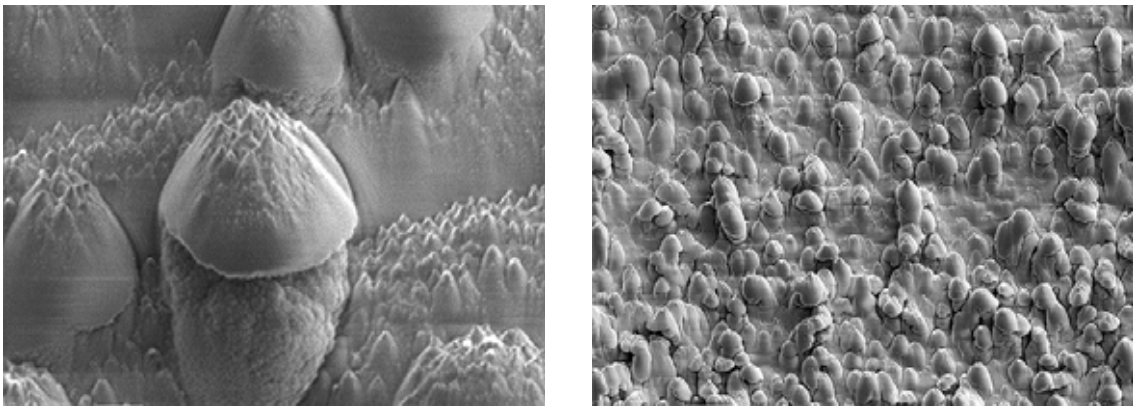


(a)　電圧 - 電流特性



(b)　F-N プロット

図 4-6　Si 基板、基板温度 900 ℃で合成した薄膜の電圧 - 電流特性と F-N プロット



(a) コーン状物質　　(b) 低倍像

図 4-7　Ni 基板を用いて合成した薄膜の SEM 像

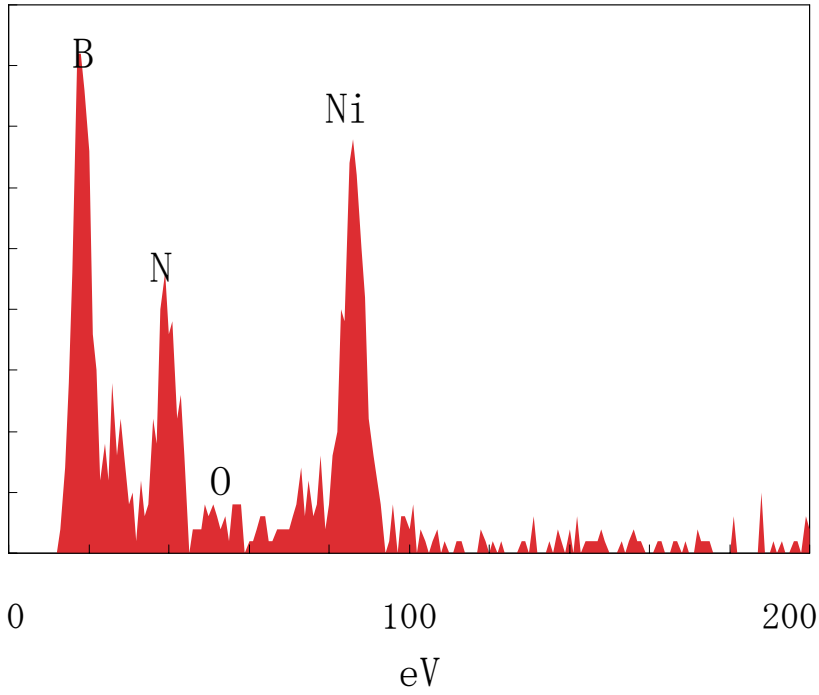
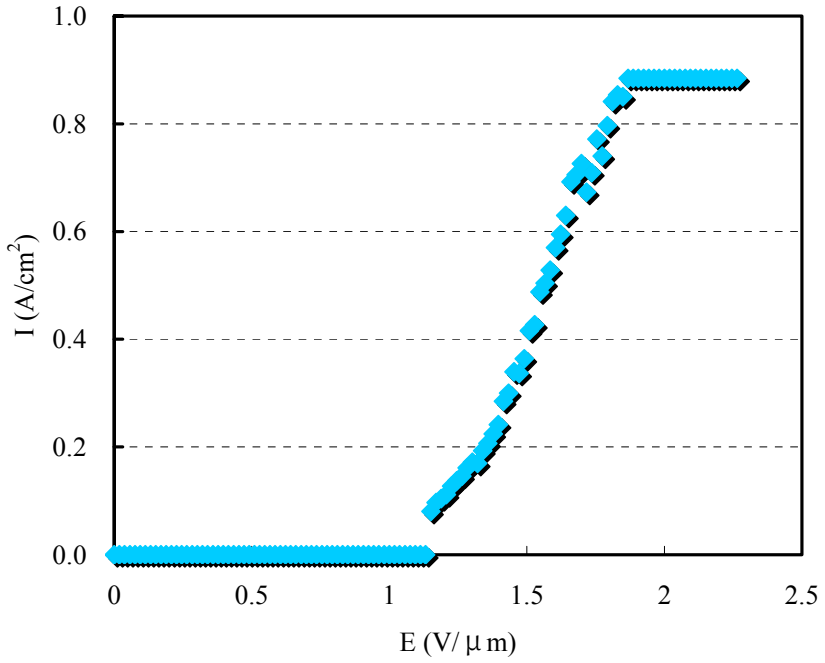
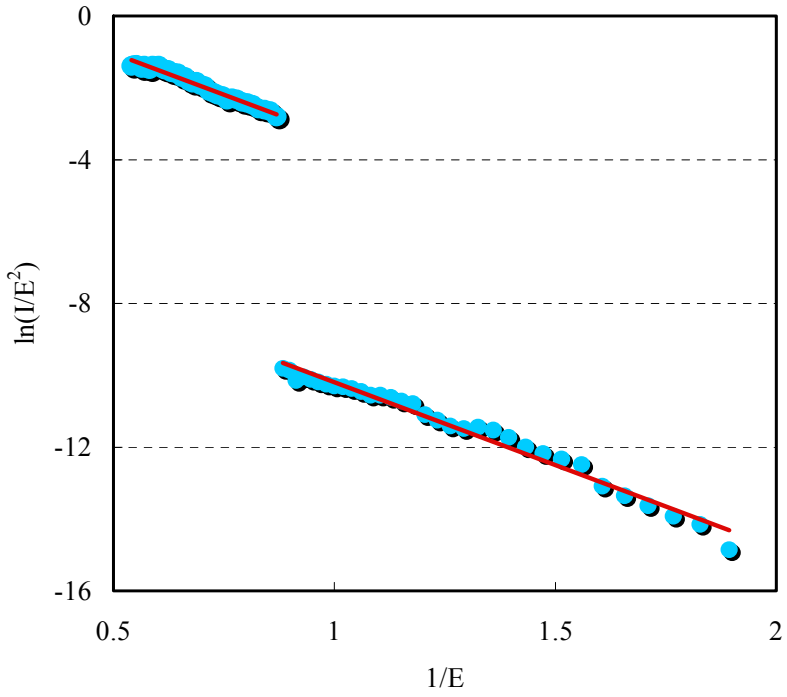


図 4-8　Ni 基板を用いて合成した薄膜の EDX 分析結果

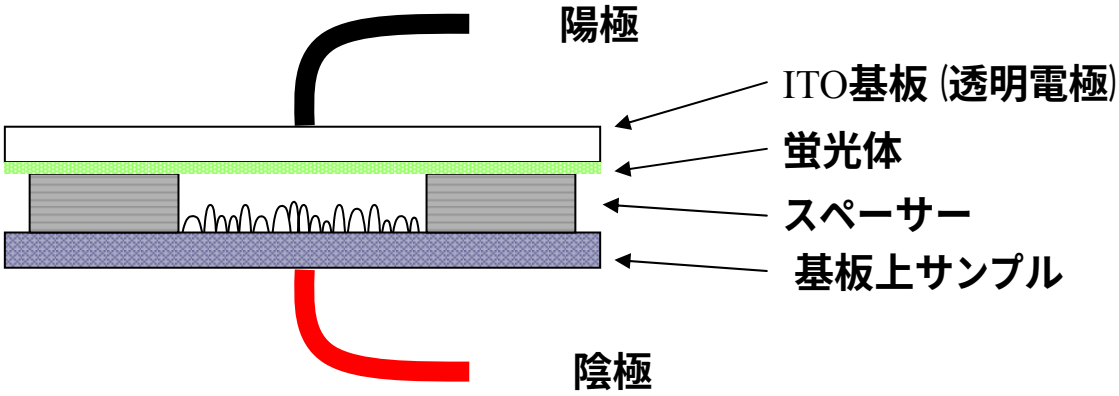


(a)　電圧 - 電流特性



(b)　F-N プロット

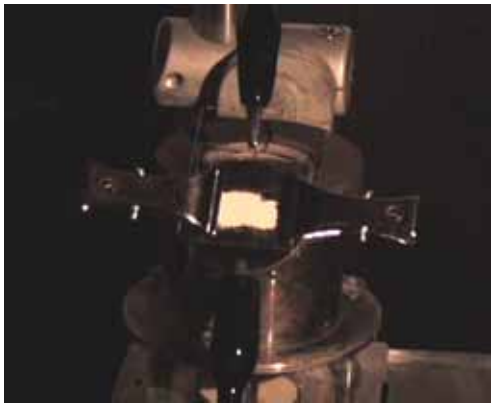
図 4-9　Ni 基板、基板温度 700 ℃で合成した薄膜の電圧 - 電流特性と F-N プロット



発光実験条件

- **印加電圧** 400V
- **最大電流値** 30mA
- **抵抗** 100～1MΩ
- **透明電極** ITO (Indium Tin Oxide)**基板**
- **蛍光体** **発光色** : **緑** (CRT**用**)
- **スペーサー** mica (20～100μm)

図 4-10　発光デバイスの模式図と測定条件



（a）発光デバイス外観

（b）10 min

（c）20 min

（d）30 min

図 4-11　発光実験結果

第 5 章　コーン状物質生成について

レーザー・プラズマ複合化プロセスによって非平衡相であるsp^3結合性BN薄膜が、レーザー光方向に整列し、しかも紡錘形的な先端の尖ったモロフォロジーとして形成される機構に関して、現在考察の及ぶ範囲で述べてみた。

今回のBNの実験以前に、ホウ素薄膜のジボランからのプラズマCVDにおいて、やはり表面反応をArFエキシマレーザーにより励起する実験を行っている。この場合にも、レーザー光方向に整列したイモムシ状のモロフォロジーが形成された[21)]。ここでは、初期核が半球状に形成されることがわかっており、この初期核上での光強度の分布を考えると、「地球でいえば赤道の正午に当たる部分」が一番強く、低緯度地方の照射が弱くなる。成長反応が光励起反応であるとすれば、赤道の正午に当たる部分がどんどん成長していく一方、低緯度地方の正当は期待できないため、一方向にイモムシ状に成長することになる。今回のBNの場合にも、成長反応が光励起反応であることが、レーザー光方向にそろった紡錘形のモルフォロジーを形成する本質的な理由であると思われる。さらに、今回のsp^3結合性 5H-BN薄膜のレーザー支援プラズマCVDによる成長速度の温度依存性をアレニウスプロットしてみると、見かけの活性化エネルギーが負になっており（図 3-3）、詳細な検討はいまだであるものの、本質的に非熱励起プロセスであり、光励起プロセスであることを示唆していると考えられる。

第 6 章　総括

sp^3結合性 5H-BNという新しいBNの合成と特性及び生成機構に関して報告した。この新物質薄膜の電界電子放出特性に関しては、以下のような長所がある。

① プラズマとレーザーを複合化した新プロセスよって作製され、美しい spindt 型エミッター構造が自己組織的にワンステップで形成されるため、低コスト製造が可能。

② 電解電子放出特性として、0.9 A/cm^2の大電流値が 2 V/μmという低電界で得られている。

③ 光プロセスであるため、デポジション用光学系を工夫すれば、パターン形成が自在である。

④ 窒化ホウ素自体が極めて物理的科学的に安定で、頑強な物質であるため、超寿命・ヘビーデューティーな電子素子開発が可能である。

⑤ エミッター形状、サイズ、分布等を支配する形成条件が判明しつつあり、制御性の高いエミッター製造が可能になる。

⑥ 素朴ながら電界電子放出特性を利用した発光デバイスの試作にも成功している。

しかし、発見されて間もないことと、十分に大きな単結晶試料が未だ得られていないことなどもあり、物性的には解析すべき点が多く残されている。また、ダイヤモンドのCVD同様に、熱力学的には高温・高圧相であるsp^3結合性BNが 1 気圧以下の雰囲気中で成長する謎も解明されているとはいえない。このような問題点を踏まえて、後進の今後のさらなる解明、発見に期待したい。

第 1 章では、緒言として、BN の特徴・性質及び既往の気相成長法を挙げ、本研究の目的について示した。

第 2 章では、実験方法として、プラズマ CVD にレーザーを組み合わせた意図や実験条件、用いた測定装置の概要などを示した。

第 3 章では、薄膜の合成及び考察として、種々の基板上で合成した薄膜の表面形態、微細構造について検討した。薄膜の形態は基板に依存すること、コーン状物質に必要なレーザーエネルギーの閾値などを報告した。

第 4 章では、電界電子放出測定実験及び考察として、電子放出機構について述べ、5H-BN 薄膜の電界電子放出特性を測定した。5H-BN 薄膜が優れた電界電子放出特性を有すること、

また実際に発光させることに成功したことを報告した。

第 5 章では、コーン状物質生成について考察した。レーザー照射がコーン状物質の生成を促進させること、レーザー・プラズマ複合化プロセスは光励起プロセスであり、今後のさらなる詳細な研究が急務であることを報告した。

第 6 章では、総括として、本研究の内容をまとめた。

参考文献

1) T. Soma, A. Sawaoka, S. Saito, Mat. Res. Bull., **9**, 755 (1974)
2) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., **26**, 956 (1957)
3) 白崎信一、牧島亮男編、スーパーファインセラミックス制御技術ハンドブック、サイエンスフォーラム、390 (1990)
4) F. R. Corrigan, F. P. Bundy, J. Chem. Phys., **63**, 3812 (1975)
5) S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, J. Phys. Chem. B, **103**, 3289 (1999)
6) S. Komatsu, K. Kurashima, H. Kanda, K. Okada, Y. Moriyoshi, Y. Shimizu, M. Shiratani, T. Nakano, S. Samukawa, Appl. Phys. Lett., **81**, 4547 (2002)
7) S. Komatsu, A. Okudo, D. Kazami, D. Golberg, Y. Li, Y. Moriyoshi, M. Shiratani, K. Okada, J. Phys. Chem. B, **108**, 5128 (2004)
8) S. Komatsu, Mat. Res., **12**, 1675 (1997)
9) S. Komatsu, W. Yarbrough, Y. Moriyoshi, J. Appl. Phys., **81**, 7789 (1997)
10) H. Hibino, C.-W. Hu, T. Ogino, I. S. Tsong, Phys. Rev. B, **64**, 245401 (2001)
11) J. B. Hannon, H. Hibino, N. C. Bartelt, B. S. Swartzentruber, T. Ogino, G. L. Kellogg, Nature, **405**, 552 (2000)
12) 映像情報メディア学会編、電子情報ディスプレイハンドブック、培風館、106 (2001)
13) F. J. Himpsel, J.A. Knapp, V. Vechten, D. E. Eastmann, Phys. Rev. B, **20**, 624 (1979)
14) R. J. Nemanich, P. K. Baumann, M. C. Benjamins, S. W. King, van der Weide, R. F. Davis, Dia. Relat. Mater., **5**, 790 (1996)
15) K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, D. Pribat, D. G. Hasko, Appl. Phys. Lett., **80**, 2011 (2002)
16) L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, K. Kern, Appl. Phys. Lett., **76**, 2071 (2000)
17) S. P. Bozenam, P. K. Baumann, B. L. Ward, M. J. Powers, J. J. Cuomo, R. J. Nemanich, D. L. Dreifus, Dia. Relat. Mater., **5**, 802 (1996)
18) S.-B. Lee, A. S. Teh, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, D. G. Hasko, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga, H. Ahmed, Nonotehnology, **14**, 192 (2003)
19) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. Dai, Science, **283**, 512 (1999)
20) H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, H. Yamakawa, Appl. Phys. Lett, **76**, 1776 (2000)
21) S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada, Y. Moriyoshi, J. Appl. Phys., **71**, 5654 (1992)

謝辞

本論文をまとめるあたり、非常に多くの方から、御指導ならびに御支援を頂きました。

法政大学工学部物質化学科、守吉佑介教授には、筆者が卒業研究生として研究室に配属されてから今日に至るまでの 3 年間、研究活動、日常生活全般に関して、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。心より感謝し、御礼申し上げます。

法政大学工学部物質化学科、浜中廣見教授には、本論文の審査過程において、貴重な御教示と御助言と頂きました。

独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所、小松正二郎主席研究員には物質研究所外来研究員であった筆者の指導担当者として素晴らしい研究テーマを与えて頂き、また約 3 年間にわたり本研究を行う上での御指導ならびに非常に貴重な御助言をいただきました。

独立行政法人物質・材料研究機構分析ステーションセラミックス系分析グループ、倉嶋敬次主任エンジニアには、透過型電子顕微鏡を使用する機会を与えて頂き、また、高分解能像撮影法を懇切丁寧に御教授して頂きました。

法政大学工学部物質化学科の卒業生ならびに在校生には、多くの励ましの言葉を頂き、また、楽しくかつ有意義に研究が行える環境を与えて頂きました。

以上に述べました方々及び御氏名を挙げることを略させて頂きました多くの方々に心から厚く御礼を申し上げます。