



Title	ワイドギャップ半導体の作製と冷陰極への応用に関する研究
Author(s)	木村, 千春
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2558">https://hdl.handle.net/11094/2558</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

工罕 8591

# ワイドギャップ半導体の作製と 冷陰極への応用に関する研究

2002年1月

木村千春

**ワイドギャップ半導体の作製と  
冷陰極への応用に関する研究**

**2002年1月**

**木村千春**

# 目次

<b>第1章 序論</b>	1
参考文献	3
<b>第2章 ワイドギャップ半導体と冷陰極デバイス</b>	5
2.1. 緒言	5
2.2. 炭素－窒素－ホウ素系ワイドギャップ半導体	5
2.2.1. 炭素同素体	5
2.2.2. 窒化ホウ素	7
2.3. 冷陰極デバイスへの応用	15
参考文献	18
<b>第3章 ダイヤモンド薄膜の作製と電子放出特性</b>	21
3.1. 緒言	21
3.2. ダイヤモンド薄膜の作製	21
3.2.1. アンドープダイヤモンド薄膜の作製	22
3.2.2. リンドープダイヤモンド薄膜の作製	24
3.2.3. リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の作製	30
3.3. リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電子放出特性	34
3.3.1. 電流電圧特性	34
3.3.2. 電子放出特性	39
3.4. 結言	55
参考文献	56
<b>第4章 窒化ホウ素薄膜の作製と特性評価</b>	58
4.1. 緒言	58
4.2. 窒化ホウ素薄膜の作製	58
4.3. 窒化ホウ素の光学的特性	59
4.3.1. フーリエ変換赤外光吸収測定	59
4.3.2. 紫外－可視領域光吸収測定	60
4.3.3. 光電子放出量測定	61
4.4. 窒化ホウ素薄膜の電気的特性	64

4.4.1. 金属/BN 接合	64
4.4.2. BN/n-Si、BN/p-Si 構造	67
4.4.3. 温度依存性	69
4.5. 結言	70
参考文献	71
<b>第5章 壕化ホウ素薄膜の電子放出特性</b>	<b>72</b>
5.1. 緒言	72
5.2. 試料作製・電子放出特性評価	72
5.3. 電子放出特性	73
5.3.1. 膜厚依存性	75
5.3.2. 表面ラフネス依存性	77
5.4. 壕化ホウ素の電子放出機構	79
5.5. 結言	80
参考文献	81
<b>第6章 壕化ホウ素薄膜の冷陰極への応用</b>	<b>82</b>
6.1. 緒言	82
6.2. 立方晶塙化ホウ素微粒子	82
6.3. 壕化ガリウム	87
6.3.1. 水素プラズマエッティング	87
6.3.2. 電子放出特性	93
6.3.3. 壹化ホウ素コーティングによる電子放出特性改善	95
6.4. 壹化ホウ素ナノ構造	96
6.4.1. 壱化ガリウム基板への応用	102
6.4.2. グラファイトナノファイバー冷陰極への応用	103
6.5. 結言	106
参考文献	106
<b>第7章 結論</b>	<b>107</b>
<b>付録</b>	<b>110</b>
<b>謝辞</b>	<b>114</b>
<b>研究業績リスト</b>	<b>115</b>

# 第1章 序論

1955年にアメリカのGeneral Electric社が“MAN MADE DIAMOND”と称して高温高圧下において、人類初のダイヤモンドの合成<sup>[1]</sup>を発表して以来、ダイヤモンドについての様々な研究が行われるようになった。技術の進歩とともに1980年代に入り、これまで困難と考えられてきた低圧下におけるダイヤモンドの合成が可能となり、日本では科学技術庁無機材質研究所において、熱フィラメント法によるダイヤモンドの結晶成長が報告された<sup>[2]</sup>。これを機会にダイヤモンドの化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD)が注目を浴びることになり、現在までに様々な成長方法が発明されている<sup>[3],[4]</sup>。ダイヤモンドは宝石だけにとどまらず魅力的な物質であり、誰もが知り得る“世の中で最も硬い物質”というだけでなく、他の物質にない優れた性質を有している。例えば、5.5eVという広いバンドギャップ<sup>[5]</sup>をもつことや高い絶縁破壊電圧、大きなドリフト速度を兼ね備えており、熱伝導度が物質中で最大であることが挙げられる<sup>[6]</sup>。さらには、キャリア移動度が高いことや耐放射線性、耐化学薬品性などの物理的、化学的性質において素晴らしい物質である。このような性質から従来の半導体では不可能であった紫外発光デバイス、小型ハイパワーデバイス、高周波デバイスさらには耐放射線集積回路としての可能性がダイヤモンドには秘められている<sup>[7]</sup>。さらには、体にやさしい生体適合物質であり、ナノテクノロジーとバイオテクノロジーとの融合の場にふさわしい物質である<sup>[8]</sup>。また、水素原子により終端されたダイヤモンド表面では真空準位が禁止帯中に存在するという負性電子親和力(Negative Electron Affinity: NEA)が報告されている<sup>[9],[10],[11]</sup>。これはダイヤモンドが冷陰極<sup>[12]</sup>に適した材料であることを示唆しており、このことに関連して多くの研究が行われている。実現すればフラットパネルディスプレイ<sup>[13]</sup>などの表示デバイスが可能になるなど大きなインパクトが予想される。そのためには、ダイヤモンドの電子放出特性の向上、すなわち低電圧駆動、高放出電流および安定性が求められる。近年ではアンドープダイヤモンド薄膜だけでなく、ホウ素をドープしたp型ダイヤモンド薄膜からの電子放出<sup>[14]</sup>が報告されている。ごく最近では、高濃度の窒素をドープしたn型ダイヤモンド薄膜からは電池による駆動という極めて低電圧での電子放出が報告されている<sup>[15]</sup>。また、非ダイヤモンド成分であるsp<sup>2</sup>成分を多く含まれるダイヤモンドからも比較的低い電圧動作が報告されている<sup>[16]</sup>。しかしながら、報告のほとんどが多結晶ダイヤモンド薄膜に関するものであることから、電子放出メカニズムを理解するには複雑である。そのためダイヤモンドからの電子放出機構は十分に理解されておらず、メカニズム解明に関する研究が進められている。

一方、III-V族窒化物半導体もワイドギャップ半導体として注目されており、ダイヤモンドに匹敵するほどの素晴らしい性質を有している材料である。そのなかでもダイヤモンドと共にニューダイヤモンドと称される窒化ホウ素は、光デバイスとしても注目されている。高温高圧合成によって作製された窒化ホウ素pn接合からの紫外発光も報告されている<sup>[17]</sup>。また窒化ホウ素表面についてはダイヤモンドと同様に負性電子親和力を示すことも報告されており<sup>[18],[19]</sup>、冷陰極材料としての期待が持たれる。ダイヤモンドと同じく冷陰極デバイスの実現に向けて電子放出メカニズムの理解が不可欠である。しかしながら、窒化ホウ素からの電子放出についての報告はまだまだ数少ないのが現状である<sup>[20],[21],[22],[23],[24],[25],[26],[27],[28]</sup>。窒化ホウ素薄膜はダイヤモンドに比べ微結晶薄膜を得ることができ、コーティング材料として有益である。ごく最近では、直流プラズマCVD法による高品質な窒化ホウ素薄

膜も報告されている<sup>[29]</sup>。

以上のように、ダイヤモンドや窒化ホウ素に代表されるワイドギャップ半導体の研究は盛んに行われているが、更なる高性能デバイスの実現に向けては次に挙げるような課題が残されている<sup>[30]</sup>。

- ◆ 単結晶成膜技術
- ◆ 大面積成膜技術
- ◆ 高速成膜技術
- ◆ 低温成膜技術
- ◆ ドーピング技術

ダイヤモンドについては、大きな単結晶ダイヤモンド基板を得ることが難しいので、大面積製膜技術が困難である。ドーピング技術においてもリンや硫黄のドーピングが行われているが低抵抗のn型ダイヤモンドの作製が困難である。一方、窒化ホウ素については研究がまだ初期段階であり、明らかでない部分がたくさん残されている。

以上の利点・欠点を念頭に置き、本研究ではワイドギャップ半導体であるダイヤモンドと窒化ホウ素に注目した。本論文は、ワイドバンドギャップ半導体の電子放出特性評価と冷陰極への応用に関する研究の成果をまとめたもので、本章を含めて全7章から構成される。以下に、各章の概要とフローチャートを示す。

第2章では、ホウ素、炭素、窒素からなる材料の物理的、化学的性質について調べ、ワイドギャップ半導体における最近の研究動向および、その応用例の一つである冷陰極デバイスについて述べる。

第3章では、ダイヤモンドに対して比較的浅いドナーとなると考えられているリンをドーパントに選び、マイクロ波プラズマ化学気相成長法によるリンドープダイヤモンド薄膜を作製した。電子放出特性を理解するため、リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を作製し、その電子放出特性について評価をした結果をまとめた。

第4章では、ダイヤモンドとともにワイドギャップ半導体として注目を浴びている窒化ホウ素薄膜を作製し、電気的および光学的特性について評価した。

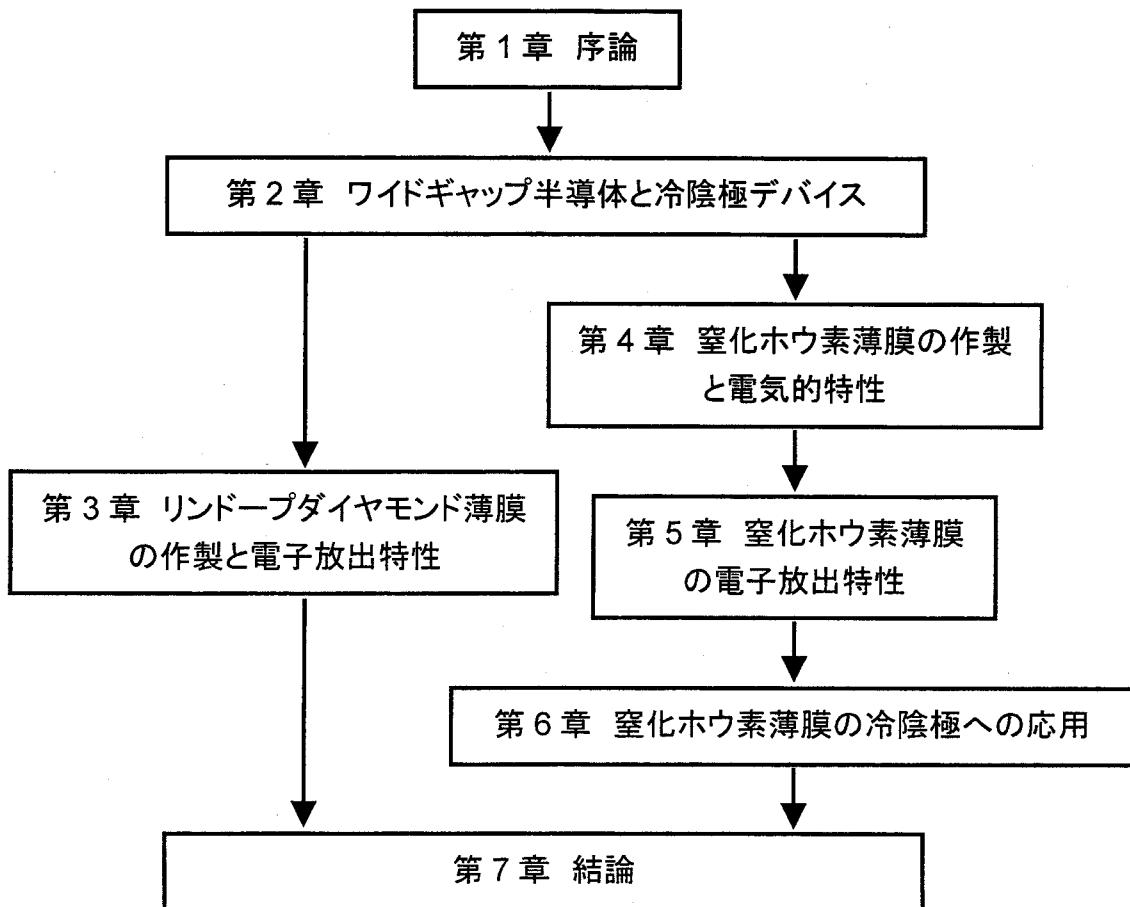
第5章では、窒化ホウ素薄膜の電子放出特性を評価し、その電子放出機構を明確に議論することで窒化ホウ素からの電子放出を支配する要因が、表面でのFowler-Nordheimトンネリングであることを明らかにした。

第6章では、第5章までに得られた結果をもとにして、窒化ホウ素薄膜を利用した高性能冷陰極の作製を目指した。さらなる高性能冷陰極の実現に向けて、これまでに報告例のない全く新しい考え方として窒化ホウ素によるナノ構造薄膜を提案する。実際に窒化ホウ素によるナノ薄膜からの電子放出特性評価を行い、更なる高性能エミッタを作製した。

最後に第7章では、結論として本研究を通して得られた結果を総括する。

本博士論文の構成フローチャートを以下に示す。

## 博士論文構成フローチャート



## 参考文献

- [1]F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf: Nature 4471 (1955) 51.
- [2]S. Matumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L183.
- [3]M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth 62 (1983) 642.
- [4]Y. Hirose, S. Amanuma and K. Komaki: J. Appl. Phys. 68 (1990) 6401.
- [5]J. E. Field: THE PROPERTIES OF NATURAL AND SYNTHETIC DIAMOND (1992) (ACADEMIC PRESS).
- [6]KARL E. SPEAR and JOHN P. DISMUKE: SYNTHETIC DIAMOND: EMERGING CVD SCIENCE AND TECHNOLOGY (1994) (JOHN WILEY & SONS, INC.).
- [7]川原田洋: 応用物理 67 (1998) 128.
- [8]M. Adamschik, M. Hinz, C. Maier, P. Schmid, H. Seliger, E. P. Hofer and E. Kohn: Diamond Relat. Matt. 10 (2001) 722.
- [9]F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten and D. E. Eastman: Phys. Rev. B20 (2) (1979) 624.
- [10]B. B. Pate: Surf. Sci. 165 (1986) 83.

- 
- [11]J. van der Weide, Z. Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wensell, J. Bernholc and R. J. Nemanich: Phys. Rev. B50 (1994) 5803.
  - [12]M. W. Geis, N. N. Efremow, J. D. Woodhouse, M. D. McAleese, M. Marchywka, D. G. Socker and J. F. Hochedez: IEEE Electron Device Lett. 12 (8) (1991) 456.
  - [13]TRIGGER Oct. Vol.17 No.11 (1998) 99 (日刊工業新聞社).
  - [14]M. W. Geis, J. C. Twichell, N. N. Efremow, K. Krohn and T. M. Lyszczarz: Appl. Phys. Lett. 68 (16) 15 (1996) 2294.
  - [15]K. Okano, T. Yamada, H. Ishihara, S. Koizumi and J. Itoh: Appl. Phys. Lett. 70 (16) 21 (1997) 2201.
  - [16]A. Wisitsora-at, W. P. Kang, J. L. Davidson and D. V. Kerns: Appl. Phys. Lett. 71 (23) 8 (1997) 3394.
  - [17]谷口尚、寺地徳之、小泉聰、渡辺賢司、山岡信夫: 第 14 回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (2000) 10.
  - [18]K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N. Gamo, S. Tagawa, T. Sugino and T. Ando: Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 28.
  - [19]M. J. Powers, M. C. Benjamin, L. M. Porter, R. J. Nemanich, R. F. Davis, J. J. Cuomo, G. L. Doll and S. J. Harris, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3912.
  - [20]R. W. Pryor, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1802.
  - [21]H. H. Busta and R. W. Pryor: J. Appl. Phys. 82 (1997) 5148.
  - [22]R. Schlessler, M. T. McClure, B. L. McCarson, and Z. Sitar: J. Appl. Phys. 82 (1997) 5763.
  - [23]H. H. Busta and R. W. Pryor: J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998) 1207.
  - [24]Y. Yokota, S. Tagawa and T. Sugino: J. Vac. Sci. Technol. B17 (1999) 642.
  - [25]T. Sugino, Y. Etou, S. Tagawa, M. N. Gamo and T. Ando: J. Vac. Sci. Technol. B18 (2000) 1089.
  - [26]C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino: J. Vac. Sci. Technol. B19 (2001) 1051.
  - [27]T. Sugino, S. Kawasaki, K. Tanioka and J. Shirafuji: Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2704.
  - [28]T. Sugino, S. Kawasaki, K. Tanioka and J. Shirafuji: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L463.
  - [29]S. Matsumoto and W. Zhang: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L442.
  - [30]吉川昌範、大竹尚登 共著:図解 気相合成ダイヤモンド (1995) (Ohmsha).

## 第2章 ワイドギャップ半導体と冷陰極デバイス

### 2.1. 緒言

ワイドギャップ半導体とは禁止帯幅の広い半導体のことであり、Si では動作不可能な厳しい環境下において動作する耐環境デバイス材料として注目されている。炭素だけの単一元素からなるダイヤモンドをはじめとして、窒化ホウ素や窒化ガリウムなどの窒化物半導体が注目されている。この章ではワイドギャップ半導体のうち、本研究において取り扱ったダイヤモンドと窒化ホウ素に関する諸特性およびそれらのデバイス応用例の一つである冷陰極デバイス研究の現状について詳細に述べることにする。

### 2.2. 炭素-窒素-ホウ素系ワイドギャップ半導体

#### 2.2.1. 炭素同素体

炭素だけの単一元素からなる同素体には、図 2-1(a)、図 2-1(b)に示されるようなその構造の違いからダイヤモンド、黒鉛(グラファイト)およびカルビンの存在が知られている。炭素原子は 1s 軌道に電子を 2 個、2s 軌道に 2 個、2p 軌道に 2 個、合計 6 個の電子をもっており、ダイヤモンドは 2s 軌道の電子 1 個が 2p 軌道と混成軌道を作り、 $sp^3$  混成軌道と呼ばれる軌道をもっている。このようなダイヤモンドにおける炭素原子間の共有結合は非常に強い結合であり、ダイヤモンドの正四面体構造とともに硬さや弾性率の大きな原因となっている。ダイヤモンドは含まれている不純物の違いにより、表 2-1 のように 4 つに分類される。

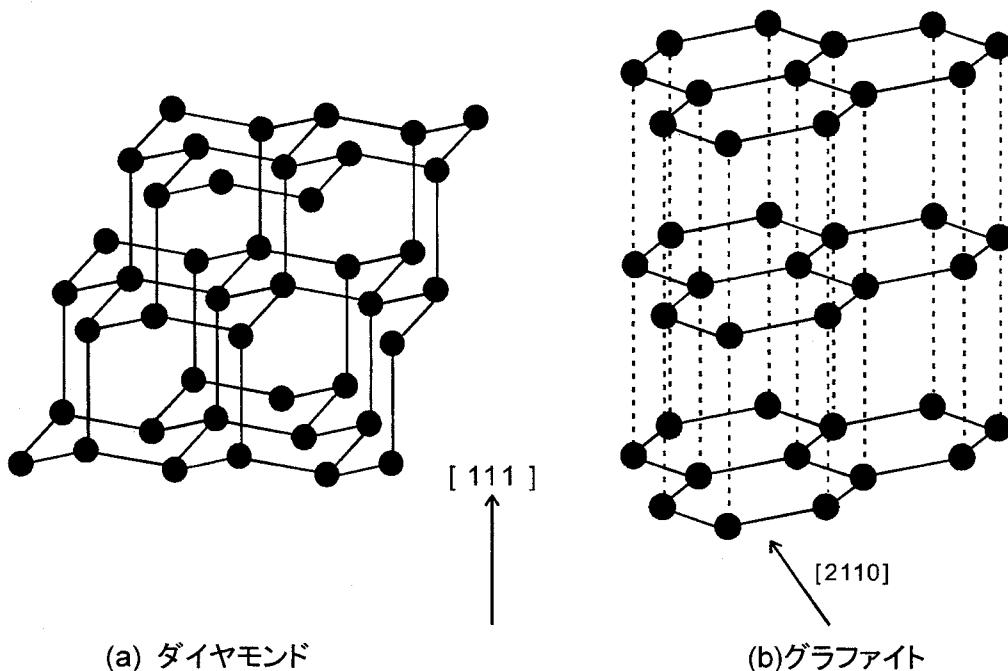


図 2-1: 炭素同素体

表 2-1: ダイヤモンドの分類<sup>[1]</sup>

型	特徴	色
Ia type	窒素を不純物として 2500Wt.ppm 程度含むもので、凝集した形で混入している。天然ダイヤモンドの 98%がこれにあたる。	無色 黄色
Ib type	窒素を 20Wt.ppm 以上含むもので、原子レベルで孤立している。高圧合成ダイヤモンドの大部分と、天然ダイヤモンドの 0.1%がこれにあたる。	黄色 褐色
IIa type	窒素が 20Wt.ppm 以下とほとんど含まないもので、置換型で混入している。天然ダイヤモンドの 1%以下、わずかな高圧合成ダイヤモンド、ほとんどの気相合成ダイヤモンドがこれにあたる。高純度であるために機械的特性、熱伝導性、電気絶縁性に優れる。	無色
IIb type	窒素をほとんど含まずホウ素を 20Wt.ppm 程度含むもので、置換型で混入している。ホウ素の混入で正孔が生成するので、p 型半導体の性質を示す。天然ダイヤモンドにごくまれに見られ、また高圧合成法、気相合成法で合成時にホウ素を混入させることにより作られる。	青色

炭素原子の共有結合が 2 次元的に広がっているグラファイトは図 2-1(b)のような六角形の網目をした層が積み重なった構造をしており、層状になっている。層間の結合は比較的弱いファンデルワールス力によって結合している。そのために黒鉛は層間で劈開が容易に起き、また六面体のσ結合層の間をπ電子が移動することが可能で導電性を示す。炭素原子は結合手を 4 本持っているが、ダイヤモンドはその全てが共有結合に関与しており、正四面体構造を形成している。しかしグラファイトの場合は 1 本の結合手が、ゆるく結合に係わっているために電気伝導性を示す。常温常圧での炭素の安定相は黒鉛である。ダイヤモンドは我々の生活環境では準安定相に存在することになる。

炭素原子の 1 次元鎖状の構造をもつものをカルビンという<sup>[2]</sup>。カルビンには炭素原子が三重結合の-C≡C-をもつポリン型結合の場合と二重結合直鎖の=C=C=をもつキュムレン型結合の場合があり、それぞれ鎖の炭素原子数で分類され、それらによって性質が大きく異なる。直線鎖の長いキュムレン型の物質は密度も大きく、立方晶窒化ホウ素よりも硬いと言われている。合成に成功した例はほとんどないが、気相合成でしばしば見られることがある。隕石の中から発見された鉱物であり、かなり高温まで安定であると考えられている。

ダイヤモンドやグラファイトの結晶格子が非常に小さくなると、回折的には無定型炭素状態と言わざるを得なくなる。また、炭素を室温の基板表面に真空蒸着した場合もハロー状の回折像が得られる。従って、回折的に短距離秩序のみになった場合の総称として無定型炭素があると言える。

近年になってフラーイエン<sup>[3]</sup>やカーボンナノチューブ<sup>[4]</sup>などの炭素同素体が発見され、ナノテクノロジープームと共に注目されている。

## 2.2.2. 壓化ホウ素

III-V 族化合物半導体の中で、窒化ホウ素は最も軽い元素の組み合わせから構成される半導体であり、その作製方法や環境条件によって立方晶(cubic)や六方晶(hexagonal)など多数の結晶構造となり、それぞれの構造で異なる物理的特性を示すことが知られている。その中でも立方晶のものはダイヤモンドと格子定数が極めて近く、物理的特性も類似していることから注目されている。この c-BN はダイヤモンドに次ぐ硬度をもち、耐酸化性についてはダイヤモンドより優れている。さらには、BN は耐熱性や耐腐食性においても優れていることから、超硬質のコーティング材料として有望視されている。さらには、不純物ドーピングにより、n 型半導体にも p 型半導体にもなり得る。このことから、n 型の作製が困難であるダイヤモンドに代わり、n 型の窒化ホウ素と p 型のダイヤモンドとのヘテロ接合材料が考えられている。しかしながら、窒化ホウ素は自然界に存在しない物質であり、また気相合成の歴史は浅いことから、窒化ホウ素の合成はまだまだ困難を極めている。さらには、図 2-2 の相図に示されるように、h-BN が常温常圧でエネルギー的に安定であるのに対して、c-BN は高温高圧で安定な準安定相であるため、その合成は特に困難であることが知られている。

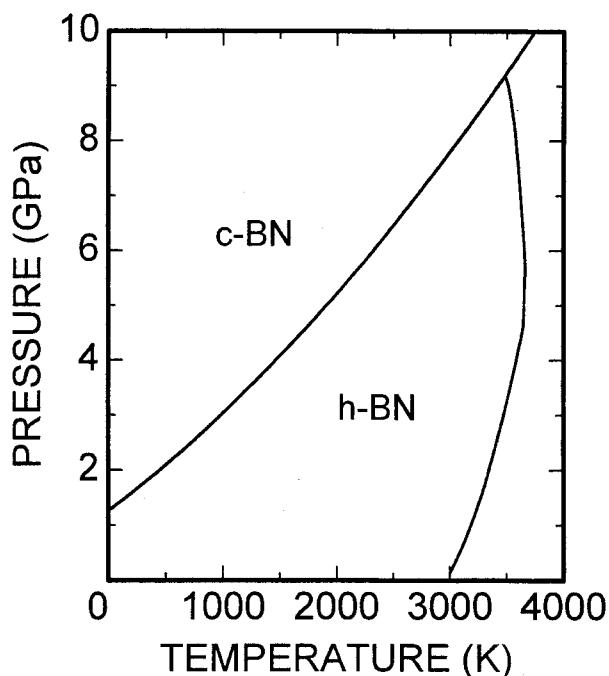


図 2-2: 窒化ホウ素の相図<sup>[5]</sup>

先にも述べたように窒化ホウ素は炭素と同様に多形を有する物質である。c-BN と w(wurtzite)-BN をそれぞれ図 2-3 と図 2-4 に示す<sup>[6]</sup>。c-BN では図中に示したように ABC…と 3 つの層が周期的に対して、w-BN では図 2-4 のように AA'AA'…と 2 つの層が周期的に現れる構造を持つ。h-BN、r(rhombohedral)-BN の結晶構造を図 2-5 と図 2-6 に示す。図中に示した○を B 原子、●を N 原子とすると、h-BN では図で示したように A 層の B 原子と A' 層の N 原子が、また同時に A 層の N 原子と A' 層の B 原子が 1 対 1 で対応しており、w-BN と同様に AA'AA'…と 2 つの層が周期的に重なる構

造をしている。一方、r-BNにおいてはA層のB原子とC層のN原子が、また同時にC層のB原子とB層のN原子が、さらにはB層のB原子とA層のN原子が1対1で対応しており、c-BNと同様にABC…と3つの層が周期的に重なる構造を持つ。表2-2にBNと炭素のそれぞれの結晶構造に対する特性を示す。なお、h-BNはグラファイトにc-BNはダイヤモンドにそれぞれ対応している。また図2-7のような構造をもつ、t(turbostratic)-BNも存在するが、これは六角網面(basal plane)の重なりにおいて、前述したような規則性のない乱層構造を有し、各層のB原子とN原子においてh-BNやr-BNで見られるような1対1の対応がない構造が特徴である。

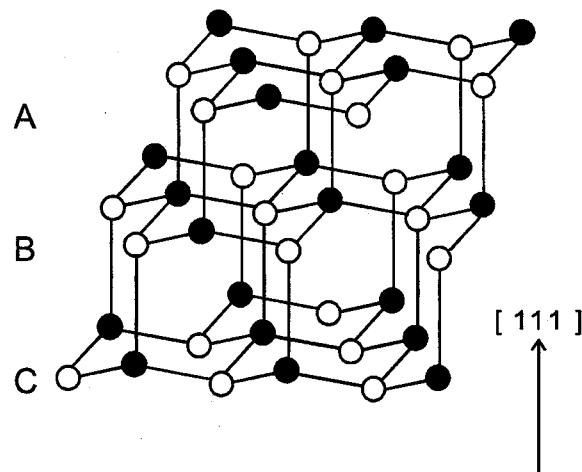


図2-3: c-BN

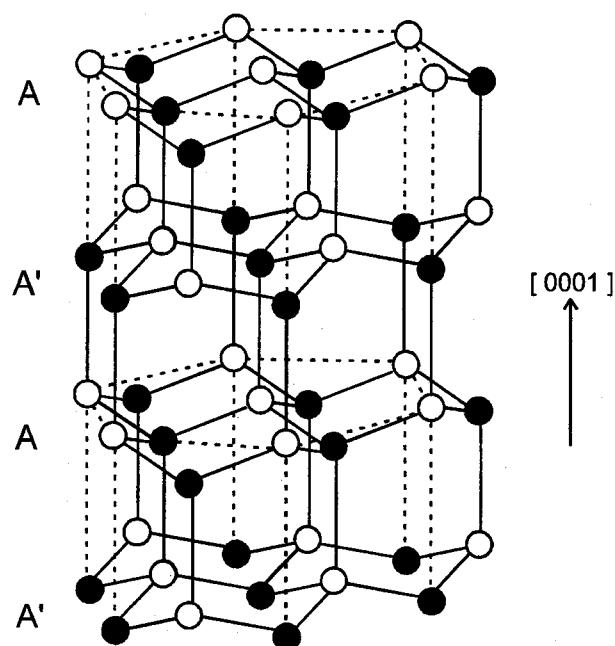


図2-4: w-BN

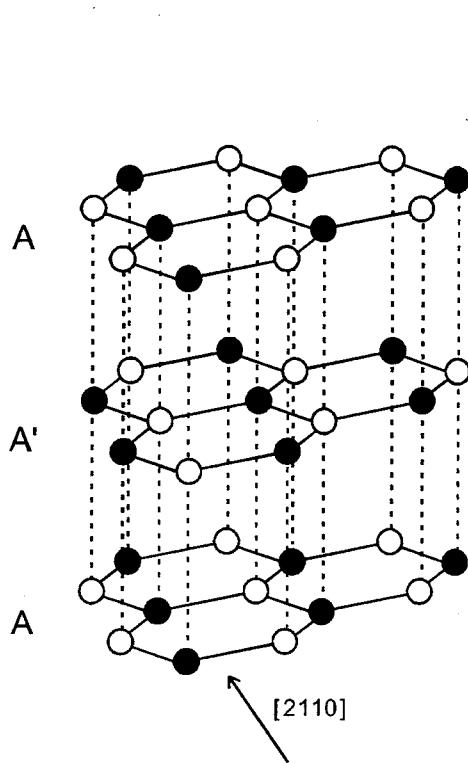


図 2-5: h-BN

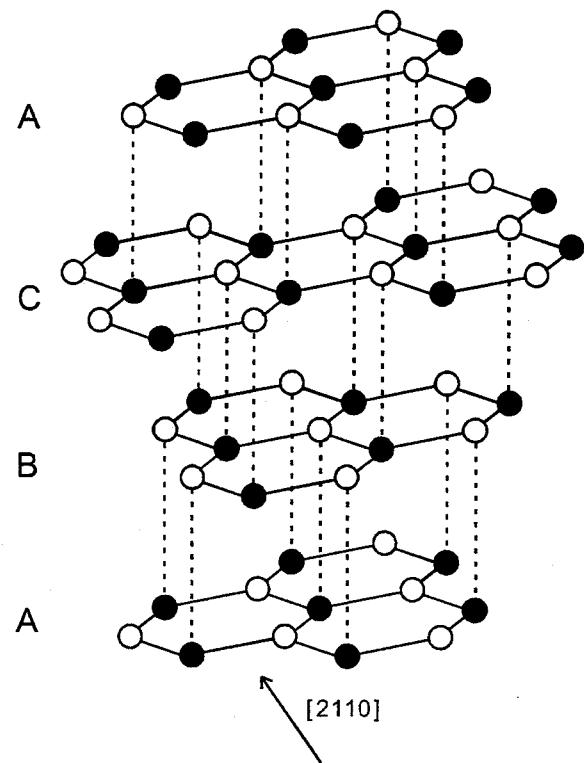


図 2-6: r-BN

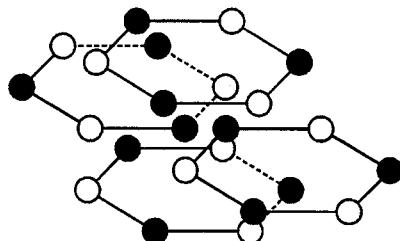


図 2-7: t-BN

表 2-2: 窒化ホウ素と炭素の結晶構造<sup>[7]</sup>

材料	構造	三配位相			四配位相	
		六方晶	立方晶	ウルツァイト型	w-BN	
BN (窒化ホウ素)	名称	h-BN	c-BN			
	格子定数 (nm)	$a=0.2504$ $c=0.6661$	$a=0.362\pm0.001$		$a=0.225\pm0.001$ $c=0.420\pm0.001$	
	密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	2.270	$3.48\pm0.03$		$3.49\pm0.03$	
C (炭素)	名称	Graphite	Diamond	h-diamond		
	格子定数 (nm)	$a=0.2461$ $c=0.6708$	$a=0.3567$		$a=0.252$ $c=0.412$	
	密度 (Mg/m <sup>3</sup> )	2.265	3.514		3.51	

窒化ホウ素の物理的特性を表 2-3 にダイヤモンドの特性とまとめて示す。高圧合成で作製された c-BN は工具材料として利用されている。これは、硬度が 4000 と高く、耐摩耗性に優れていることに加えて、ダイヤモンドとは異なり、鉄系材料の研削、切削に利用できることにその理由がある。また、ダイヤモンド(約 930K)よりも高い温度(約 1200K)まで酸化が始まらないことから、酸素を含む高温雰囲気下での利用には BN の方が優れている。低压相である h-BN は「白い黒鉛」とも呼ばれグラファイトに類似した結晶構造と特性をもつ。その特性を列挙すると、高温安定性、電気絶縁性、低誘電率、低誘電損失、高熱伝導性、高耐熱衝撃性、化学的安定性(溶解金属・塩・各種酸・アルカリ)、セラミックスとしては軟らかく、また潤滑性を有する<sup>[8]</sup>。

半導体材料として c-BN がダイヤモンドより優れている点はアクセプターやドナーの不純物準位が浅くなることである。このため、広いバンドギャップ(6~8eV)を利用して Si や GaAs より数 100K 高い温度で動作する半導体素子を作製することが可能であり、実際には室温から 530°C まで動作可能である<sup>[9]</sup>。また c-BN の pn 接合 LED も試作されている<sup>[10]</sup>。このほかには高い抵抗率と広いバンドギャップにより熱放射あるいは背景放射による暗電流を抑えることができるため、低ノイズの UV 検出器や UV 発光素子としての利用も可能である。BN 膜は紫外から赤外領域まで幅広い透過性を有するため、光学窓材の保護膜材料の理想的な候補となっている。さらに、軽元素材料であるために X 線の吸収が可視光同様に小さく、X 線リソグラフィーのマスク用の透光性基板として使うことも可能である。

表 2-3: 窒化ホウ素とダイヤモンドの諸特性<sup>[7]</sup>

特性		c-BN	h-BN	Diamond
機械的特性	ヌープ硬度	4500	-	10000
	弾性率 (N/m <sup>2</sup> )	7.12×10 <sup>11</sup>	-	1.08×10 <sup>12</sup>
電気的特性	誘電率	7.0( $\epsilon_0$ ), 4.5( $\epsilon_\infty$ )	5.06( $\epsilon_0$ ), 4.1( $\epsilon_\infty$ )	5.5
	破壊電圧 (V/m)	10 <sup>8</sup>	-	10 <sup>9</sup>
	電気抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>14</sup>	-	10 <sup>11</sup>
	バンドギャップ (eV)	6.4	3.2~5.8	5.45
光学的特性	屈折率	2.12	1.65	2.42
熱的特性	融点 (K)	2973 (真空中)	2600 (分解)	4273
	熱伝導率 (W/m·K)	13×10 <sup>2</sup>	63	20×10 <sup>2</sup>
	線膨張係数	3.5×10 <sup>-6</sup> (273~673K)	2.47×10 <sup>-8</sup> (273~800K)	1.0×10 <sup>-7</sup> (293K)
	デバイ温度 (K)	1700	323	1880

先に述べたように h-BN が常温常圧で安定であるのに対し、c-BN は高温高压で安定な準安定相であるため、その合成は h-BN に比べてはるかに困難である。ここからは c-BN の合成方法を中心に

述べることにする。前述したように c-BN は超高温・超高压下状態でのみ合成が可能とされる準安定化合物であることが予測され、常温からたかだか 1000°C 程度までの基板上で薄膜として合成するには、原子間結合過程において構成元素である B, N のいずれもが高い励起状態にある活性化反応場とともに、成膜プロセスの高度制御も必要不可欠である。このため、気相合成には主としてイオンビームやプラズマが反応励起源として用いられてきたが、準安定相の形成のためには、膜成長表面へのイオン衝撃が重要な役割を果たしていることが共通の認識とされている。このイオン衝撃の効果により c-BN 気相合成が実現されることから c-BN の気相合成の研究は物理気相合成(physical vapor deposition: PVD)法がその中心であり、化学気相合成(chemical vapor deposition: CVD)法は数少ない。しかし、CVD 法においてもプラズマを利用して、基板バイアスを制御することで c-BN 合成が可能となっている。いずれの方法にしても c-BN 相を高い割合で含有する薄膜を形成するためには、イオン衝撃のほかに、(1)成膜中のイオンエネルギー、(2)アルゴンなどの希ガスイオンエネルギー、(3)基板温度などが重要である<sup>[11]</sup>。しかし、イオン衝撃による c-BN 相の形成機構については、まだ明らかにされていない。また h-BN の粉末については比較的容易で、古くから合成が行われている。ホウ素酸化物をアンモニアや含窒素有機物、金属シアン化物で還元窒化する方法、ホウ素のハロゲン化物や水酸化物をアンモニアで還元窒化する方法、ホウ素単体を窒素やアンモニアで窒化する方法などが報告されている<sup>[12]</sup>。しかし h-BN 単結晶の育成は非常に困難である。わずかに Si をフランクスと用いての単結晶育成が報告されているに過ぎない<sup>[12]</sup>。その報告では Si と B の粉末を h-BN あるいはカーボン坩堝に入れ、大気圧の窒素雰囲気中で 1850°C に加熱するという方法で、約 1~2mm<sup>2</sup> の面積で 20μm 程度の厚さをもつ h-BN 単結晶が得られている。

#### ・物理気相合成(Physical vapor deposition: PVD)法

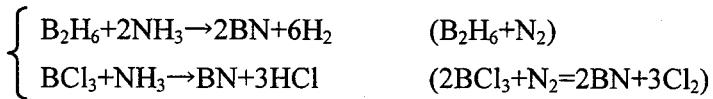
PVD 法では CVD に比べ多くのグループが c-BN の合成に成功している。これらの報告で共通しているのは、いずれの方法においても基板へのイオン衝撃を伴っていることである。CVD 法においても基板に負バイアスを印加してイオン衝撃を利用しているが、これは PVD 法における c-BN 生成条件にヒントを得たものである。現在までにイオニアシスト蒸着(Ion Assisted Evaporation)法<sup>[13]</sup>、活性化反応性蒸着(Activated Reactive Evaporation)法<sup>[14]</sup>、バイアススパッタリング(Bias Sputtering)法<sup>[15]</sup>、イオンビームアシスト堆積(Ion Beam Assisted Deposition)法<sup>[11],[16]</sup>などを用いての c-BN 合成が報告されている。ここではこれらのうち IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法について簡単に述べることにする。

IBAD 法とは、ホウ素(B)の蒸着と同時に、ある一定の加速電圧で引き出された Ar と N<sub>2</sub> 混合イオンビームを照射しながら加熱された基板上に BN 薄膜を形成する方法である。B の蒸着には、電子ビーム(EB)蒸着、スパッタリング<sup>[17]</sup>やレーザーアブレーション<sup>[18]</sup>などの技術が用いられている。現在までに IBAD 法による c-BN 薄膜の合成についていくつかの報告がされている。Kester らの報告によれば電子ビーム蒸着により B を蒸着し、Ar/N<sub>2</sub> ガス流量比 1、基板温度 400°C、イオンエネルギー 500eV、成長圧力 10<sup>-4</sup>Torr という条件下で c-BN 薄膜の合成に成功している。

なお、参考のために表 2-4 に各 PVD 法での c-BN 生成条件をまとめて示した。また、CVD 及び PVD による BN 薄膜の合成については、文献<sup>[19]</sup>に各成膜手法とともにその合成条件、得られた BN 薄膜の特性や c-BN 層堆積の境界条件などが詳しくまとめられている。

### ・化学気相合成(Chemical vapor deposition: CVD)法

材料ガスとしてジボラン( $B_2H_6$ )あるいは三塩化硼素( $BCl_3$ )と、アンモニア( $NH_3$ )あるいは窒素( $N_2$ )が用いられることが多いが、これらのホウ素源の取り扱いは容易ではないのが問題である。材料ガスの反応は以下のとおりである。



BN の CVD 合成に関する研究は熱 CVD をはじめプラズマ CVD まで多くの研究報告がされている<sup>[20]</sup>。熱 CVD 法、大気圧 CVD 法や減圧 CVD 法などの平衡度の高い CVD 法では h-BN 相や t-BN 相が生成する。プラズマ CVD では窒化の促進や低温化が可能となるが、これだけでは cubic 相は困難であり、基板へのバイアス印加により c-BN の合成が可能となる。現在、RF プラズマ CVD 法<sup>[21]</sup>、外部磁場を用いた ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマ CVD 法<sup>[22], [23], [24]</sup>や低圧誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)CVD 法<sup>[25]</sup>による合成が報告されている。ここでは低圧 ICP-CVD 法について詳しく述べることにする。

低圧 ICP とは、高周波コイルを用いて発生した放電が一定閾値以上の入力でグロー放電から急激に遷移し、プラズマ密度が 2~3 枠上昇した高密度プラズマのことである。この場合 ECR のような外部磁場を必要としないために装置構成が簡易で、しかもプラズマの均一性が磁場に影響されない、均一大面積プロセスに有利なプラズマ源として期待される。Ichiki らは最近この低圧 ICP-CVD 法において基板への高周波印加により基板バイアスを制御して c-BN 成膜を可能とした<sup>[26]</sup>。作動圧力  $10^{-3}$ Torr、高周波入力 7kW で低圧 ICP を発生させ、 $B_2H_6$  と  $N_2$  を原料として 10nm/min 以上の堆積速度で Si 基板上に c-BN の成膜が可能となっている。なお、参考のために表 2-5 に各 CVD 法での c-BN 生成条件をまとめて示した。

表 2-4: PVD 法による c-BN 合成法と生成条件<sup>[27]</sup>

Preparation technique	B, N source	Plasma or ion beam gas	Substrate bias (V), Ion energy (eV), Current ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Pressure (mTorr)	Deposition rate ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	Thickness ( $\text{\AA}$ )	Temp. (°C)	Stress, impurity, others	Ref.
Bias sputt.	h-BN	Ar	150-250V	10-30	3	3000	600	-	[15]
Bias sputt.	h-BN	Ar + N <sub>2</sub> (3-10%)	400V	10-30	1	3000	>250	2GPa, 2% Ar	[28]
Bias sputt. + ECR	h-BN	Ar + N <sub>2</sub> (50%)	105-120V	1	0.1	2000	850	-	[29]
Bias sputt.	h-BN	Ar, Kr	90-130eV	0.6	1	2000	240 -530	25GPa, R=20	[30]
Bias sputt.	h-BN	Ar	125-400V	0.4-16	10-15	2000	600	4GPa, 1% Ar	[31]
IBAD+IB	B	Ar + N <sub>2</sub>	400-800eV 80-200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.33	0.5	3000	230 -560	R>1	[32],[17]
IBAD+EB	B	Ar, Kr, Xe + N <sub>2</sub> (50%)	500eV 450-1050 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-	3	2000	200 -400	R>1, momentum	[11]
IBAD+EB	B	Ar + N <sub>2</sub> (36%)	500eV	0.1	0.4	4000	-	-	[33]
IBAD+EB	B	Ar + N <sub>2</sub> (50%)	500eV 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-	0.25	1000	400	Double layer	[34]
IBAD+EB	B	Ar + N <sub>2</sub> (50%)	500eV 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-	1.5	1000	430	B/N=1	[35]
IBAD+EB	B	Ar + N <sub>2</sub> (50%)	500eV 240-280 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-	0.5	1000	600	1.5% Ar, double layer	[36]
IBAD + laser	h-BN	Ar + N <sub>2</sub> (60%)	1000eV 850 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.05	3	2000	>150	0.5% H, 0.2-0.3% Ar	[37]
IBAD + laser	h-BN	-	1000eV	-	-	-	800	-	[38]
IBD	B <sup>+</sup> +N <sup>+</sup> (1:1)	-	500eV 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-	-	-	350	-	[39]
HWP + EB	B	Ar + N <sub>2</sub> (20-30%)	150-400V	2	0.3	-	350	3-8GPa	[40]

Sputt.: spattering, IBAD: ion-beam-assisted deposition, EB: electron beam, R: ion/evaporation atom flux ratio,

HWP: helicon wave plasma

表 2-5: CVD 法による c-BN 合成法と生成条件<sup>[27]</sup>

Preparation technique	B source (sccm)	Plasma gas (sccm)	Substrate bias (V) Current ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Pressure (mTorr)	Deposition rate ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	Thickness ( $\text{\AA}$ )	Temp. (°C)	Stress, impurity, others	Ref.
ECR	$\text{B}_2\text{H}_6$ (1.5)	$\text{N}_2$ (1.5) $\text{Ar}$ (13.5)	55V	0.4	-	1800	20-400	8GPa, 2.5% Ar	[41]
ECR	TMB (2)	$\text{N}_2$ (20) $\text{Ar}$ (20)	200V	1.8	-	-	840	4-5% C	[42]
R.F.	$\text{B}_2\text{H}_6$ (1)	$\text{N}_2$ (1.5) $\text{Ar}$ (9)	640V $>250\mu\text{A}/\text{cm}^2$	15	0.6	-	450	20GPa	[43]
R.F.	$\text{B}_2\text{H}_6$ (1)	$\text{N}_2$ (1.5) $\text{Ar}$ (9)	640V	15	-	-	420	2.8% Ar, 9% H, $\text{B}/\text{N}=1.1$	[44]
ICP	$\text{B}_2\text{H}_6$ (2)	$\text{N}_2$ (1.5), $\text{Ar}$ (2), $\text{He}$ (18)	70-120V (sheath potential)	0.5-2.0	3	2000	300-900	0.4% Ar, $\text{B}/\text{N}=1$	[25], [26],[45]
ICP	TMB (1-2)	$\text{N}_2$ (32) $\text{Ar}$ (32)	140V	15	1	-	800	-	[46]
HWP	$\text{B}_2\text{H}_6$ (2.6)	$\text{Ar}$ (9-11)	135V, $10^{11}\text{cm}^{-3}$ (plasma density)	-	0.5	-	300	4-8Gpa	[47]
DC jet	$\text{BF}_3$ (30) 10% in Ar base	$\text{N}_2$ (1.5slm) $\text{Ar}$ (20slm) $\text{H}_2$ (5)	85V	50Torr	-	-	1040		[48]

TMB: tri-methylborazine

一般に気相合成により得られている高純度の c-BN では、イオン衝撃に起因して発生する圧縮応力が膜中に蓄積し、それが数 GPa 以上にも及ぶ<sup>[49]</sup>といわれている。その結果、数 100nm の膜厚になると、膜成長に伴って蓄積される圧縮応力のために、成膜中や成膜後の時間経過とともに基板からの剥離または膜自体の粉碎が起こる。この巨大な圧縮応力による膜自体の強靭性と密着性の欠如は、c-BN 薄膜の実用化を阻害してきた最大の要因となっている。この圧縮応力に起因すると考えられる密着性の問題を解決する方法として、基板と c-BN 層との間に応力緩和のための中間層を形成する方法が一般的であるが、他にはできる限りの低いイオンエネルギーを用いることにより c-BN 層形成時に発生する応力自体を低減する方法<sup>[50]</sup>が試みられている。しかし未だにこのような内部応力の起源について、はっきりしたことは明らかになっていない。このため、圧縮応力のさらなる軽減化及び発生機構の解明が実用化への最も大きな課題の一つとなっている。

BNへの不純物ドーピングについての研究も精力的に行われており、表2-6にc-BN薄膜の電気的特性をまとめて示す。

表2-6: c-BNの電気的特性

Conduction type	Dopant	Resisivity ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Activation energy (eV)	Structure	Ref.
n	S	$1\sim 10^4$	0.05	Single crystal	[51]
n	C	$10^5\sim 10^7$	0.28~0.41	Single crystal	[51]
n	Si	$10\sim 10^3$	0.24	Single crystal	[51],[52]
p	Be	$1\sim 10^2$	0.19~0.23	Single crystal	[51],[52]
p	Be	$10^8$	0.25~1.0	Polycrystalline	[53]
n or p	None	$10^9\sim 10^{11}$	0.06	Polycrystalline	[55]-[59]

BNへの不純物ドーピングについては、1962年にWentorfによってc-BNにベリリウム(Be)を添加することによって抵抗率が $1\sim 5\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$ のp型c-BNができ、硫黄(S)、カーボン(C)を添加したときは抵抗率がそれぞれ $1\sim 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $10^5\sim 10^7\Omega\cdot\text{cm}$ のn型c-BNができると報告されている<sup>[51]</sup>。またそれについての活性化エネルギーは0.19~0.23eV(Be)、0.05eV(S)、0.28~0.41eV(C)であるとされている。さらに1987年にMishimaらのグループによって、Beを添加したp型c-BNの抵抗率は $1\sim 10^2\Omega\cdot\text{cm}$ 、活性化エネルギーは~0.23eVであり、Siをドープしたn型c-BNの抵抗率は $10\sim 10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 、活性化エネルギーは~0.24eVであると報告された<sup>[52]</sup>。また彼らはBeドープp型c-BNとSiドープn型c-BNを用いたpn接合型ダイオードの作製にも成功している<sup>[52]</sup>。なおこれらは全て高温・高圧下で合成された単結晶について研究されたものである。多結晶については、1993年にTaniguchiらのグループによりBeドープc-BNについての電気的特性が報告された<sup>[53]</sup>。単結晶と同様Beはc-BNに対してp型のドーパントとなるが、抵抗率は単結晶Beドープc-BNよりも6オーダーも大きく、活性化エネルギーはBeの添加量により、0.25~1.0eVに変化している。また、1998年にはRonningらによってIBAD法によって合成されたSiドープc-BNについての報告<sup>[54]</sup>がなされたが、n型ドーピングの効果は得られていない。ノンドープBNの抵抗率は、 $10^9\sim 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ である<sup>[55],[56],[57]</sup>が、その導電型はp型<sup>[58]</sup>とn型<sup>[59]</sup>の両方の場合が報告されている。しかし、導電型は異なるもののいずれの場合もキャリアの伝導はプールフレンケル放出によるものと報告されている。

### 2.3. 冷陰極デバイスへの応用

ニューダイヤモンド系材料技術はカーボンを中心に新しい材料技術として発展しつつある。ダイヤモンドや窒化ホウ素を用いたデバイスの応用は極めて広範囲であり、基礎研究が必要な段階のものから実用化製品開発段階のものまである。

表 2-7: ニューダイヤモンド薄膜のエレクトロニクス応用<sup>[60]</sup>

デバイス・部品	デバイスと技術分野	特徴・性質	市場・産業分野
高周波・大電力半導体デバイス	自動車、航空機などの産業機械制御 エンジルームでの制御機器 モバイル、インターネット通信機器 マイクロ波送電デバイス	耐熱性 高耐圧 高キャリア移動度 低誘電率	自動車列車など交通網制御システム 大容量データ通信(音声、文字、画像)マイクロ波(高電圧大電力の損失低減)
冷陰極電子源	平面ディスプレイ、照明 真空マイクロデバイス、TWT	高効率電子放射 長寿命	携帯機器、大画面表示パネル GHz 帯のマイクロ波発振素子の小型化
THz 波発振子	高輝度 THz 光源	光伝導性 高絶縁耐圧	サブミリ波近距離通信、衛星間通信イメージング・環境計測、ガス分析
発光素子	青色~紫外領域の発光、レーザー 白色発光、プリンタ用 LED 光源	間接遷移発光	大容量光記録・通信、医療用光源・大型ディスプレイ・プリンタの超小型化
紫外センサー	火炎(紫外線)検知警報システム 紫外線モニター	紫外光伝導性 可視光不感性	災害の早期発見・文化財の保護 地球環境観測
放射線センサー	ガンマ線、アルファ線、中性子、X 線 検出器 原子炉制御(異常事態の早期発見)	放射線耐性 モビリティー 応答速度	放射線計測 X 線医療の高度化 原子力発電の安全維持
ひずみ・ 圧力センサー	高感度耐高温ひずみ、 圧力センサー	高ピエゾ抵抗率 耐熱性	耐環境センサー 高温高感度センサー
温度センサー	高感度、耐高温温度センサー	耐熱・耐環境性	自動車最適燃焼制御による排ガス低減 原子炉設備の安全維持
バイオセンサー	FET センサー電極	化学的不活性 生体親和性	耐腐食性、安全性の向上
低吸収率窓材	X 線リソグラフィー用マスク基板 マイクロ波、赤外線透過窓	高 X 線透過率 マイクロ波透過率 高熱伝導性	赤外線、マイクロ波発振器高出力化 ULSI のサブミクロン微細加工 X 線透過窓
高熱伝導基板	ヒートシンク 多層配線基板、TWT 熱放散壁	高熱伝導性 高絶縁性	レーザーダイオード、マイクロ波モジュールの高機能化、信頼性向上
表面波フィルター	高周波フィルター、信号遅延素子	高音速 高弾性率	GHz 帯の光通信・移動体通信 SAW 高周波フィルターの小型化
耐磨耗部材	ドリル表面被覆加工 耐磨耗膜 耐磨耗ペアリング	高硬度 低摩擦係数 耐磨耗性	摩擦エネルギー損失低減 加工工具の長寿命化 HDD、ヘッド表面保護膜
電気分解用電極	電気分解用電極 光電気化学電極	耐腐食 広い電位窓	高安定長寿命電解電極 紫外線照射洗浄

水素終端ダイヤモンド表面や窒化ホウ素表面が負性電子親和力を有することが報告されてから<sup>[61],[62],[63],[64],[65]</sup>、冷陰極電子源への応用が注目を集めている。この冷陰極電子源を用いて蛍光表示管ディスプレイの電子源とすることで、従来の熱電子源型の表示装置に比べ、動作電圧が低く電流密度が大きい発光輝度の高い低消費電力フラットパネルディスプレイの実現が期待できる。ディスプレイ以外にも高性能な電子源として小型大電力マイクロ波進行波発振管などの真空マイクロデバイスへの応用、さらに低消費電力照明用光源への応用も期待されている。実現のためには、低電圧駆動、高放出電流密度、高絶縁耐圧化、電子流の収束技術や低加速電圧で発光するカラー蛍光体材料、さらには大面積化技術の確立が求められる。特に低電圧下で電子放出効率を得るために電子放出のメカニズムを解明するとともに表面構造制御技術の確立も必要である。さらには素子特性の均一性と安定性も重要課題の一つである。

ダイヤモンドからの電子放出については、アンドープダイヤモンドだけでなく、ボロンドープ p 型ダイヤモンドからの電子放出が報告されており<sup>[66]</sup>、価電子帯からの電子放出が支持されている<sup>[67]</sup>。さらには窒素を高濃度にドープした n 型ダイヤモンド薄膜からは極めて低電界による電子放出が報告されている<sup>[68]</sup>。また、非ダイヤモンド成分である sp<sup>2</sup> 成分を多量に含むダイヤモンドにおいて電子放出の駆動電界が低減することが見出され、その理由として欠陥準位からの電子放出とグラファイト領域間のトンネル障壁幅の減少を考慮したモデルが提案されている<sup>[69]</sup>。しかし、これらの報告のほとんどが多結晶ダイヤモンドからの電子放出についてのものであるため、ダイヤモンドからの電子放出メカニズムを理解するには複雑である。そこで電子放出メカニズムを理解するには単結晶ダイヤモンドを用いることが必要となり、本実験ではリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を用いて電子放出メカニズム理解を目指した。一方、窒化ホウ素からの電子放出についての研究はダイヤモンドに比べまだまだ浅く、報告もごく少数である<sup>[70],[71],[72],[73],[74],[75]</sup>。そのため、更なる研究および詳細なメカニズム解明が期待されている。

最近、ダイヤモンドや窒化ホウ素以外にもカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーを用いた電子源やディスプレイの検討も進んでおり、実際にカーボンナノチューブを用いたフラットパネルディスプレイも試作されている<sup>[76]</sup>。しかしながら、信頼性など問題点も残されており更なる研究が必要とされる。

## 参考文献

---

- [1]吉川昌範、大竹尚登 共著: 図解 気相合成ダイヤモンド (1995) (Ohmsha).
- [2]木島正志: 表面 Vol. 39, No. 10, (2001) 15(409).
- [3]H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: Nature, 318 (1895) 163.
- [4]S. Iijima: Nature, 354 (1991) 56.
- [5]J. H. Edgar, Properties of Group III Nitrides, INSPEC, IEE, No.11(1994).
- [6]H. P. Bovenkerk: NEW DIAMOND 29 Vol. 9, No. 2, (1993) 36.
- [7]津田統、一木隆範、吉田豊信: までりあ 3 (1994) 1168.
- [8]石井: セラミックス 5 (1970) 467.
- [9]O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga: SCIENCE 238 (1987) 181.
- [10]谷口尚、寺地徳之、小泉聰、渡辺賢司、山岡信夫: NDF 第 14 回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 10.
- [11]D. J. Kester and R. Messier: J. Appl. Phys. 72 (1992) 504.
- [12]無機材質研究所研究報告書第 27 号「窒化ホウ素に関する研究」(1981).
- [13]M. Satoh and F. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L171.
- [14]K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohsone, K. Saitoh and A. Itoh: J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 2696.
- [15]M. Mieno and T. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L1175.
- [16]D. J. Kester, K. S. Ailey and R. F. Davis: Diamond Relat. Mater. 3 (1994) 332.
- [17]N. Tanabe, T. Hayashi and M. Iwaki: Diamond Relat. Mater. 1 (1992) 883.
- [18]D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, P. Rez, M. J. Mills and K.F. McCarty: J. Appl. Phys. 76 (1994) 295.
- [19]S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch and Kassing: Diamond Rerat. Mater. 4 (1995) 272.
- [20]S. P. Arya and A. D'Amico: Thin Solid Films, 157 (1988) 267.
- [21]A. Chayahara, H. Yokoyama, T. Imura and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1435.
- [22]A. Chayahara, H. Yokoyama, T. Imura and Y. Osaka: Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 561.
- [23]H. Yokoyama, M. Okamoto and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 344.
- [24]A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski and C. -P. Klages: Diamond Relat. Mat. 2 (1993) 201.
- [25]T. Ichiki and T. Yoshida: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 851.
- [26]T. Ichiki, T. Momose and T. Yoshida: J. Appl. Phys. 75 (1994) 1330.
- [27]T. Yoshida: Diamond Retat. Mater. 5 (1996) 501.
- [28]K. Bewilogua, J. Buth, H. Hubsch and M. Grischke: Diamond Retat. Mater. 2 (1993) 1206.
- [29]S. Kinder, C. A. Taylor II and R. Clarke: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1859.
- [30]S. Ulrich, J. Scherer, J. Schwan, I. Barzen, K. Jung and H. Ehrhardt: Diamond Relat. Mater. 1 (1992) 151.
- [31]O. Tsuda, Y. Yamada, T. Fujii and T. Yoshida: J. Vac. Sci. Technol. A13 (1995) 2483.
- [32]N. Tanabe, T. Hayashi and M. Iwaki: Diamond Relat. Mater. 1 (1992) 151.

- 
- [33]T. Wada and N. Yamashita: *J. Vac. Sci. Technol.* A10 (1992) 515.
  - [34]D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis and K. L. More: *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1213.
  - [35]L. B. Hackenberger, L. J. Pilione, R. Messier and G. P. Lamaze: *Vac. Sci. Technol.* A12 (1994) 15.
  - [36]D. J. Kester, K. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner and R. F. Davis: *J. Vac. Technol.* A12 (1994) 3074.
  - [37]T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. R. Boehme, H. A. Johnsen, M. J. Mills, D. K. Ottesen and J. C. Barbou: *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 3088.
  - [38]D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, M. J. Mills and K. F. McCarty: *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7884.
  - [39]H. Hofsass, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke and M. Kuhr: *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 46.
  - [40]D. R. McKenzie, W. D. McFall, S. Reisch, B. W. James, I. S. Falconer, R. W. Boswell, H. Pering, A. J. Perry and A. Durandet: *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 255.
  - [41]M. Okamoto, Y. Utsumi and Y. Osaka: *Plasma Sources Sci. Technol.* 2 (1993) 1.
  - [42]A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski and C.-P. Klages, *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 493.
  - [43]W. Dworschak, K. Jung and H. Ehrhardt: *Diamond Relat. Mater.* 3 (1994) 337.
  - [44]A. Bergmaier, G. Dollinger, T. Faestermann, C. M. Frey, W. Doworschak and H. Ehrhardt: *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 478.
  - [45]T. Ichiki, S. Amagai and T. Yoshida: *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 4381.
  - [46]M. Kuhr, S. Reinke and W. Kulish: *Surf. Coat. Technol.* 74/75 (1995) 806.
  - [47]S. H. Kim, I. H. Kim and K. S. Kim: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4023.
  - [48]S. Matsumoto and W. Zhang: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L442.
  - [49]D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis and R. E. Collins: *Diamond Relat. Mater.* 2 (1993) 970.
  - [50]P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, D. C. Dibble, W. M. Clift, J. A. Knapp and J. C. Barbour: *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1617.
  - [51]R. H. Wentorf, Jr. and H. p. Bovenkerk: *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1990.
  - [52]O. Mishima, K. Era, J. Tanaka and S. Yamaoka: *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 962.
  - [53]T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa and S. Yamaoka: *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 576.
  - [54]C. Ronning, A. D. Banks, B. L. McCarson, R. Schlessler, Z. Sitar, R. F. Davis, B. L. Ward and R. J. Nemanichi: *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5046.
  - [55]T. Sugino, K. Tanioka, S. Kawasaki and J. Shirafuji: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L463.
  - [56]C. Ronning, E. Dreher, H. Feldermann, M. Gross, M. Sebastian and H. Hofsäss: *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) 1129.
  - [57]J. Szmidt, A. Jakubowski, A. Michalski and A. Rusek: *Thin Solid Films*, 110 (1983) 7.
  - [58]A. R. Phani, S. Manorama and V. J. Rao: *Semicond. Sci. Technol.* 10 (1995) 1520.
  - [59]D. Litvinov, C. A. Taylor II and R. Clarke: *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 360.
  - [60]正畑伸明: *NEW DIAMOND* 59 Vol. 16, No. 4, (2000) 55.

- 
- [61]F. J. Himpel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten and D. E. Eastman: Phys. Rev. B20 (2) (1979) 624.
  - [62]B. B. Pate: Surf. Sci. 165 (1986) 83.
  - [63]J. van der Weide, Z. Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wensell, J. Bernholc and R. J. Nemanich: Phys. Rev. B50 (1994) 5803.
  - [64]K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N. Gamo, S. Tagawa, T. Sugino and T. Ando: Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 28.
  - [65]M. J. Powers, M. C. Benjamin, L. M. Porter, R. J. Nemanich, R. F. Davis, J. J. Cuomo, G. L. Doll and S. J. Harris, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3912.
  - [66]M. W. Geis, J. C. Twichell, N. N. Efremow, K. Krohn and T. M. Lyszczarz: Appl. Phys. Lett. 68 (16) 15 (1996) 2294.
  - [67]C. Nutzenadel, O. M. Kuttel, O. Gronong and L. Schlapbach: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2662.
  - [68]K. Okano, T. Yamada, H. Ishihara, S. Koizumi and J. Itoh: Appl. Phys. Lett. 70 (16) 21 (1997) 2201.
  - [69]A. Wisitsora-at, W. P. Kang, J. L. Davidson and D. V. Kerns: Appl. Phys. Lett. 71 (23) 8 (1997) 3394.
  - [70]R. W. Pryor: Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1802.
  - [71]H. H. Busta and R. W. Pryor: J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998) 1207.
  - [72]H. H. Busta and R. W. Pryor: J. Appl. Phys. 82 (1997) 5148.
  - [73]Y. Yokota, S. Tagawa and T. Sugino: J. Vac. Sci. Technol. B17 (1999) 642.
  - [74]T. Sugino, Y. Etou, S. Tagawa, M. N. Gamo and Toshihiro Ando: J. Vac. Sci. Technol. B18 (1999) 1089.
  - [75]C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino: J. Vac. Sci. Technol. B19 (2001) 1051.
  - [76]上村佐四郎、余谷純子、長廻武志: J. Vac. Sci. Jpn. (真空), 42 (1999) 722.

## 第3章 ダイヤモンド薄膜の作製と電子放出特性

### 3.1. 緒言

ワイドギャップ半導体として優れた特性を有するダイヤモンド薄膜のデバイス実現に向けて、様々な研究が行われている。p型ダイヤモンドの作製においてはホウ素をドープすることにより、低抵抗化が実現している。しかしながら、n型ダイヤモンドについては現時点では発展段階である。n型ダイヤモンドの実現に向けて、リンやリチウム、ナトリウムなど様々な元素のドーピングが試みられている<sup>[1]</sup>。最近では硫黄をドープすることでn型伝導を示すことが報告された<sup>[2]</sup>。とはいものの、n型ダイヤモンドの低抵抗化はまだまだ研究されるべき課題である。本研究においては、比較的浅いドナー準位を形成すると考えられているリンをドーパントに選び、マイクロ波プラズマ化学気相合成法を用いてリンドープダイヤモンド薄膜の作製とその電子放出特性の評価を行った。

### 3.2. ダイヤモンド薄膜の作製

図3-1に我々がダイヤモンド薄膜の作製に用いたマイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。排気系にはロータリーポンプで構成された真空排気装置を用いている。反応容器へは流量制御された原料ガスが供給される。マグネットロンにより発振されたマイクロ波(2.45GHz)は、アイソレータ、パワー・モニタ、スリースタブチューナを経由して、アプリケータに導かれる。各部の機能は下記の通りである。

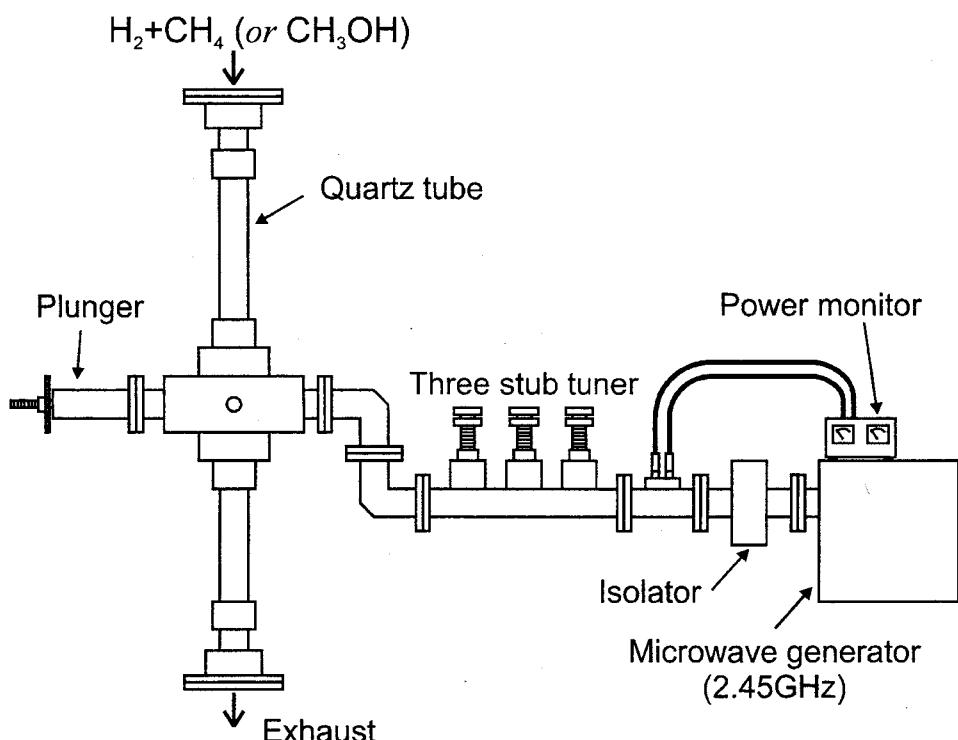


図3-1: マイクロ波プラズマCVD装置

- ◆ マイクロ波発信器:発振管にはマグネットロンを用いている。発振周波数は商用に許可されている2.45GHzで、最高出力は1.2kWである。
- ◆ アイソレータ:発振されたマイクロ波は、プラズマで全てのエネルギーを消費するわけではなく、回路インピーダンスの不整合によって一部が反射される。マグネットロンを保護するためにこの反射波を分離し、水を負荷として吸収する。
- ◆ パワーモニタ:反応容器方向への進行波と反射波の電力を計測する。プラズマに投入される正味のエネルギーは進行波パワーと反射波パワーの差である。
- ◆ スリースタブチューナ:反射波が最小になるように回路の整合(インピーダンスマッチング)をとる。通常、反射波が最小になるように調節する。
- ◆ アプリケータ:矩形導波管の長辺の中心位置に、短辺に水平に穴が開けられている。その部分を石英製の反応管が貫通している。
- ◆ 導波管:マイクロ波を伝えるための役目を果たす。いわば、導線のような働きをする。発振器からアプリケータまでは全て導波管でつながれている。
- ◆ 石英反応管:マイクロ波の吸収がないこと、内部が透視できること、高温に耐えられること、高純度な材料であること、気密性に優れていることなどの理由で石英製の反応管が選ばれている。しかしながら、最近では、石英に含まれる Si が不純物としてダイヤモンド薄膜中に混入することを防ぐために、ステンレス製の反応容器も用いられている<sup>[3]</sup>。
- ◆ プランジャー:アプリケータ中心でのマイクロ波電界を最大にするための反射端である。導波管に平行な方向での電界最大の位置が調節できる。

### 3.2.1.アンドープダイヤモンド薄膜の作製

アンドープダイヤモンド薄膜の作製において、基板にはn-Si(100)を使用し、炭素源にはメタンを用いた。メタンの流量の制御はUNIT INSTRUMENTS社のマスフローコントローラーUFC-1100を用いて最大流量50sccm、He用のものである。また、コントローラーはURS-20で、その流量表示は最大流量を100%とするパーセント表示である。従って、コンバージョンファクターを用いて較正しなければならない。一般に、較正の式は気体Aで較正されたマスフローコントローラーに気体Bを流す場合、気体Bの実流量を  $Q_x$ (sccm)、表示流量を  $Q_y$ (sccm)として  $C_A$ 、 $C_B$ をそれぞれ気体A、Bのコンバージョンファクターとすると次のようになる。

$$Q_x = Q_y \times \frac{C_A}{C_B} \quad (3-1)$$

つまり、 $x$ (sccm)のメタンを流したいときには、表示流量  $y$ (%)を

$$y = \frac{100}{50} \times x \times \frac{C_{He}}{C_{CH_4}} = 3.93 \times x \quad (3-2)$$

とすればよい。ただし、ヘリウムおよびメタンのコンバージョンファクターは、それぞれ  $C_{He}=1.420$ 、

$C_{CH_4}=0.722$  である。

表 3-1: 成長条件

H <sub>2</sub> 流量	100 sccm
CH <sub>4</sub> 流量	1.0 sccm
圧力	40 Torr
温度	840~850 °C
マイクロ波パワー	300 W
成長時間	4 hour

表 3-1 の成長条件で Si 基板上に成長したアンドープダイヤモンド薄膜の電界放射型走査電子顕微鏡(S-800 形日立計測エンジニアリング(株))による観察を行った。その結果を図 3-2 と図 3-3 に示す。走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)では、電子銃から発生した電子ビームを加速させ、数段階で収束された電子ビームが試料表面上を走査することにより生じた信号(二次電子や反射電子)を輝度変調することで CRT 上に像を得る<sup>[4],[5]</sup>。SEM 像からは、試料表面の形状だけでなく、試料を傾けて観察を行うことにより膜厚も測定することができる。

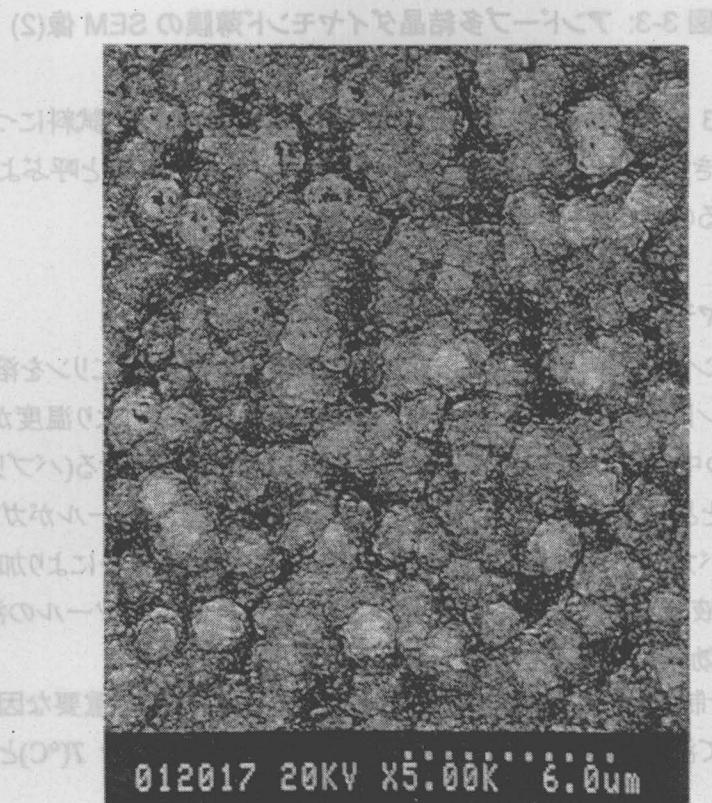


図 3-2: アンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜の SEM 像(1)



図 3-3: アンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜の SEM 像(2)

図 3-2 および図 3-3 に示されるように、表 3-1 の条件で成長を行った試料についてはダイヤモンドのファセットは確認できず、ポール状の粒子が観察された。ダイヤモンドと呼ぶよりはグラファイト成分が多量に含まれているのではないかと考えられる。

### 3.2.2. リンドープダイヤモンド薄膜の作製

リンドープダイヤモンド薄膜の作製には、n-Si(100)基板上に五酸化二リンを溶解させたメタノールを炭素源にダイヤモンド薄膜の作製を試みた。メタノールは恒温層により温度が一定に保持された集気ビン(バブラー)の中に入れられ、水素ガスをこの液体内を通過させる(バブリングする)ことにより、チャンバー内に水素とともにメタノールを導入している。気体状のメタノールがガスライン内で液化することを防ぐために、バブラーからチャンバーまでのガスラインはヒーターにより加熱している。五酸化二リンのメタノール溶液を使用する場合には、ガスラインヒーターはメタノールの液化を防ぐだけでなく、リンの堆積防止に効果を発揮している。

メタノールの流量を制御するに当たり、水素とメタノールの流量比が重要な因子となるが、その値は飽和蒸気圧によって決定される。メタノールの蒸気圧を  $p(\text{Pa})$ 、温度を  $T(\text{°C})$  とすると、次式の関係が成り立っている<sup>[6]</sup>。

$$\log p = 2.215 + A - \frac{B}{C + T} \quad (3-3)$$

ただし、 $A$ 、 $B$ 、 $C$  は気体の種類によって決まる定数である。例えばメタノールの場合、 $A=8.072$ 、 $B=1575$ 、 $C=238.9$  である。

メタノールの温度が一定であれば、この式(3-3)によって蒸気圧が決定される。いま、バブラーの圧力を 760[Torr]に固定すると、バブラー内における気体のうち  $p/760(\text{Torr})$  はメタノールである。いまバブラー内に導入する水素の流量を  $x(\text{sccm})$  とし、このとき流れ出すメタノールの流量を  $y(\text{sccm})$  とすると、 $1(\text{Torr})=133.3(\text{Pa})$  であることに注意して次式が成り立つ。

$$x:y = \left( 760 - \frac{p}{133.3} \right) : \frac{p}{133.3} \quad (3-4)$$

これより、メタノールの導入量は、

$$y = \frac{x \cdot p / 133.3}{760 - p / 133.3} \quad (3-5)$$

となる。

$n$  型ドーパントとしてのリンのドーピングは水素により希釈されたメタンとともに微量のホスフィン<sup>[7]</sup>やトリエチルリン<sup>[8]</sup>を導入することにより行われている。しかしながら、ホスフィンは猛毒で常温・空气中で自然発火する<sup>[9]</sup>。トリエチルリンは水や酸素に対して不安定であり空气中において発火する<sup>[10]</sup>。いずれのリン化合物も毒性が強く取り扱いには十分な配慮が必要である。我々はダイヤモンド薄膜に対するリンのドーピングはメタノールに五酸化二リン( $P_2O_5$ )を溶解させることにより試みた。この五酸化二リンは潮解性が強いために、メタノール溶液作製の際、手際よく行わなければならないという注意点はあるが、安全面の点から考えると比較的扱いやすい物質である。五酸化二リンはメタノールに混入すると次のように反応する<sup>[11],[12]</sup>。

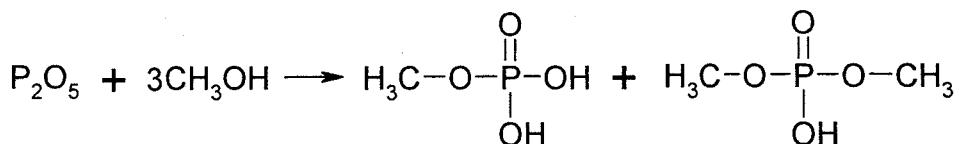


図 3-4: 五酸化二リンのメタノールへの溶解

ドーピングの濃度はメタノールへの五酸化二リンを溶解させる量、すなわち五酸化二リンからのリン(P)とメタノールからの炭素(C)のモル比(P/C 比)で決定される。メタノールの分子量は 32.05 であり、100mlあたり 79.1g である。また五酸化二リンの分子量は 141.95 である。いま、 $x(g)$  の五酸化二リンを  $y(ml)$  のメタノールに溶解したときの P/C 比は次式の通りである。

$$\frac{P}{C} = \frac{2 \times \frac{x}{141.94}}{\frac{79.1}{100} \times y} = \dots = \frac{2 \times 64.10 \times 100}{79.1 \times 141.94} \times \frac{x}{y}$$

$$= \frac{2 \times 64.10 \times 100}{79.1 \times 141.94} \times \frac{32.05}{100}$$

$$= 0.815 \quad (3-6)$$

実際には、五酸化ニリンのメタノール溶液の蒸気圧は変化していると考えられる。したがって、先に導出したメタノール導入量の式に補正を加える必要があるが、本実験においてはメタノールに五酸化ニリンを溶解させ、この P/C 比が  $1 \times 10^3$  ppm となるようにメタノールと五酸化ニリンの量を決定した。しかしながら、リアクタ内に供給される真の P/C 比については明らかになっていない。



図 3-5: リンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜の SEM 像(1)



図 3-6: リンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜の SEM 像(2)

五酸化二リンを溶解したメタノールを原料にして作製した試料の SEM 像を図 3-5、図 3-6 に示す。これからは、ダイヤモンド薄膜の(100)面や(111)面を示す四角形や三角形をなす面(ファセット)が確認されておりダイヤモンドができていると分かる。成長は表 3-2 の条件で行った。

表 3-2: 成長条件

H <sub>2</sub> 流量	100 sccm
CH <sub>3</sub> OH 流量	1.0 sccm
圧力	40 Torr
温度	840~850 °C
マイクロ波パワー	300 W
成長時間	4 hour

n-Si(100)基板上に作製された多結晶ダイヤモンド薄膜をラマン分光法により評価した。ラマン分光法を用いることにより、作製した試料がダイヤモンドであるかグラファイトであるかの確認ができる。測定にはレーザラマン分光装置(RAMANOR-U1000)を用いて、1200cm<sup>-1</sup> から 1700cm<sup>-1</sup> まで 2cm<sup>-1</sup> ステップで測定した。入射光には Ar<sup>+</sup>レーザ(主波長 4880Å)を用いた。炭素源にメタンを用いた場合の試料とメタノールを用いた場合の試料の室温におけるラマンスペクトルを図 3-7 示す。

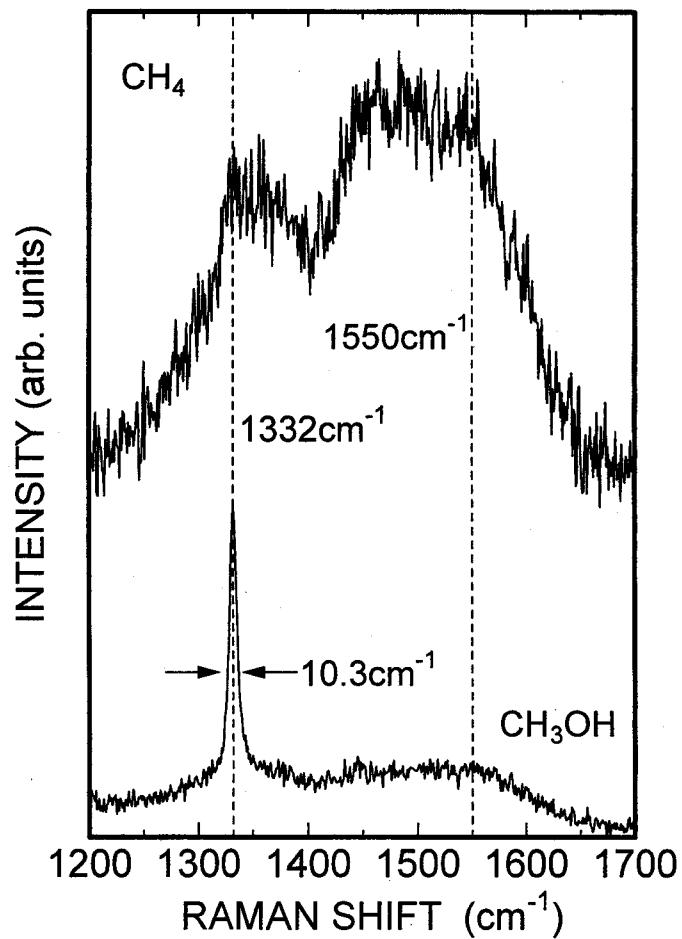


図 3-7: 多結晶ダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

図 3-7 から、炭素源にメタンを用いた薄膜においてカーボンの  $sp^2$  軌道に関連する  $1550\text{cm}^{-1}$  付近のスペクトルが観測された。つまり、グラファイト成分が多量に含まれていることが明らかになり、SEM 観察から予想された結果を得た。ただし、ダイヤモンドの存在を示すカーボン  $sp^3$  軌道に起因する  $1332\text{cm}^{-1}$  のピーク<sup>[13]</sup>も観測されている。

一方、メタノールを原料にして作製した試料のラマンスペクトルには  $1332\text{cm}^{-1}$  に半値幅が  $10.3\text{cm}^{-1}$  の鋭いピークが現れており、ダイヤモンドが堆積していることが明らかになった。これは、メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) に含まれる酸素によりグラファイト成分がエッティングされたためであると考えられる。しかしながら、 $1550\text{cm}^{-1}$  付近にもブロードなピークが観測されており少量ながらグラファイト成分も含まれていることが確認される。

傾けて観察した SEM 像からは膜厚を見積もることができ、その膜厚と成長時間から成長速度が評価された。多結晶ダイヤモンド薄膜の成長速度の基板温度依存を図 3-8 に示す。

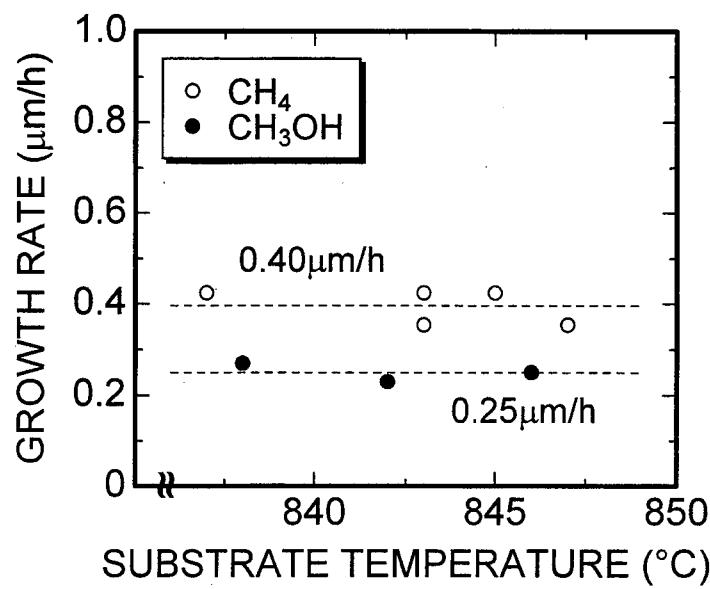


図 3-8: 多結晶ダイヤモンド薄膜の成長速度

この程度の温度範囲では多結晶ダイヤモンド薄膜の成長速度には大きな変化は見られなかった。ただし炭素源の違いによる成長速度については大きな違いが見られ、メタンを炭素源にした場合の  $0.40 \mu\text{m}/\text{h}$  に対して、メタノールを用いた場合の成長速度は  $0.25 \mu\text{m}/\text{h}$  と評価され、メタンに代わりメタノールを用いたことでダイヤモンドの成長速度が遅くなっていることが確認される。いずれの成長においても水素に対する炭素濃度は 1.0% に固定しているので、供給される炭素の量は同じである。それにもかかわらず、成長速度に差が現れているのはラマンスペクトルの結果から次のように考える。メタンから作製された多結晶膜にはダイヤモンド成分とグラファイト成分の両方が存在していることが確認される。一方、メタノールを用いた場合のラマンスペクトルには、ダイヤモンド成分を示す鋭いピークが観測されており、グラファイト成分はごく少量だけ含まれている。これはメタノールに含まれる酸素により、グラファイト成分が除去されたために成長速度に差が生じたと考えられる。

### 3.2.2. リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の作製

グラファイト成分の少ない高品質のリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を作製するために、多結晶ダイヤモンド薄膜作製の結果を踏まえて、高圧合成ダイヤモンド Ib 型(100)基板上にリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の作製を試み、SEM および原子間力顕微鏡(AFM)による観察を行った。基板に用いた Ib 型ダイヤモンドの SEM 像を図 3-9 に示す。

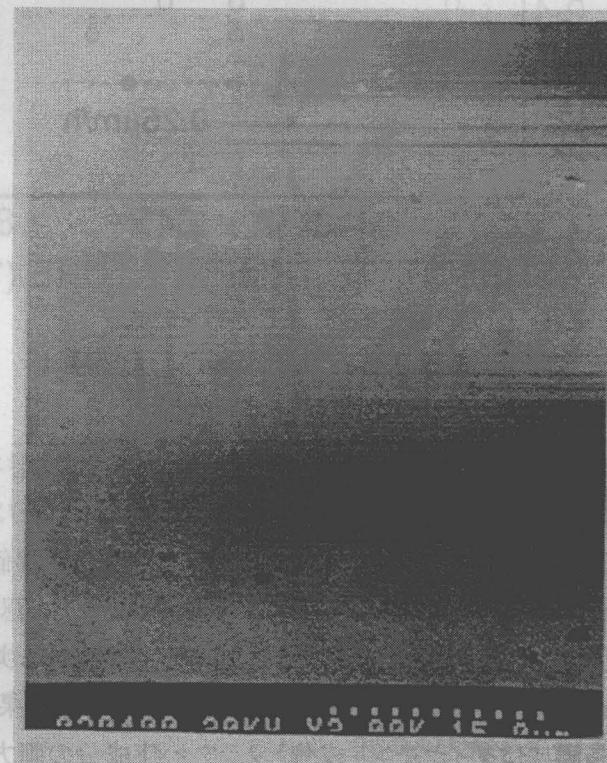


図 3-9: 高圧合成ダイヤモンド基板の SEM 像

基板には、最終研磨により付いたと考えられる傷が確認されるが、高抵抗基板であるため、チャージアップが起こりやすく SEM による観察は困難であった。一方、リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の SEM 像を図 3-10 に示す。

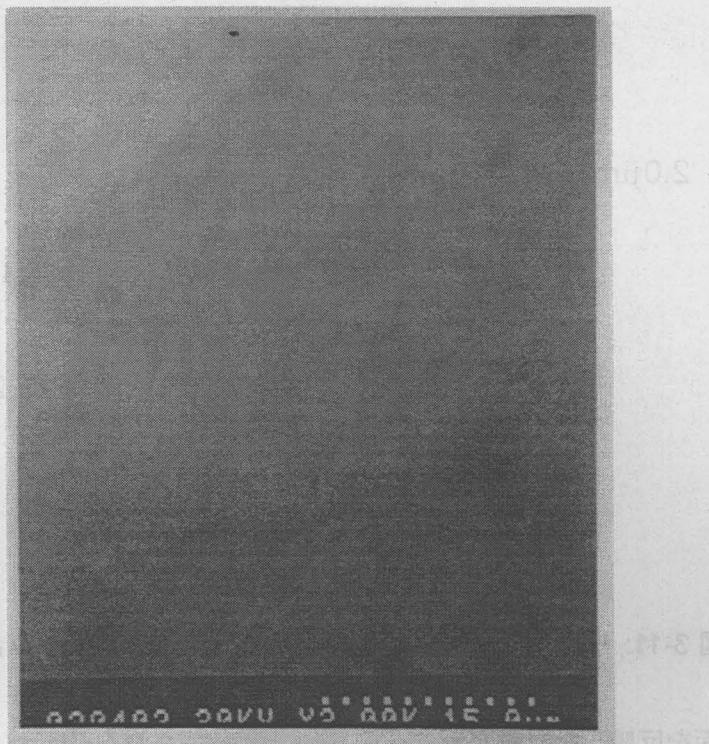


図 3-10: リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の SEM 像

図 3-10 に示す像には基板に見られたような研磨傷は確認されず、表面がほとんど平らである。しかしながら、この試料も高抵抗であると思われるためチャージアップがすぐに起こり観察は困難であった。そこで試料が高抵抗であるとしても、その影響を考える必要のない原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)による観察を行った。

AFM は、走査型プローブ顕微鏡の一種であり、探針と試料の間に作用する力を検知することで、表面形状を画像化する顕微鏡である。探針をつけたカンチレバーを試料に近づけたときに生じるファンデルワールス力や斥力によりカンチレバーがたわむ。カンチレバーの先端部にレーザ光を照射し、その反射光の変化を検知することにより三次元の表面像を得ることができる<sup>[14]</sup>。

NanoScope® III Contact AFM(デジタルインスツルメンツ社)により、リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の観察を行った。表 3-2 に示す成長条件で作製したリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の AFM 像を図 3-11 に示す。

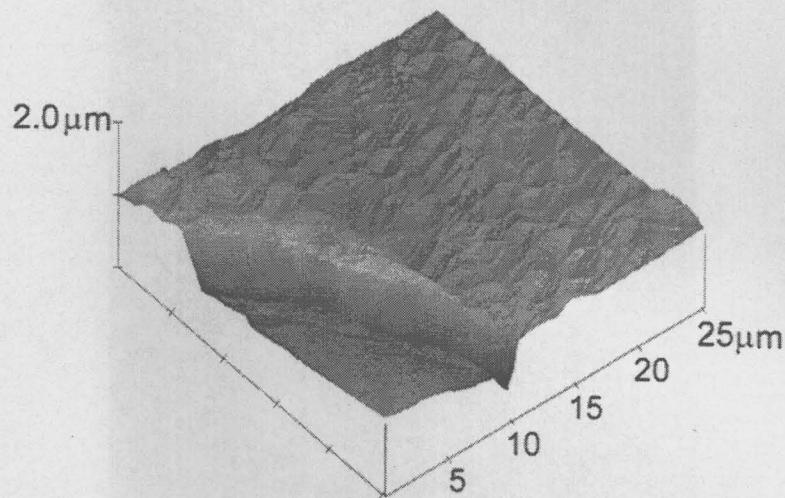


図 3-11: リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の AFM 像(1)

基板の(100)面を反映した成長が起こっていることが確認されるがピラミッド状の成長丘が多数存在し、表面のラフネスは大きい膜であることが観察される。これではデバイスとして用いるには適さない。段差は成長後にフッ酸で  $\text{SiO}_2$  膜を除去した部分である。この段差よりリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の膜厚が評価でき、約  $0.5\mu\text{m}$  である。ラフネスの少ないリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を作製するため、炭素源となるメタノールを導入する前に基板洗浄のために水素ガスのみをリアクタ内に導入し、表面の水素プラズマ処理を 20 分間行った。その後、続けて表 3-2 に示す条件で五酸化ニリンを溶解したメタノールを水素とともに供給することで結晶成長を試みた。図 3-12 はその AFM 像である。

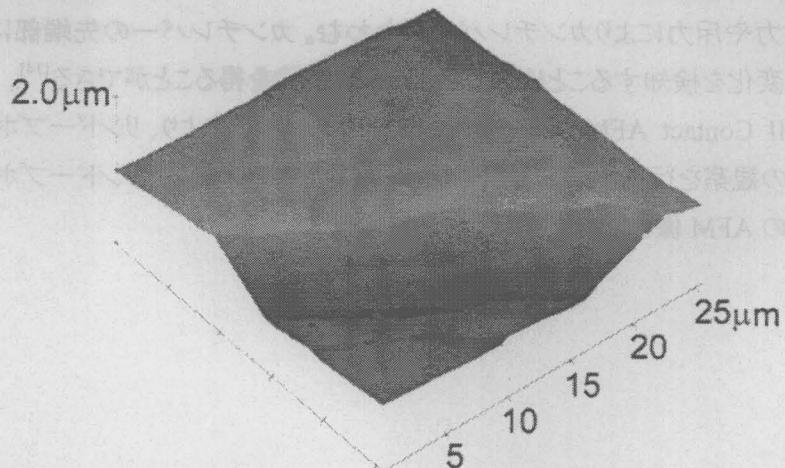


図 3-12: リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の AFM 像(2)

先の水素プラズマ処理なしで成長を試みた場合に比べ、平坦な膜が得られている。これは高圧合成ダイヤモンド基板表面のクリーニングや、基板表面の平坦化により、テラス上での核発生が抑制されたためであると考えられる。水素プラズマ処理を施した場合と同様に約  $0.5\mu\text{m}$  の膜厚が得られている。以上より、[100]方向への成長は  $0.13\mu\text{m}/\text{h}$  と評価され、多結晶薄膜の場合に比べてゆっくりとした成長であることが分かった。

今後の検討事項として表面の凸凹がさらに少ないホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜が期待できる作製方法について、いくつか挙げる。

- ◆ メタノール濃度を下げて、ゆっくりと成長させる。
- ◆ 基板の前処理において、高圧合成基板の研磨傷に残った金属を酸でエッティングする。

図 3-13 に同様の条件で Ib 型高圧合成ダイヤモンド基板上にホモエピタキシャル成長させたリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のラマンスペクトルを示す。

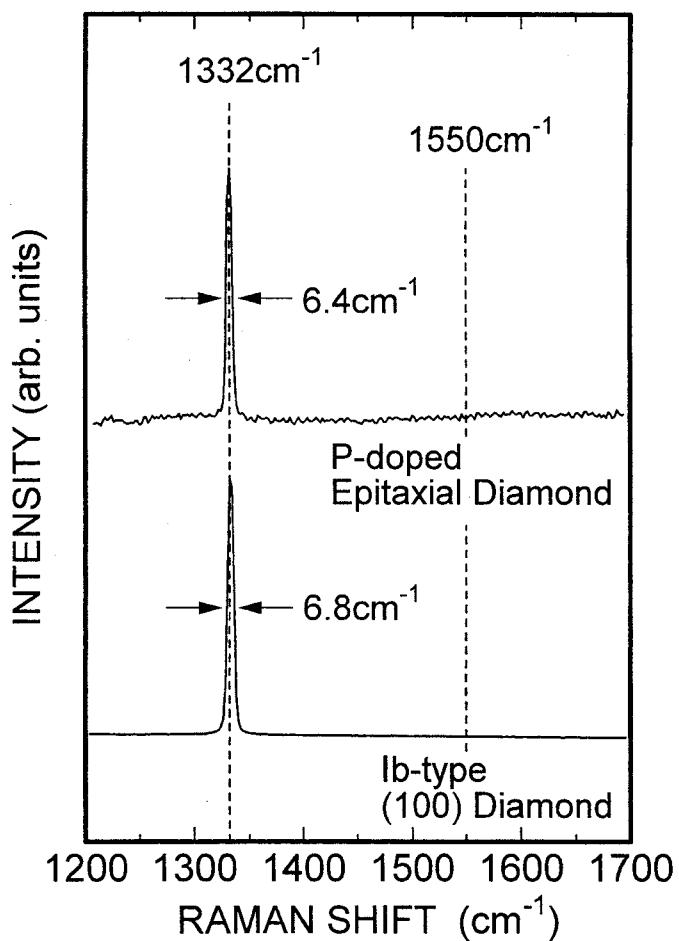


図 3-13: リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

比較のために、基板として用いた高圧合成ダイヤモンド基板のラマンスペクトルも同時に示している。高圧合成ダイヤモンド基板の  $1332\text{cm}^{-1}$  ピークに対する半値幅は  $6.8\text{cm}^{-1}$  と評価された。一方、作製したリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のラマンスペクトルからも半値幅  $6.4\text{cm}^{-1}$  の鋭い  $1332\text{cm}^{-1}$  のピークのみが観測された。カーボンの  $\text{sp}^2$  軌道に起因する  $1550\text{cm}^{-1}$  付近のピークは全く観測されていないことから、高品質のダイヤモンド薄膜が形成されていることが明らかになった。ここで、ホモエピタキシャルダイヤモンドのラマン測定において高圧合成基板のラマンスペクトルを測定している可能性もあるが、顕微ラマンを用いてダイヤモンド表面に焦点を合わせたのち測定を行ったので、ホモエピタキシャル層の評価を行っていると考えることができる。

### 3.3. リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電子放出特性

ダイヤモンド薄膜は水素終端された表面の NEA 特性を利用することで、冷陰極への応用が期待されている。最近では窒素ドープされた多結晶ダイヤモンド薄膜からの電子放出特性において、電池での駆動可能という非常に低い閾値電界での電子放出も報告されており<sup>[15]</sup>、ダイヤモンド冷陰極の実現に向けて様々な研究が行われているが、電子放出機構が明らかにされていない。

今回の測定に用いたリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド試料を表 3-3 にまとめた。伝導型はホール測定により確認されたものを示した。

表 3-3: 測定試料

試料	CVD	炭素源	リン源	伝導型
#1	マイクロ波	$\text{CH}_4$	$\text{PH}_3$	n 型
#2	マイクロ波	$\text{CH}_4$	$\text{PH}_3$	n 型
#3	マイクロ波	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	?

#### 3.3.1. 電流電圧特性

マイクロ波プラズマ CVD 法によりダイヤモンド薄膜を作製する場合、多量の水素ガスを用いているため、成長直後のダイヤモンド表面の炭素ダングリングボンドはほとんどが水素原子により終端されている。この水素終端面が p 型伝導層を示すことが知られている<sup>[16],[17]</sup>。特に n 型ダイヤモンド特性を評価する場合、この p 型伝導層すなわち表面の水素原子を除去する必要がある。様々な方法<sup>[18],[19]</sup>で水素原子の除去が行われているが、我々はダイヤモンド表面の酸素プラズマ処理により、水素原子を除去した。窒素雰囲気中でアニール処理することでも、同様の効果が現れることが報告されている<sup>[20]</sup>。

リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド表面の水素を除去した後、Ti 電極を形成した。Ti は蒸着直後ではショットキー接合が形成されるという報告<sup>[21]</sup>があるが、この試料を高温でアニール処理することにより接合部分でカーバイドが形成され良好なオーミック特性が得られている。我々もオーミック特性を得るためにアニール処理を行った後、電流電圧特性の測定を試みた。

測定は電流電圧源(KEYTHLEY model 237)をパソコンによりプログラム制御し、0~ $\pm 10\text{V}$  まで電圧を変化させた。試料ホルダーにはヒータと熱電対が接続されており、室温以下の電流電圧特性の測定においては液体窒素で試料ホルダーを冷却した。この際、冷却により発生する水滴が試料の電

流電圧特性に与える影響を回避するためにロータリーポンプで真空引きを行いながら測定を試みた。一方、高温での測定においては、スライダックによりヒータに流れる電流を変化させて基板温度を制御した。測定の際には、必ずチャンバーと測定装置を接地することがノイズ除去に効果的である。室温における電流電圧特性の結果を図 3-14 に示す。

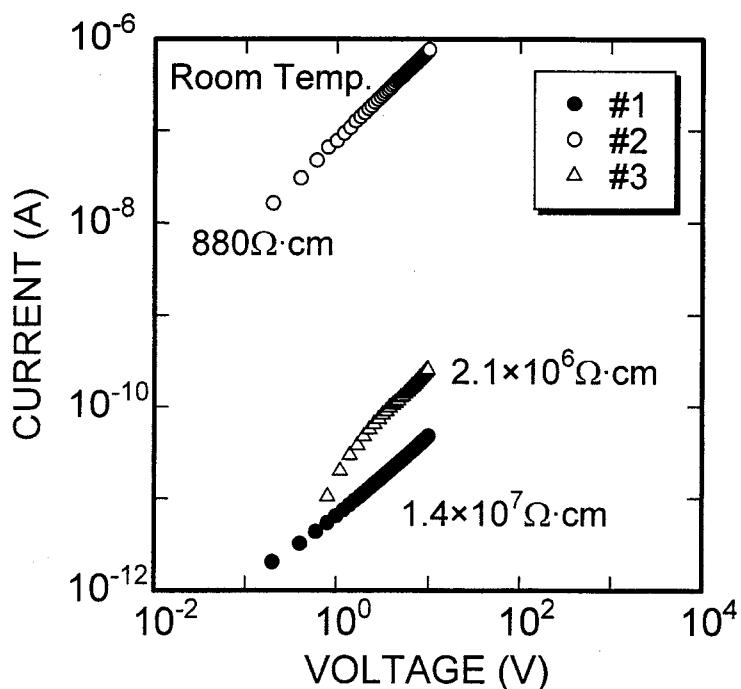


図 3-14: 電流電圧特性(log-log プロット)

図 3-14 の両対数グラフにおいて傾きが 1 となる部分から、試料#1 と試料#2 については Ti 電極とリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜はオーミック接合であることが分かる。試料#3 についても、ほぼオーミック接合であると考えられる。このグラフを線形グラフにプロットし直すことで、直線の傾きからリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の抵抗値  $R(\Omega)$  が求まる。膜厚  $d(\mu\text{m})$  と電極の大きさを用いて試料の抵抗率  $\rho(\Omega\cdot\text{cm})$  が計算できる。試料の形状は次の通りである。

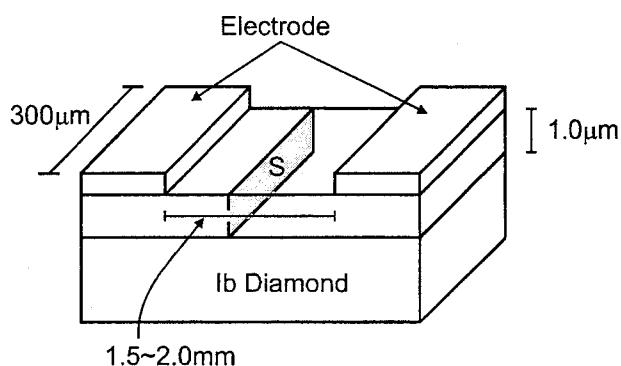


図 3-15: 試料の形状

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho \frac{l}{ad} \quad \leftrightarrow \quad \rho = \frac{adR}{l} \quad (3-7)$$

式(3-7)を用いて、室温において評価された各試料の抵抗率を表 3-4 にまとめた。

表 3-4: 抵抗率

試料	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
#1	$1.4 \times 10^7$
#2	880
#3	$2.1 \times 10^6$

以下、#1、#3 を高抵抗試料、#2 を低抵抗試料として議論を進める。それぞれのリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜について温度を変化させ電流電圧特性の測定を行った。試料#1、試料#2 および試料#3 の結果を図 3-16、図 3-17、図 3-18 に示す。

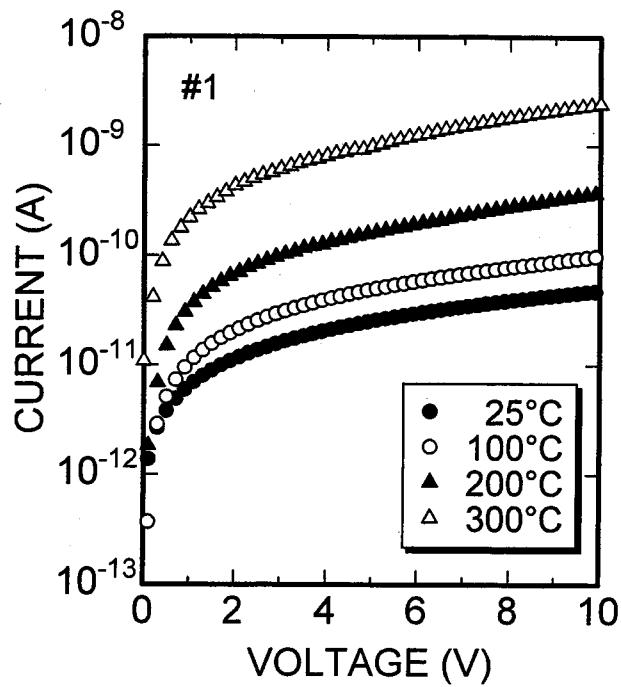


図 3-16: 電流電圧特性(試料#1)

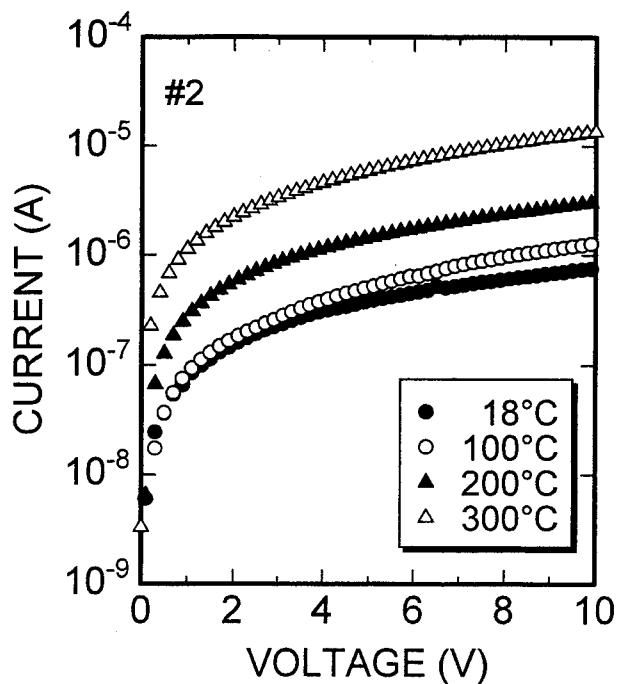


図 3-17: 電流電圧特性(試料#2)

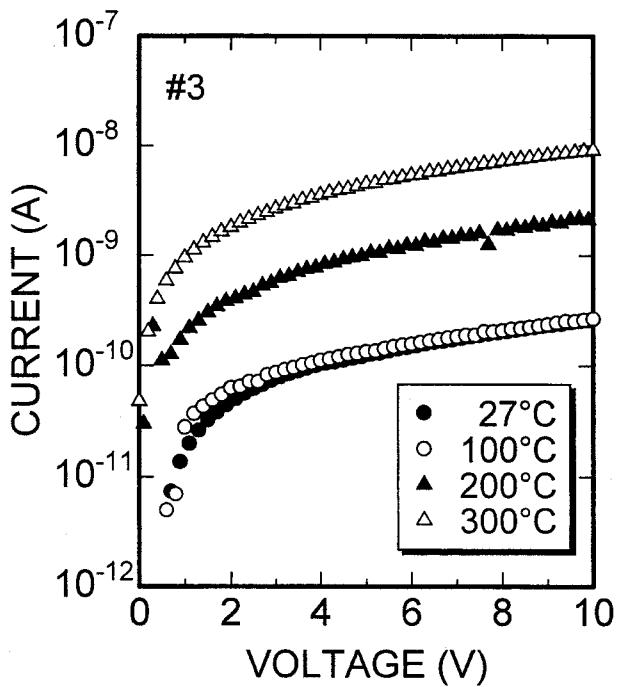


図 3-18: 電流電圧特性(試料#3)

いずれの試料も温度の上昇と共に電流が上昇する。これはダイヤモンド薄膜中にドナーとして存在するリンがイオン化することにより、電気伝導に関与する電子が増加したためであると考える。抵抗率 $\rho(\Omega\cdot\text{cm})$ と導電率 $\sigma(\text{S}/\text{cm})$ の間には $\rho=1/\sigma$ なる関係があることから、各温度における導電率が求まる。

キャリアの活性化エネルギーを  $E_a$ (eV)とすると、導電率 $\sigma$ は次式で表される。

$$\sigma = ne\mu = e\mu N_0 \exp(-E_a / k_B T) \quad (3-8)$$

ここで、 $n(\text{cm}^{-3})$ はキャリア濃度、 $e(\text{C})$ は素電荷、 $N_0(\text{cm}^{-3})$ はドナー不純物濃度、 $k_B(\text{J/K})$ はボルツマン定数、 $T(\text{K})$ は絶対温度である。また、 $\mu(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ はキャリアの移動度である。このキャリア移動度が温度に対して変化がない場合、横軸に  $1/T$  をとり、縦軸を  $\log \sigma$  としてグラフにプロットすることにより得られた直線の傾きからキャリアの活性化エネルギーを得ることができる。リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜に対するホール測定において移動度 $\mu$ が温度に対して大きく変化していないことから<sup>[22]</sup>、本実験においては、導電率のアレニウスプロットから得られた傾きがリン原子に関連するキャリアの活性化エネルギーと考えることにする。

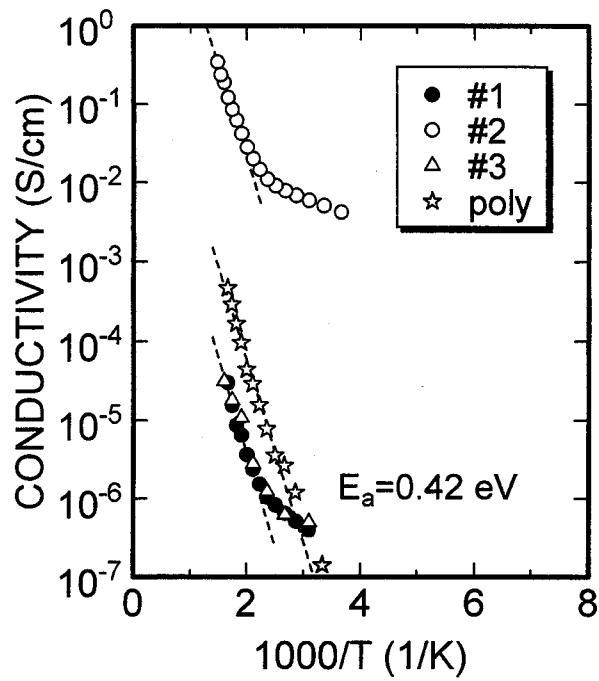


図 3-19: アレニウスプロット

アレニウスプロットの直線領域から、全ての試料においてリンをドーピングしたことに起因する活性化エネルギーは 0.42eV であると評価された。また、我々は以前に、ホットフィラメント CVD 法により n-Si(100)基板上に作製したリンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜の活性化エネルギーも測定しており、0.42eV を得ている<sup>[23]</sup>。しかしながら、理論値として知られているリンのドナー準位 0.2eV<sup>[24]</sup>よりも相当大きな値となっている。一方、室温以下の低温領域においては導電率の温度変化は小さくなる傾向を示した。低抵抗試料#2 の低温部分における電気伝導は、 $\ln \sigma - T^{-1/4}$  でプロットすると直線的な変化を示し、広範囲ホッピング伝導<sup>[25]</sup>を示唆する結果を得た。

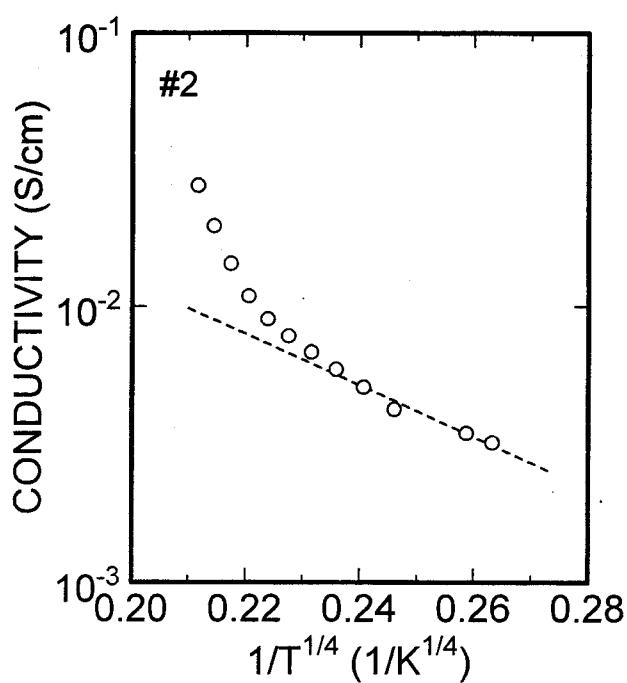


図 3-20: 導電率の温度依存性(ホッピング伝導)

### 3.3.2. 電子放出特性

我々はこれまでに n-Si(100)基板上に成長したリンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜のフィールドエミッショング特性について評価を行ってきた。図 3-21 に電子放出特性の評価に用いた測定系の概略図を示す。

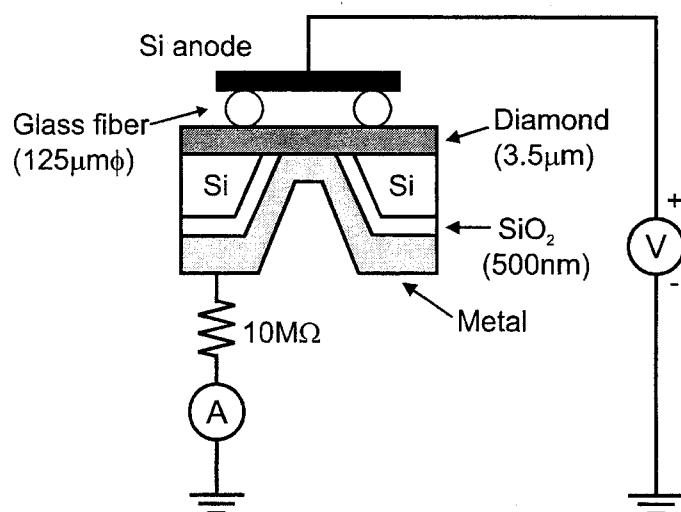


図 3-21: 測定系(多結晶薄膜用)

アノードには、多結晶ダイヤモンド成長に使用している基板と同じ n-Si(100)をダイヤモンドカッターで約 3mm×3mm の大きさに切り出し使用している。ダイヤモンドと陽極の間には絶縁スペーサーとして直径 125μm のグラスファイバーを用いた。この場合、低抵抗基板を用いているため電子の注入は Si 基板側から行うことができ、真空中のマクロ電界が一様であると考えられ、印加された電圧を真空中のギャップ( $d=125\mu\text{m}$ )で割った値に等しいと考えられる。そのため、実験結果を検討するには好都合な系である。

一方、ホモエピタキシャルダイヤモンドからの電子放出特性を評価する場合、成長に用いる基板は、高温高圧で合成された高抵抗基板( $\rho=10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ <sup>[26]</sup>)を用いるために、電子注入に必要な電極は基板裏側に形成することはできない。そのため、電極はホモエピタキシャルダイヤモンド表面に形成することになる。さらに、1.5mm×2.0mm と非常に小さい基板を用いているために、大面積のホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を得ることができず、3mm×3mm の Si アノードも変更することが必要となってくる。そこで、図 3-22 に示す測定系を新しく製作した。

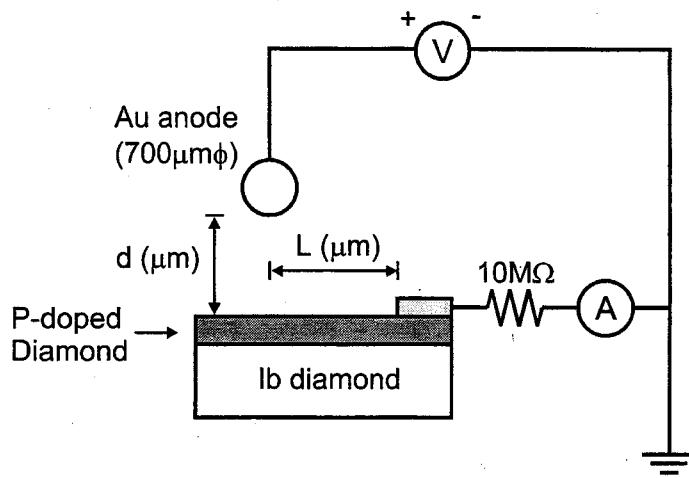


図 3-22: 測定系(エピタキシャルダイヤモンド用)

新しい測定系において用いるアノードは 500μmφ の Au ワイヤーの先端を加熱処理することで直径 700μm の球状に加工したものを使用した。この Au アノードは絶縁管を通して試料ホルダーに固定されており、マイクロメーターにより鉛直方向および水平方向に数μm の誤差で移動可能となっている。試料の固定については、これまでスペーサーとして用いてきた 125μmφ のグラスファイバーをダイヤモンド表面上に置き、水平方向から実体顕微鏡で覗きながら Au アノードを上下させ目的の位置に固定した。一度、固定した後は一目盛り 5μm の目盛りを頼りに Au アノードの位置を変化させることができる。この試料ホルダーを  $3\sim7\times10^{-7}\text{Torr}$  の圧力下の真空チャンバー内に固定し、アノードと試料の間に直流高電圧源(SPELLMAN "HIGH VOLTAGE DC SUPPLY")で電圧を印加して測定を行った。印加電圧が 1000V 以下で電子放出が観測された場合は、測定誤差の小さい電流電圧源(KEYTHLEY model 237)を用いて自動測定を行った。また、真空中で Au アノードと試料がショートした場合の大電流から測定装置(電流計:ADVANTEST "R8340 ULTRA HIGH RESISTANCE METER")を保護するために、10MΩの制限抵抗を回路に対して直列に接続している。測定データがコンピュータに取り込まれるようにプログラムを作っており、ある印加電圧に対して繰り返し電流値を

観測(20回)し、それらを平均した値を放出電流としてデータとした。一度測定を終えた後に、何回か電圧を印加してエイジングを行った。これは測定を重ねる度に、駆動電圧が低くなる傾向が見られたためである。試料により多少の差はあるが2~3回のエイジングにより駆動電圧が減少する傾向が見られなくなった。これから後に示す電子放出特性の測定結果は、このエイジングを行った後のデータを用いている。測定の前後で表面の変化は全くない。

電子放出特性を測定する際、ダイヤモンド表面のNEA特性を効果的に利用するために、表面は表3-5に示される条件で水素プラズマ処理を施した後、電子放出特性の測定を試みた。プラズマ処理はリモートプラズマによって行った。

表3-5: 水素プラズマ処理条件

H <sub>2</sub> 流量	15 sccm
圧力	0.5 Torr
温度	95 °C
RF パワー	50 W
処理時間	60 min

電極形成の際に、高抵抗試料#1の表面にはカソード金属としてTi電極だけでなく、Au電極も形成した。カソード金属が電子放出に与える影響を調べた。測定結果を図3-23に示す。

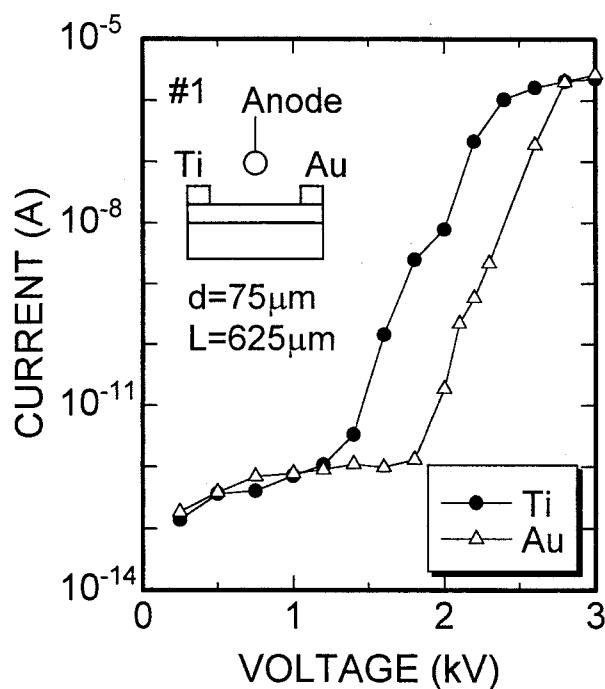


図3-23: 電子放出特性

一つの試料の同一試料表面にTiとAuがカソード電極として形成されているので、アノードとして用いるAuボールを両電極から等距離の位置に固定することで、違いは金属／ダイヤモンド接合界

面の状態だけである。図 3-23 の挿入図に示すように、電子放出測定において Au アノードとダイヤモンド表面までの距離( $d$ )は  $75\mu\text{m}$  であり、カソード金属から Au アノード直下までの長さ( $L$ )はいずれの電極からも等距離の  $625\mu\text{m}$  に固定した。試料を固定した後、試料の表面状態を変化させることなく、カソード金属を変えて測定できるようにしているので、ダイヤモンドとカソード金属界面の違いのみを評価することができる。カソード電極に Ti を用いた場合は、Au をカソード金属に用いた場合に対して電子放出の駆動電圧が数百 V ほど低減している。 $n$  型ダイヤモンドとカソード金属の接合がショットキー接合であると仮定する。TiC、Ti および Au の仕事関数の大きさはそれぞれ  $3.8\text{eV}^{[27]}$ 、 $4.3\text{eV}$ 、 $5.1\text{eV}^{[28]}$  であることから、カソード金属／ダイヤモンド界面の障壁高さの変化と電子放出特性の駆動電圧の変化が対応した結果が得られた。以前に、 $n$ -Si 基板上に成長したリンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜について、電子放出特性のカソード金属依存性が示されており、電子放出特性には金属とダイヤモンド界面における電子注入が大きく影響していることが報告されている<sup>[29]</sup>。しかしながら、多結晶薄膜では Si 基板とダイヤモンド界面に生成されるシリコンカーバイドや多結晶薄膜特有の結晶粒界といった電子放出特性に影響を与えるであろう要因が多々考えられる。これに対してホモエピタキシャルダイヤモンドを試料として用い評価することで、多結晶ダイヤモンド薄膜に見られた問題点が解消することができる。リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜についても、カソード金属を変えることで電子放出特性に変化が現れ、金属／ダイヤモンド界面における内部電子放出特性がダイヤモンドの電子放出特性を支配していることが明確になった。

高抵抗試料#1、低抵抗試料#2の電子放出特性の測定結果を図 3-24 に示す。いずれの試料に対しても、ダイヤモンド表面と Au アノードとの間隔( $d$ )は  $75\mu\text{m}$  に固定し、カソード金属と Au ボールの直下までの距離( $L$ )は  $625\mu\text{m}$  と同じにした。これはカソード金属には Ti を用いた結果である。

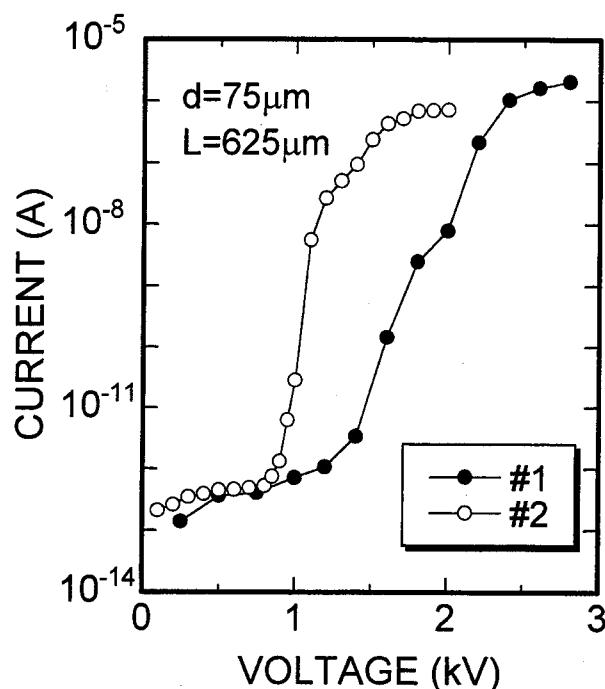


図 3-24: 電子放出特性

電流計の測定限界が  $1 \times 10^{-12} \text{ A}$  であることから、放出電流が  $1 \times 10^{-11} \text{ A}$  となる電圧値を閾値電圧と呼ぶこととする。図 3-24 より、試料#1 の閾値電圧は 1390V であり、試料#2 については 980V と評価された。この結果は試料の抵抗率の違いによるものと考えられる。電子放出特性の向上には抵抗率の低い試料の作製が望まれる。

試料の抵抗率の違いにより、電子放出特性に変化が見られたが、従来のように基板裏面から電子を注入する系とは異なり、電子注入に必要なカソード金属をホモエピタキシャルダイヤモンド表面に形成している。このために、印加電界の空間分布に偏りが生じると考えられる。この不都合を回避するため、ダイヤモンド表面と Au アノードの直線距離を変化させて、高抵抗試料#1、低抵抗試料#2 それぞれについて同様の測定を試みた。それぞれの結果を図 3-25、図 3-26 に示す。

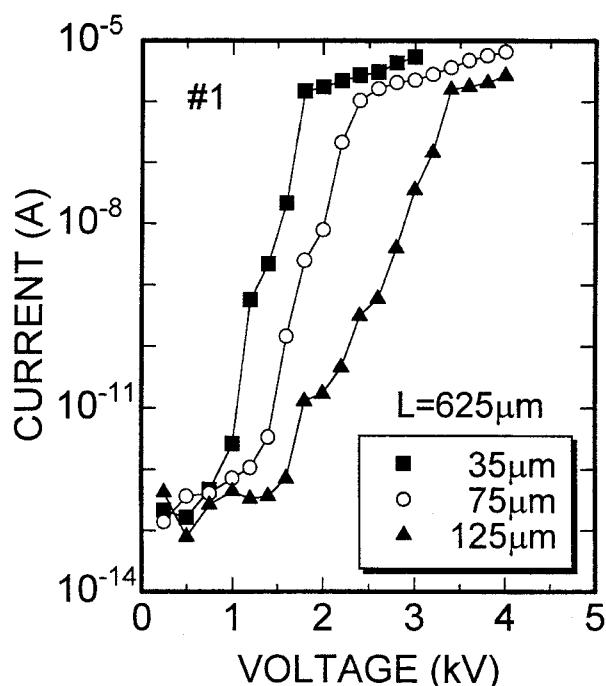


図 3-25: 電子放出特性

カソード金属と Au ボールの直下までの距離は  $625 \mu\text{m}$  と両試料に対して同じである。両試料ともに、ダイヤモンド表面と Au アノードとの間隔が小さくなるとともに閾値電圧は低下している。

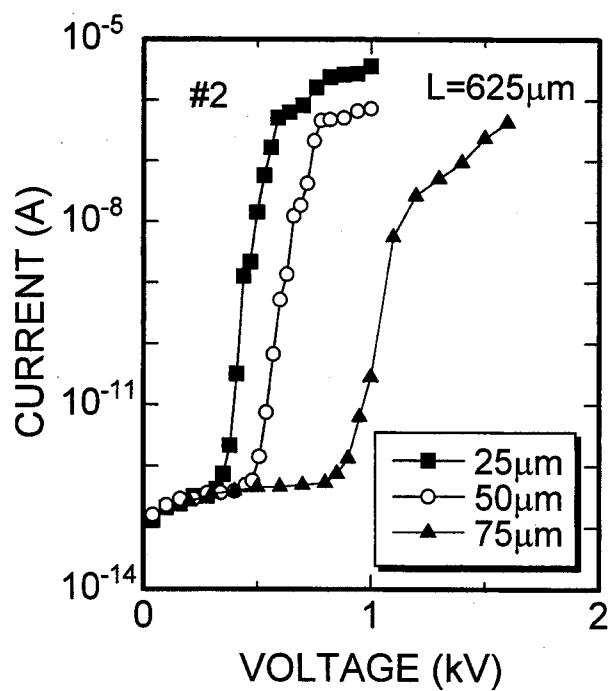


図 3-26: 電子放出特性

この測定結果をもとにエミッション電流が  $1 \times 10^{-9} \text{ A}$  となるときの印加電圧をグラフから読み取り、横軸にダイヤモンド表面と Au アノードとの間隔をとり、縦軸にそのときの印加電圧をプロットした。その結果を図 3-27 に示す。

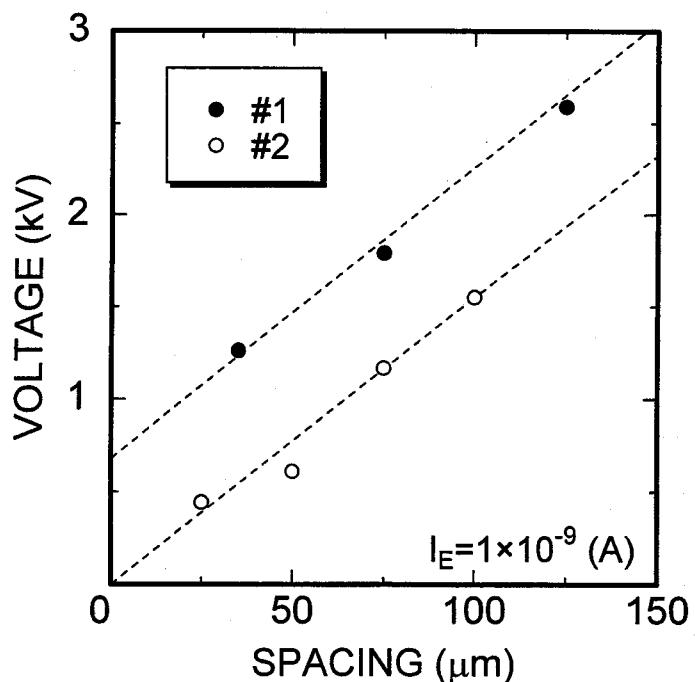


図 3-27: 真空ギャップー駆動電圧

ダイヤモンド表面-Au アノード距離と印加電圧の間には直線関係が得られた。直線の傾きは電界と同じ次元をもっており、真空中に印加される平均的な電界と考えられ、これから先はこの電界を平均電界と呼ぶことにする。また、直線の切片については、ダイヤモンド表面-Au アノード距離をゼロにしたときにダイヤモンドに印加される電圧であると考えられる。

図 3-27 から、試料#2においては直線の切片はほとんどゼロであり、カソード電極である Ti からリンクドープ赤モエピタキシャルダイヤモンド薄膜に注入された電子は、ダイヤモンド内部を移動し、Au アノード直下から真空中に飛び出すことで、電子放出が起こっていると考えられる。一方、試料#1 においては直線の切片から得られる電圧は有限の値となっている。これは、高抵抗試料である#1 のダイヤモンド内部における電圧降下が大きな原因となっていると考えられる。また、放出電流が 100pA、10pA の場合についても同様の傾向が得られた。

図 3-25 における印加電圧をダイヤモンド表面と Au アノード距離( $75\mu\text{m}$ )で割り、横軸を電界に書き直した。試料#1(実線)、試料#2(破線)のグラフを図 3-28 に示し、その上に放出電流と平均電界の関係をプロットした。

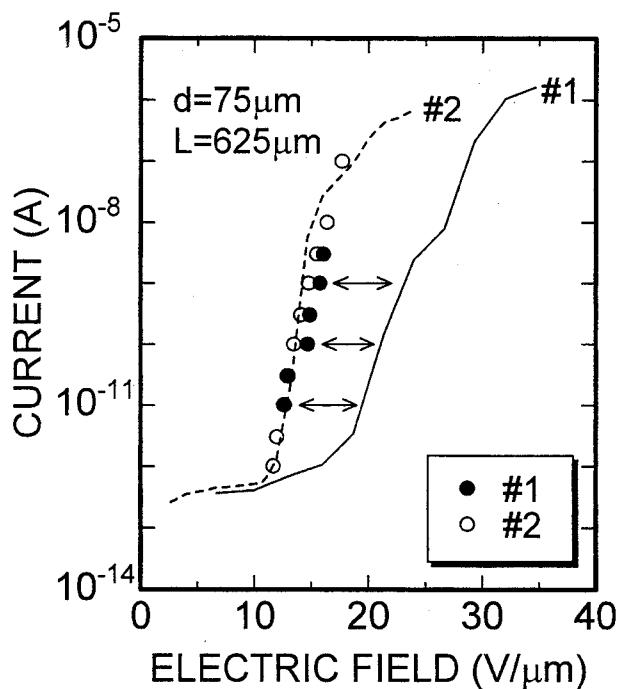


図 3-28: 電子放出特性

ダイヤモンド-Au アノード間隔を変化させることにより得られた平均電界は両試料ともほぼ同じ値である。また、その値は低抵抗試料#2 の電子放出特性に近い値を示している。一方、高抵抗試料#1 においては実際の電圧値から単純に求めた電界との間には差が認められる。

この原因を突き止めるために試料#1 に対して、Au アノードとダイヤモンド表面の距離は一定値に固定し、Au アノードを水平方向に移動させて電子放出特性の測定を行った。測定結果を図 3-29 に示す。

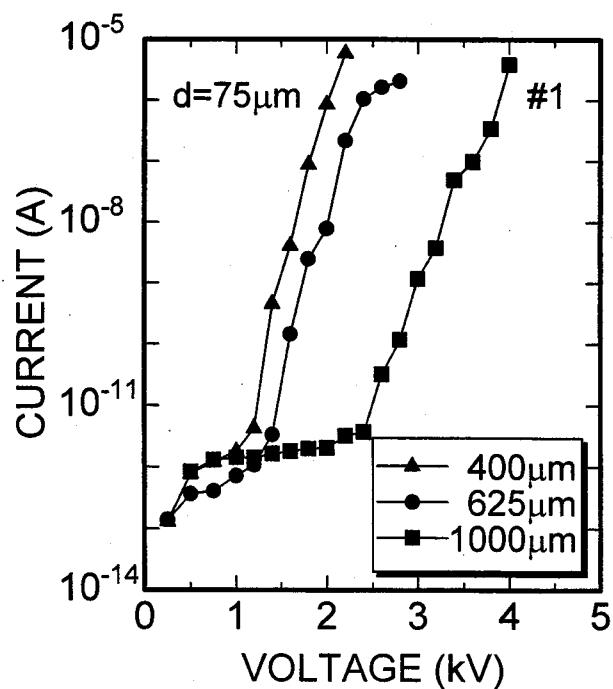


図 3-29: 電子放出特性

ダイヤモンド表面-Au アノード距離は  $75\mu\text{m}$  に固定し、カソード金属と Au ボールの直下までの距離は  $400\mu\text{m}$ 、 $625\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$  についての結果である。水平方向の距離( $L$ )の増加とともに、エミッション電流が観測される電圧値も増加している。この変化は高抵抗リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜内部での電圧降下によるものである。前回の実験と同様にそれぞれのカソード金属と Au ボールの直下までの距離に対して、ダイヤモンド表面-Au アノード距離を変化させて測定を試みた。 $L=400\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$  のときの結果を図 3-30 および図 3-31 に示す。先ほどと同様に、ダイヤモンド表面-Au アノード距離が狭くなるとともに電子放出の駆動電圧が低下している。

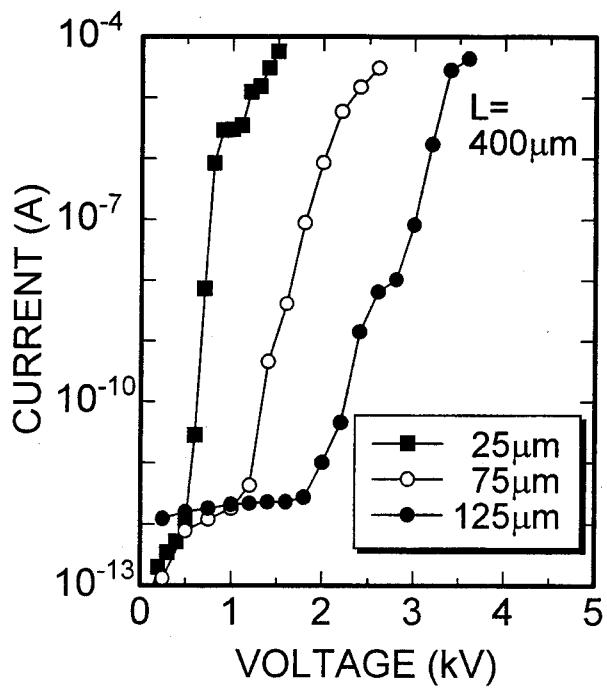


図 3-30: 電子放出特性

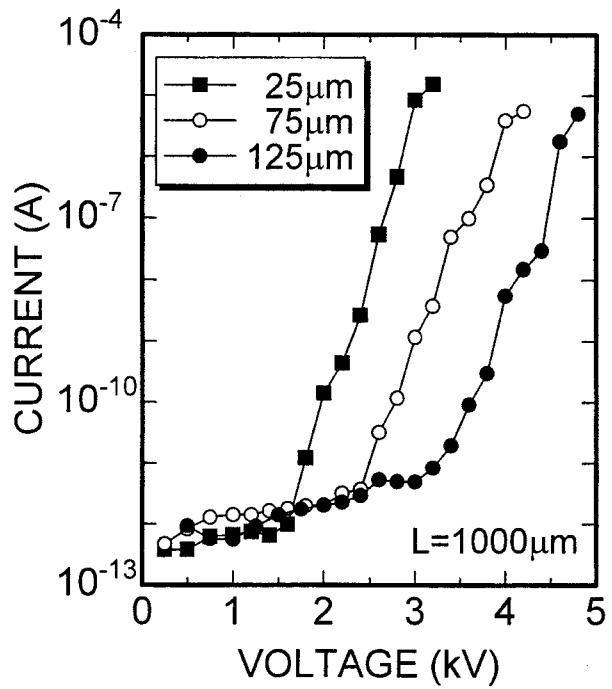


図 3-31: 電子放出特性

図 3-30、図 3-31 をもとに、 $1 \times 10^{-9}\text{A}$  の放出電流が得られるときの電圧値を読み取り、横軸がダイヤモンド表面-Au アノード距離、縦軸が駆動電圧のグラフを作製した。 $L=625\mu\text{m}$  の場合に併せて、 $L=400\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$  の結果を図 3-32 示す。

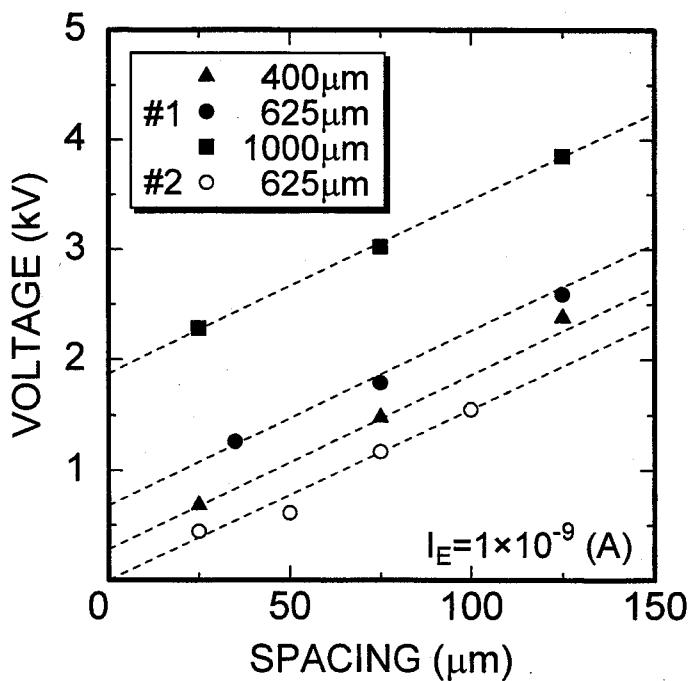


図 3-32: 真空ギャップー駆動電圧

グラフの切片が与える電圧はカソード金属-Au アノード直下の距離の増加と共に大きくなる傾向を示したが、直線の傾きが与える平均電界はほぼ同じ値を示した。放出電流が  $1 \times 10^{-10} \text{ A}$  の場合も同様の傾向が得られた。以下、試料#1に対する放出電流が  $1 \times 10^{-9} \text{ A}$  の場合について考察を進めるため、図 3-32 におけるカソード金属-Au アノード直下の距離  $L$  と、そのときの切片  $V_i$  を表 3-6 にしておく。

表 3-6: カソード金属 Au アノード直下距離( $L$ )ー切片( $V_i$ )

$L(\mu\text{m})$	$V_i(\text{V})$
400	280
625	680
1000	1873

高抵抗試料#1において、Ti 電極から注入された後ダイヤモンド内部を移動し、真空中に飛び出す電子は、Au アノードの直下に到着せず、注入された直後に真空中に放出される可能性を考えなければならない。例えば、電子放出特性が Au アノードとカソード電極の直線距離のみに依存しているとすると、カソード金属と Au アノードの直線距離と駆動電圧の関係を表すグラフを作成することにより、そのグラフにプロットされる点は全てが同一直線上に存在するはずである。放出電流が  $1 \times 10^{-9} \text{ A}$  の場合について、カソード金属と Au アノードの直線距離を横軸にとり、縦軸にはそのときの駆動電圧をプロットしたグラフを図 3-33 に示す。

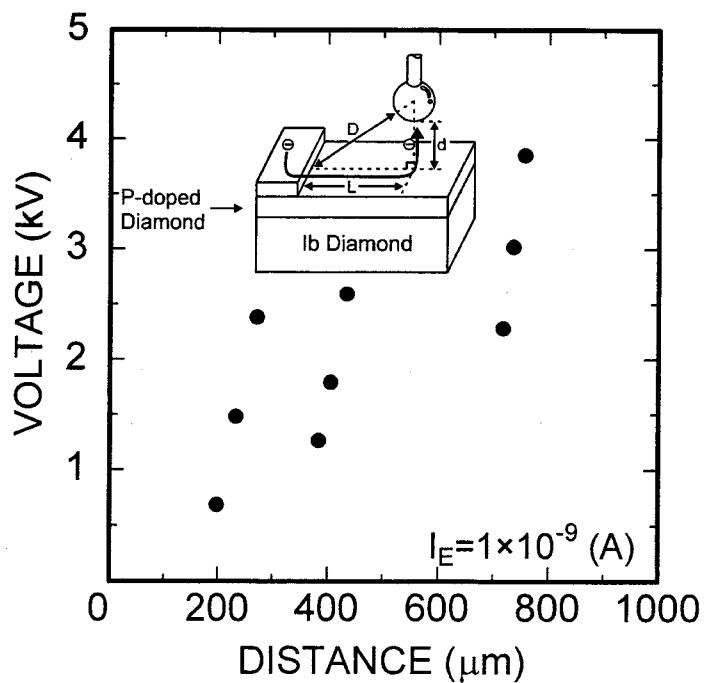


図 3-33: 直線距離一駆動電圧

この図 3-33 より、カソード金属と Au アノードの直線距離と駆動電圧の関係は様々に分布しており一義的な直線を得ることができない。したがって、高抵抗試料#1 からの電子放出も低抵抗試料#2 の場合と同様に Au アノード直下のダイヤモンド表面から起こっていると考えることが適切である。

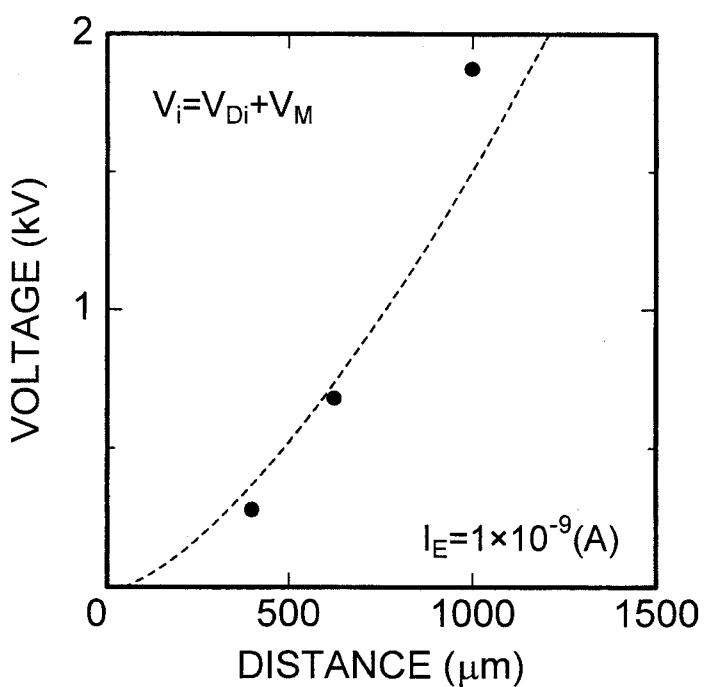


図 3-34:  $L-V_i$

図 3-32 における直線の切片から得られる電圧( $V_i$ )とカソード金属と Au アノード直下までの距離( $L$ )の関係は図 3-34 の通りである。この図の縦軸  $V_i$  はダイヤモンドに印加される電圧  $V_D$  と金属／ダイヤモンド界面に印加されている電圧  $V_M$  の和であると考えられる。カソード金属と Au アノード直下までの距離を変化させて電子放出特性の測定を行った結果から、金属／ダイヤモンド界面に印加されている電圧  $V_M$  を差し引いて考えることができる。放出電流が  $1 \times 10^{-9}$  A 流れるときリンドープホモエピタキシャルダイヤモンドのみに印加されている電圧と、その長さ( $L_{\text{eff}}$ )をグラフにすると図 3-35 の通りである。

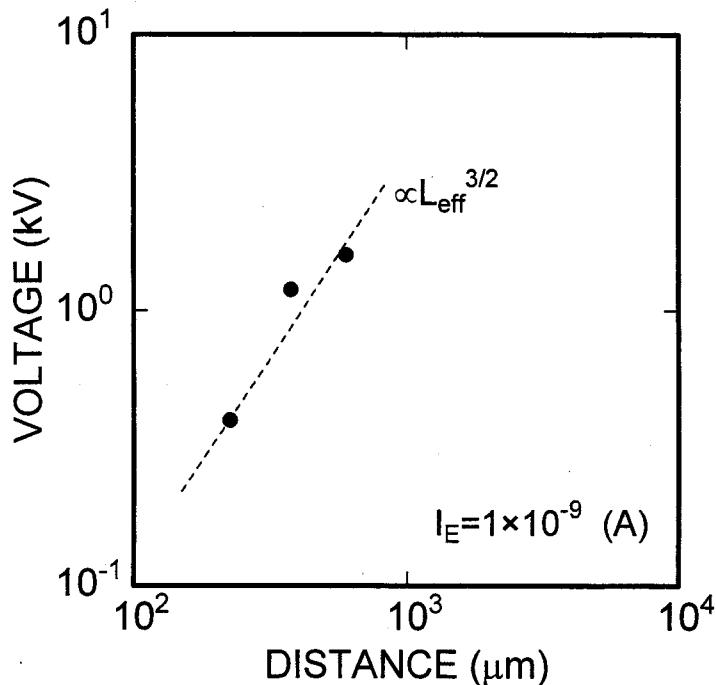


図 3-35: 3/2 乗則

この結果よりダイヤモンドに印加される電圧( $V_D$ )と実効的な長さ( $L_{\text{eff}}$ )との間には  $V_D \propto L_{\text{eff}}^{3/2}$  なる関係が成り立つことが分かる。このことから、高抵抗試料#1においては、空間電荷制限電流が流れていることが示唆される。一般に、禁止帯幅の大きい半導体や絶縁体にオーミック電極をつけ電界を印加すると電極から電子あるいは正孔が注入され電流が流れる。注入されたキャリアが反対符号のキャリアによって中和されない場合には、注入されたキャリアは空間電荷を形成し、電極間の電界分布を歪ませ、その後のキャリア注入に影響を及ぼす。そのため、オームの法則からはずれた電流電圧特性を示す。このような非線形性の電流を空間電荷制限電流と呼び、一般に空間電荷制限電流密度  $J$  と電圧  $V$  の間には次式の関係が成り立つことが知られている<sup>[30]</sup>。

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_D \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{L_{\text{eff}}^3} \quad \leftrightarrow \quad V = \left( \frac{8J}{9\varepsilon_D \varepsilon_0 \mu} \right)^{\frac{1}{2}} L_{\text{eff}}^{\frac{3}{2}} \quad (3-9)$$

ここで、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $\varepsilon_D$  はダイヤモンドの比誘電率 5.7 であり、 $\mu$  は電子の移動度を表す。こ

の式をもとに、図3-35の傾きからダイヤモンド中における電子の移動度を評価する。電流密度 $J$ を得るために電子が通過するダイヤモンド内部の面積 $S$ が必要であり、次のように決定した。電極の端から注入された電子がAuアノード直下の一点から真空中に放出されると考え、電極端の長さに比べて真空中に放出される部分は十分小さい。そのため、ダイヤモンド内部の電子が通過する面積は電極端の長さの半分に膜厚を掛けた値  $150\mu\text{m}^2 (=300\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}/2)$  を用いた。直線の傾きから電子の移動度を評価すると  $8.2 \times 10^{-2}(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$  が見積もられた。しかしながら、この値は結晶欠陥などの全くない理想的なダイヤモンド中における電子の移動度  $2000(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})^{[31]}$  に比べて相当低い値となっている。本実験に用いたリンドープホモエピタキシャルダイヤモンドには多くのリンが含まれていることから、この低い電子移動度は中性のリン原子やイオン化したリン原子の散乱を受けるためと考えられる。

散乱には有限温度での格子振動によって生じる音響フォノン散乱や、不純物の影響を受けるイオン化不純物散乱や中性不純物散乱、さらには格子欠陥などの影響を受ける散乱もある。リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜における散乱を考える上でそれぞれの散乱による移動度の式をまとめておく。

#### ◆ 音響フォノン散乱

音響フォノン散乱を考慮したときの緩和時間 $\tau_{ac}$ と移動度 $\mu_{ac}$ は次式で表される。

$$\frac{1}{\tau_{ac}} = \frac{(2m_e^*)^{3/2} E_l k_B T}{2\pi\hbar^4 \rho v_s} \quad (3-10)$$

$$\mu_{ac} = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} e \hbar^4 \rho v_s^2}{3m_e^{*5/2} E_l^2 (k_B T)^{3/2}} \quad (3-11)$$

ここで、 $e$  は素電荷、( $\hbar=h/2\pi$   $h$  はプランク定数)、 $\rho$  は物質の密度、 $v_s$  は音速、 $m_e^*$  は電子の有効質量、 $E_l^*$  は変形ポテンシャル定数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度を表す。変形ポテンシャル定数の大きさはおよそ数 eV である。音響フォノン散乱によって決まる移動度の温度依存性は  $T^{-3/2}$  であるが、このうち  $T^{-1}$  はフォノンの数の温度依存性に由来している。つまり、温度が上昇すれば格子振動が激しくなり、フォノンの数が温度に比例して増加するので散乱されやすくなる。残りの  $T^{-1/2}$  分は電子の散乱確率が電子のエネルギーの平方根に比例して増加することに由来している。

### ◆ イオン化不純物散乱

イオン化不純物散乱を考慮したときの緩和時間 $\tau_i$ と移動度 $\mu_i$ は次式<sup>[32]</sup>で表される。

$$\frac{1}{\tau_i} = 8\pi N_I v \left( \frac{e^2}{2\epsilon_D \epsilon_0 m_e^* v^2} \right)^2 \ln \left[ 1 + \left( \frac{\epsilon_D \epsilon_0 m_e^* v^2}{2e^2 N_I^{1/3}} \right)^2 \right] \quad (3-12)$$

$$\mu_i = \frac{e\tau_i}{m_e^*} \quad (3-13)$$

ここで、 $N_I$ はイオン化不純物密度、 $\epsilon_D$ は物質の比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $v$ は電子の速度を表す。電子系と格子系が熱平衡状態にあるとき、 $v = \sqrt{3k_B T / m_e^*}$  を用いるが、電子の速度分布をボルツマン分布で近似することにより、イオン化不純物に支配される電子移動度を表現する式が計算されており、次式(3-14)で表される。

$$\mu_i = \frac{e\langle\tau\rangle}{m_e^*} = \frac{8\sqrt{2}\epsilon_D^2 \epsilon_0^2 (k_B T)^{3/2}}{\pi^{3/2} e^3 m_e^{*1/2} N_I \ln[1 + (7\epsilon_D \epsilon_0 k_B T / 2e^2 N_I^{1/3})^2]} \quad (3-14)$$

この式は、コンウェル・ワイスクップ(Conwell-Weisskopf)の式と呼ばれており、この式は散乱ポテンシャルとしてキャリアによる静電遮蔽を無視した裸のクーロンポテンシャルを仮定している。

また、ブルックスとヘリングはキャリアによる遮蔽を考慮した湯川形ポテンシャルを仮定することで、次式(3-15)、(3-16)を導き出している<sup>[33]</sup>。

$$\mu_i = \frac{2^{7/2}}{\pi^{3/2}} \cdot \frac{\epsilon_D^2 \epsilon_0^0 (k_B T)^{3/2}}{m_e^{*1/2} e^3 N_I} \cdot \frac{1}{\ln(1+b) - b/(1+b)} \quad (3-15)$$

$$b = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{\epsilon_D \epsilon_0 m_e^* (k_B T)^2}{N_I \hbar^2 e^2} \quad (3-16)$$

数値的には Conwell-Weisskopf の式と Herring-Brooks の式の差はそれほど大きくはない。イオン化不純物散乱によって決まる移動度の温度依存性はほぼ  $T^{-3/2}$  であり、音響フォノンの場合と逆である。散乱される確率がエネルギーの  $3/2$  乗に反比例しているからである。つまり、速度の速い電子は速度の遅い電子よりも散乱されにくいことがその原因である。

### ◆ 中性不純物散乱

中性不純物散乱を考慮したときの緩和時間 $\tau_n$ と移動度 $\mu_n$ は次式で表される。

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{20a_B^* \hbar N}{m_e^*} \quad (3-17)$$

$$\mu_n = \frac{e}{20a_B^* \hbar N} \quad (3-18)$$

ここで、 $a_B^*$ (=4πε₀h²/m\_e^\*e²)は有効ボーア半径であり、Nは中性不純物密度を表す。低温において伝導帯に励起されていた電子がドナー準位にもどり中性の不純物となることで、水素原子に似た散乱中心による散乱を受けることになる。中性不純物散乱による移動度 $\mu_n$ は温度による変化はない。

以上の散乱に関する式を用いてリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜における電子の移動度について検討する。まず、音響フォノン散乱について考える。ダイヤモンド内部の音速 $v_s$ は、密度をρ、ヤング率をEとして $v_s = \sqrt{E/\rho}$ で表される<sup>[34]</sup>。ここでダイヤモンドのヤング率は $E=10.5\times 10^{11}$ (N/m²)であり、密度ρは3.52(g/cm³)を用いた<sup>[35]</sup>。ダイヤモンドの変形ポテンシャル係数の値を知ることが出来なかつたが、この値が数eV程度であるということから $E=1\sim 3$ eVと仮定した。以上より、音響フォノン散乱による電子の緩和時間 $\tau_{ac}$ と移動度 $\mu_{ac}$ は $\tau_{ac}=9.4\times 10^{-12}\sim 8.5\times 10^{-11}$ (s)、 $\mu_{ac}=2.9\times 10^4\sim 2.6\times 10^5$ (cm²/V·s)と見積もられた。

次にイオン化不純物散乱による移動度を評価する。このときリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜中のイオン化不純物密度 $N_I$ が必要になり、次の通りに求めた。まず、リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド内部における電子密度は、電子統計に従って得られると考えることにする。また、ダイヤモンド中における電子の有効質量について、縦の有効質量 $m_l$ 、横の有効質量 $m_t$ はそれぞれ、 $m_l=1.4$ 、 $m_t=0.36$ と報告<sup>[36]</sup>されている。この値から等方的な状態密度有効質量で置き換えることにより電子の有効質量 $m_d$ を計算する。計算式は、

$$m_d = (m_l m_t^2)^{1/3} \quad (3-19)$$

で与えられる<sup>[37]、[38]、[39]</sup>。この式(3-19)に従い、 $m_d=0.57$ を用いる。リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜について、n型半導体の電子統計に従い、低温で $N_D \gg n \gg N_A$ が成り立つときの不純物領域を考える。このとき伝導電子密度nについては次式が成り立つ<sup>[40]</sup>。

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2k_B T}\right) \quad (3-20)$$

この伝導電子密度nはイオン化したドナー密度に等しいと考えることができ、 $N_D^+ \approx n$ と仮定する。ただし、 $N_c$ は伝導帯の有効状態密度を表し、 $m_n^* = m_d m_0$ として次式の通りである。

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3-21)$$

また、 $E_C$  は伝導帯の底のエネルギー準位、 $E_D$  はドナー準位を表す。先の電流電圧特性の温度依存性から、キャリアの活性化エネルギー  $E_a$  は 0.42eV と評価されている。ここで、 $E_C-E_D$  の値に  $E_a$  の値 0.42eV を用いることとする。式(3-21)に従い、ダイヤモンド内部における伝導帯の有効状態密度  $N_c$  は  $1.1 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$  と計算される。この値と式(3-20)からイオン化ドナー密度は  $N_D^+ \approx n = 3.1 \times 10^{15} (1/\text{cm}^3)$  を得ることができる。従って、イオン化不純物散乱による移動度を評価する際のイオン化不純物密度  $N_I$  の値には  $3.1 \times 10^{15} (1/\text{cm}^3)$  を用いる。

以上の結果を用いて、室温(300K)におけるイオン化不純物散乱による電子の緩和時間  $\tau_i$  と電子の移動度  $\mu_i$  を熱平衡状態の式、Conwell-Weisskopf の式(3-14)、Herring-Brooks の式(3-15)、(3-16)に基づいて計算すると次の表 3-7 の通りとなる。

表 3-7: 緩和時間・電子移動度(イオン化不純物散乱)

	緩和時間(s)	移動度( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
熱平衡状態	$3.7 \times 10^{-13}$	1149
C-W.e.q.	$3.1 \times 10^{-13}$	953
H-B.e.q.	$7.3 \times 10^{-14}$	255

測定試料に用いたリンドープダイヤモンド薄膜のリンドープに起因する活性化エネルギーは 0.42eV である。先の電子統計に従うと、ドーピングされているリン原子( $N_D=2 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$ )のうち、イオン化しているドナー密度は  $3.1 \times 10^{15} (1/\text{cm}^3)$  である。つまり、ほとんどのリン原子が中性不純物の状態にあると考えられ、中性不純物散乱も考える必要がある。ドーピング量( $N_D=2 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$ )に比べ、イオン化しているドナー密度( $3.1 \times 10^{15} (1/\text{cm}^3)$ )は十分小さい値であるので、中性不純物密度  $N$  はドナー密度にはほぼ等しいと見なすことができ、 $N \approx N_D = 2 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$  を用いる。また、有効ボーア半径  $a_B^* (= 4\pi \epsilon_D \epsilon_0 \hbar^2 / m_e^* e^2)$  はダイヤモンドの場合  $a_B^* = 8.5 \times 10^{-9} (\text{m})$  とする。式(3-17)、式(3-18)に従って室温(300K)における中性不純物散乱による電子の緩和時間  $\tau_n$  と移動度  $\mu_n$  を計算すると、 $\tau_n = 1.4 \times 10^{-15} (\text{s})$ 、 $\mu_n = 4.5 (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$  を得る。

以上をまとめ、室温(300K)における音響フォノン散乱、イオン化不純物散乱、中性不純物散乱による電子の緩和時間と移動度を表 3-8 に示す。

表 3-8: 緩和時間・電子移動度

	緩和時間(s)	移動度( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
音響フォノン散乱	$9.4 \times 10^{-12} \sim 8.5 \times 10^{-11}$	$2.9 \times 10^4 \sim 2.6 \times 10^5$
イオン化不純物散乱	$7.3 \times 10^{-14} \sim 3.7 \times 10^{-13}$	255~1149
中性不純物散乱	$1.4 \times 10^{-15}$	4.5

移動度の逆数は各散乱機構で決まる移動度の逆数の和で与えられるというマティーセンの法則、

$$\frac{1}{\mu} = \sum_j \frac{1}{\mu_j} \quad (3-22)$$

より、小さい値の移動度が支配的となる。つまり、ここでは中性不純物による散乱が支配的であると考えられる。式(3-22)に従って全体の移動度を見積もると  $4.4 \sim 4.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を得る。空間電荷散乱<sup>[41]</sup>など他の散乱も考える必要性がある。

### 3.4. 結言

本章では、ワイドギャップ半導体であるダイヤモンド薄膜をマイクロ波プラズマ CVD 法により作製し、その電子放出特性を評価した結果、以下の知見を得た。

マイクロ波プラズマ CVD 法により、五酸化二リンのメタノール溶液を炭素源にしてリンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜およびリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を作製した。

ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の作製を行う前に、水素プラズマにより基板を洗浄することで表面ラフネスの少ないホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜が得られた。

ラマン分光法により、作製されたリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜はグラファイト成分を全く含まない高品質のダイヤモンド薄膜であることが確認された。

電流電圧特性の温度依存性から、リンをドーピングしたことに起因するキャリアの活性化エネルギーは  $0.42 \text{ eV}$  であると評価された。

導電率の温度依存性を評価することで、室温付近および室温以下の温度領域においては広範囲ホッピング伝導によって電子輸送が起こっていると考えられる。

金属／ダイヤモンド界面における内部電子放出特性がダイヤモンドのフィールドエミッション特性を支配していることが明確となった。

抵抗率の異なるリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電子放出特性を評価し、抵抗率の減少が電子放出閾値電圧の低減に効果的であることが明らかになった。

高抵抗ダイヤモンドからの電子放出が起こる時には、ダイヤモンド内には空間電荷制限電流が流れていることが示唆される。

## 参考文献

- [1]T. H. Borst and O Weis: Diamond Relat. Mater., 4 (1995) 948.
- [2]I. Samaguchi, M. N.-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki and T. Ando: Phys. Rev. B 60 (1999) R2139.
- [3]三田清二、小泉聰、神田久生、加茂睦和、佐藤洋一郎、鈴木一博、澤辺厚人: 第45回応用物理学関係連合講演会予稿集 No.2, (1998、春期) 624.
- [4]河東田隆: 半導体評価技術 (産業図書).
- [5]平林敬二: NEW DIAMOND 10(2)ダイヤモンドをよく知るために、評価法(8)41.
- [6]1982 年版真空ハンドブック編集委員会編: 真空ハンドブック改訂版、日本真空株式会社、(1982).
- [7]尾崎裕之、小泉聰、寺地徳之、加茂睦和、佐藤洋一郎、犬塚直夫: 第 9 回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (1995) 104.
- [8]齊藤丈靖、亀田正順、前田英明、草壁克己、諸岡成治: 第 43 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.2, (1996、春期) 443.
- [9]大陽東洋酸素㈱: 保安教育資料 (平成 10 年 5 月ガス講習会テキスト).
- [10]高本進、稻本直樹、中原勝儀、山崎昶 編集: 化合物の辞典 (朝倉書店).
- [11]J. C. Bailar Jr. et al: COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY②, PERGAMON PRESS (1973).
- [12]E. Cherbuliez and H. Weniger: Helvetica Chimica Acta 28 (1945) 1584.
- [13]S. A. Solin and A. K. Ramdas: Phys. Rev. B1, 4 (1970) 1687.
- [14]NanoScope<sup>®</sup> III Contact AFM オペレーションガイド Ver. 3.20, 東陽テクニカ(1995).
- [15]K. Okano, T. Yamada, H. Ishihara S. Koizumi and J. Itoh: Appl. Phys. Lett. 70(16), 21 (1997) 2201.
- [16]H. Kawarada, M. Aoki and I. Itoh: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1563.
- [17]H. Kawarada, M. Itoh and A. Hokazono: Jpn. J. Appl. Phys. A35 (1996) L1165.
- [18]S. Koizumi, M. Kamo and Y. Sato: Appl. Phys. Lett. 71(8), 25 (1997) 1065.
- [19]Y. Mori, H. Kawarada and A. Hiraki: Appl. Phys. Lett. 58(9) 4 (1991) 940.
- [20]T. Sugino, S. Kawasaki, Y. Yokota, Y. Iwasaki and J. Shirafuji: J. Vac. Sci. Technol. B16 (2), (1998) 720.
- [21]T. Tachibana, B. E. Williams and J. T. Glass: Phys. Rev. B45, 20 (1992) 11975.
- [22]S. Koizumi, M. Kamo and Y. Sato: Appl. Phys. Lett. 71(8), 25 (1997) 1065.
- [23]岩崎行緒: 大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻博士前期課程修了論文 (1997).
- [24]S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc and R. Car: Phys. Rev. Lett. 66(8), 15 (1991) 2010.
- [25]菊池誠 監修、田中一宣 編著、森垣瑛一、清水立生、米沢富美子、広瀬全孝、田中一宣 著: アモルファス半導体の基礎(オーム社).
- [26]T. H. Borst and O Weis: Diamond Relat. Mater., 4 (1995) 948.
- [27]C. Oshima, M. Aono, T. Tanaka, S. Zaima and Y. Shibata: Surf. Sci. 102, (1981) 312.

- 
- [28]H. B. Michaelson: J. Appl. Phys. 48,11 (1977) 4729.
  - [29]T. Sugino, S. Kawasaki, Y. Yokota, Y. Iwasaki and J. Shirafuji: J. Vac. Sci. Tecnol. B16(2), (1998) 720.
  - [30]M. A. Lampert and P. Mark: CURRENT INJECTION IN SOLIDS (1970).
  - [31]F. Nava, C. Canali, C. Jacoboni, L. Reggiani and S. F. Kozlov: Solid State Commun. 33 (1980) 475.
  - [32]犬石嘉雄、浜川圭弘、白藤純嗣 著:半導体物性 I—基礎物性(朝倉書店).
  - [33]永宮健夫、松原武生、植村泰忠、久保亮五、山下次郎、橋口隆吉 共著:固体物理学 第2版(岩波書店).
  - [34]吉川昌範、大竹尚登 共著:図解 気相合成ダイヤモンド (1995) (Ohmsha).
  - [35]J. E. Field: THE PROPERTIES OF NATURAL AND SYNTHETIC DIAMOND (1992) (ACADEMIC PRESS).
  - [36]F. Nava, C. Canali, C. Jacoboni, L. Reggiani and S. F. Kozlov: Solid State Commun. 33 (1980) 475.
  - [37]W. A. Harrison: Electronic Structure and Properties of Solids-THE PHYSICS OF THE CHEMICAL BOND (1980).
  - [38]W. A. ハリソン著、小島忠宣、小島和子、山田栄三郎訳: 固体の電子構造と物性—化学結合の物理—上巻(現代工学社).
  - [39]御子柴宣夫 著:半導体の物理 [改訂版](培風館).
  - [40]浜口智尋: 電子物性入門(丸善株式会社).
  - [41]L. R. Weisberg: J. Appl. Phys. 33 (5) (1962) 1817.

## 第4章 窒化ホウ素薄膜の作製と電気的特性

### 4.1. 緒言

窒化ホウ素は機械的強度の面から切削工具のコーティング材料として注目されてきたが、ワイドギャップ半導体としての特性も示すことから注目される材料である。本章では、窒化ホウ素薄膜を作製し、その光学的および電気的特性を評価した。

### 4.2. 窒化ホウ素薄膜の作製

硫黄ドープ窒化ホウ素薄膜は図 4-1 で示されるようなプラズマアシスト CVD 法によって作製した。ホウ素の供給源としてはジボランなどの水素化ホウ素ガスが候補に挙げられるが、水素化ホウ素は猛毒ガスであるため、取り扱いに十分気をつけなければならない。そこで毒性はあるものの比較的扱いやすい三塩化ホウ素をホウ素の供給源として使用した。三塩化ホウ素の沸点は 12.5°C と室温に近いため<sup>[1]</sup>、 $\text{BCl}_3$  ガスラインにはヒーターを巻くことでガス管内での液化を防ぎ、搬送ガスとしての水素とともに供給した。また、油脂と激しく反応することからロータリーポンプの保護のためにコールドトラップを設けて  $\text{BCl}_3$  の除去を図っている。前処理を施した n-Si(100)基板( $\rho=8.5\sim12.0\Omega\cdot\text{cm}$ )上に窒化ホウ素薄膜を作製した。また、図 4-2 に試料作製のフローチャートを示した。

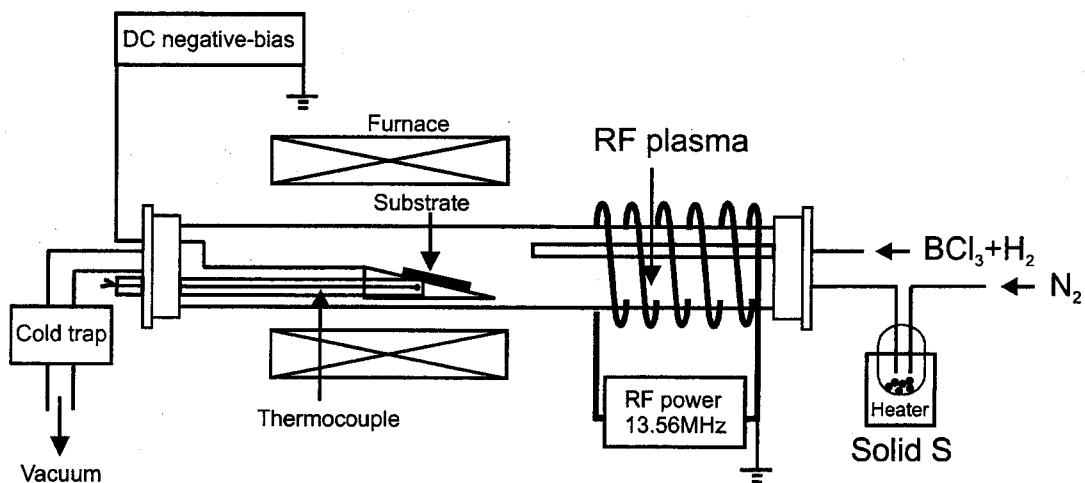


図 4-1: プラズマアシスト CVD 装置

表 4-1: 窒化ホウ素薄膜成長条件

N <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
BC <sub>3</sub> 流量	0.8 sccm
H <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
圧力	1.0 Torr
温度	650 °C
RF パワー	40 W
バイアス	-200 V

## 1. 基板の前処理

- ◆ アセトン超音波洗浄
- ◆ メタノール超音波洗浄
- ◆ フッ酸処理 (HF:H<sub>2</sub>O=1:5)

## 2. 試料導入・真空引き

- ◆ 10<sup>-3</sup>Torr 以下

## 3. 基板加熱

- ◆ N<sub>2</sub>=5sccm

## 4. 水素プラズマ処理

- ◆ H<sub>2</sub>=5sccm, RF power=10W, Time=3min

## 5. 窒化ホウ素薄膜成長

- ◆ N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 流量の調整
- ◆ 圧力、基板バイアスの制御
- ◆ BCl<sub>3</sub> 流量の調整後、圧力調整

## 6. 成長終了・冷却

## 7. ガス処理・試料取り出し

図 4-2: 試料作製の流れ

## 4.3. 窒化ホウ素薄膜の光学的特性

### 4.3.1. フーリエ変換赤外光吸収(FTIR)測定

フーリエ変換赤外光吸収(FTIR)測定を行うことで、薄膜の結晶構造や結合状態を評価することができる。そこで、窒化ホウ素薄膜の FTIR 測定を行った。図 4-3 に FTIR スペクトルを示す。また、本実験に関係する結合の吸収バンドを表 4-2 に挙げる。

表 4-2: FTIR 吸収バンド

結合	吸収バンド (cm <sup>-1</sup> )	Ref.
B-N	800 (h-BN bending mode)	[2]
	1380 (h-BN stretching mode)	[2]
	1070 (c-BN)	[3]
B-C	1170	[4]
C-N	1250	[5]
C=N	1600	[6]
C≡N	2195	[6]
B-H	2570	[4]
C-H	2950	[4]
H-O-H	3230, 3440	[7]
NH <sub>2</sub>	3200, 3300	[8]
C-H	2850~3300	[9]

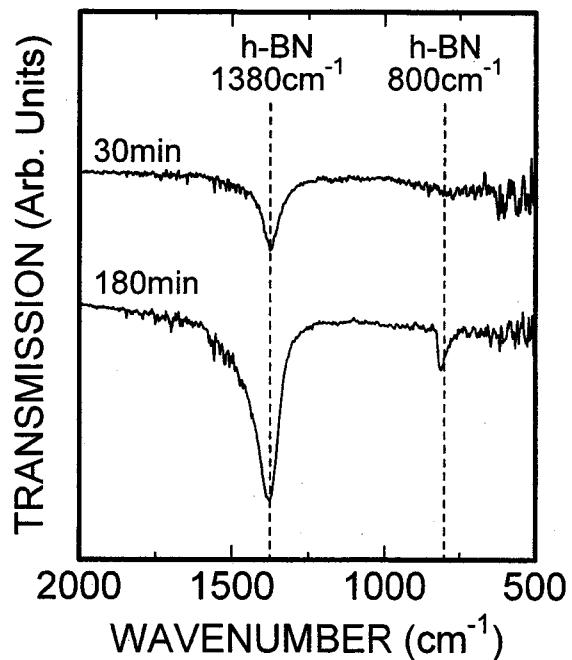


図 4-3: FTIR スペクトル

図 4-3において  $800\text{cm}^{-1}$  と  $1380\text{cm}^{-1}$  に鋭いピークが確認された。これらのピークはそれぞれ B-N 結合のベンディングモードと伸縮モードであることが報告されており、h-BN の存在を示す<sup>[2]</sup>。

#### 4.3.2.紫外ー可視領域光吸収測定

物質の中を光が進むとき、光は物質との相互作用により吸収され、徐々に減衰していく。試料に入射する前の光の強度を  $I_0$ 、試料の厚さを  $d$  とするとき次式が成り立つ。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) \quad (4-1)$$

ここで、 $\alpha$ は減衰の度合いを表し、吸収係数と呼ばれている。吸収係数は物質研究の場合に光の波長(エネルギー)の関数として測定され、この吸収係数の波長(エネルギー)依存性を吸収スペクトルと呼んでいる。吸収スペクトルを表す際に、吸収係数の代わりに吸光度(Absorbance)を用いることがあるが、これは次式で定義される量であり、光の進む距離(試料の厚さ)に比例する。

$$\text{Absorbance} = -\log_{10}(I/I_0) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (4-2)$$

直接遷移型のバンド構造をもつ物質では次式が成立する<sup>[10]</sup>。

$$\alpha(hv) = \frac{B(hv - E_g)^{1/2}}{hv} \quad (4-3)$$

ここで、 $B$  は比例定数、 $E_g$  は光学バンドギャップである。従って、 $(\alpha h v)^2$  を  $h v$  の関数としてプロットすると、直線部分を外挿して得られる横軸との切片から光学バンドギャップを評価することができる。h-BN についてはπバンドでの直接遷移による光吸収が報告されている<sup>[11],[12]</sup>。よって、式(4-3)を用いて光学バンドギャップを求めた。図 4-4 にその $(\alpha h v)^2 - h v$  プロットを示し、図 4-4 からバンドギャップは 6.0 eV と評価された。

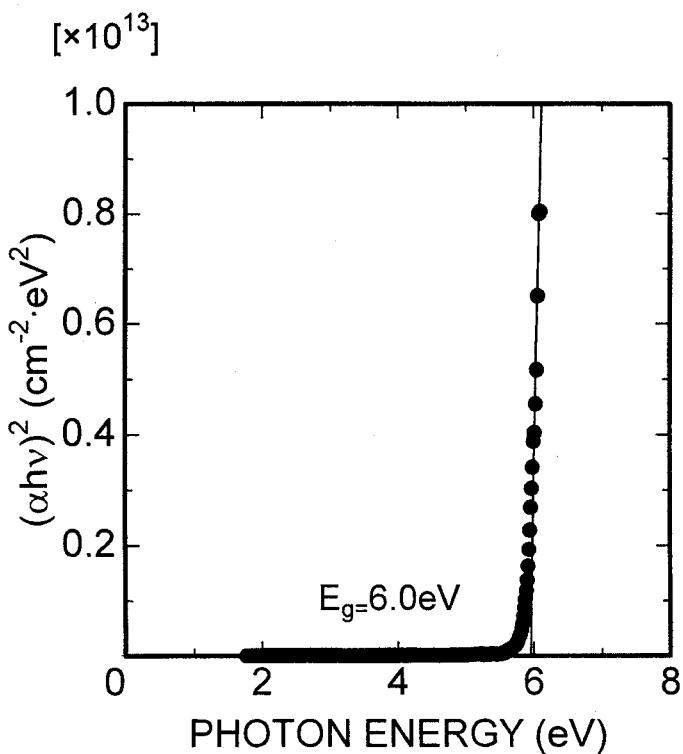


図 4-4:  $(\alpha h v)^2 - h v$  プロット

#### 4.3.3.光電子放出量(photoelectron yield)測定

物質にエネルギーの高い光子( $E_{ph}=h\nu$ )を照射したとき、その光子によって物質中の電子が真空準位以上まで励起されると、その電子は真空中に放出される。このときに放出される電子を光電子(Photoelectron)と呼ぶ。図 4-5 に示すような正の電子親和力(Positive electron affinity: PEA)を有する半導体の場合、真空中に電子が放出されるためには、表面で電子は少なくとも  $E_g + \chi$  のエネルギーを有していることが必要となる。しかし、物質内部で励起されても、表面に到達するまでに衝突によるエネルギー損失により、表面で  $\chi$  のエネルギー障壁以上のエネルギーを有していない電子は真空中に放出されず、伝導帯下端(Conduction band minimum: CBM)に 2 次電子として溜まっていく。内部から励起された電子は衝突でエネルギーを失うが、表面に到達して  $\chi$  以上のエネルギーを持っていれば

ば、価電子帯から励起された電子は $\chi$ のエネルギーを飛び越えて真空中に放出される。一方、図4-6に示されるような半導体の電子親和力( $\chi$ )がゼロ、もしくは負であるような状態(Negative electron affinity: NEA)では、光子のエネルギーがバンドギャップより大きければ電子は価電子帯頂上(Valence band maximum: VBM)からCBMに励起され、真空との間には障壁が存在しないので、電子はそのまま真空中に放出される。既知のバンドギャップをもつ半導体に、連続的にエネルギーを変化させることができる光源から光子を照射し、それによって真空中に放出された光電子の量と、一対一対応する光子のエネルギーから、半導体の伝導帯と真空準位の位置関係である電子親和力を見積もることができる。

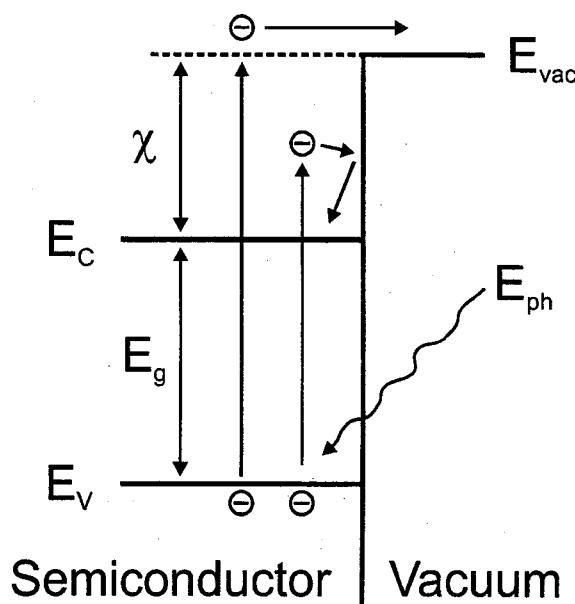


図4-5: 正の電子親和力(PEA)

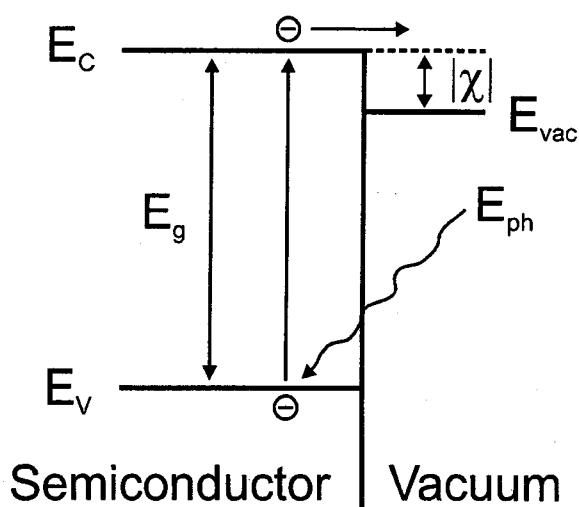


図4-6: 負性電子親和力(NEA)

本実験では、真空紫外分光光度計(UV-200)によって、50W 水冷式重水素ランプを分光し、試料に真空紫外光を照射した。またタングステン(W)製のワイヤーを針状のアノードとして用いた。W アノードと試料との間隔は2mm、光電子を収集するためにアノードには70Vの電圧を印加した。なお、この印加電圧による試料表面での電界は $0.01\text{V}/\mu\text{m}$ 程度であり、F-Nトンネリングするための印加電界( $10\text{V}/\mu\text{m}$ )に対しては十分小さい。真空紫外光を用いるため、分光器等の光学系はロータリーポンプで $10^{-3}\text{Torr}$ 台まで真空引きし、測定系はターボ分子ポンプにより $10^{-7}\text{Torr}$ まで真空引きされている。また、分光系と測定系は真空的に隔離されている。光電子の放出は抵抗の端子電圧として観測されるが、非常に微小な信号であるために、ロックインアンプに入力することによって増幅する必要がある。このため、分光器から出た光は光学チョッパ(Optical Chopper)によって断続され、パルス的に試料に照射されるようにしている。チョッパの周波数は50Hzとした。得られた光電子电流のスペクトルは、測定系へ光を入射しないときの光電子电流をゼロとして補正されている。

バンド構造が直接遷移型で、閾値付近の光電子电流が価電子帯上端の電子に起因しているとすると、光電子电流  $I$  は入射光エネルギー  $E$  に対し次式の様に表される<sup>[13]</sup>。

$$I(E) = K(E - E_g - |\chi|) \quad (4-4)$$

ただし、 $K$ は比例定数、 $E_g$ は光学バンドギャップ、 $\chi$ は電子親和力である。従って、 $I$ を  $E$  の関数としてプロットすると、直線部分を外挿して得られる横軸との切片から、価電子帯頂上から真空準位までのエネルギー( $E_g + \chi$ )を求めることができる。図 4-7 に as-grown 窗化ホウ素について測定した光電子スペクトルを示す。

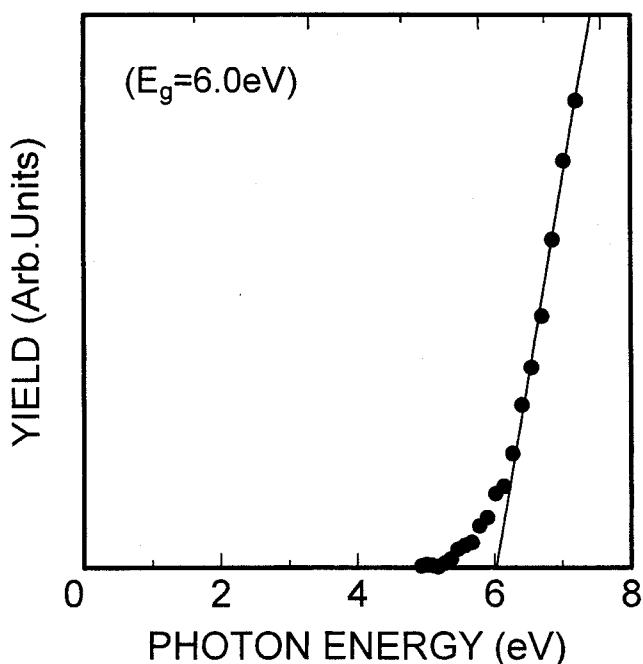


図 4-7: 光電子スペクトル

図 4-7 から横軸との切片( $E_g + \chi$ )は 6.0eV と評価された。紫外一可視領域光吸収測定により光学バンドギャップが 6.0eV と評価されていることから、作製された窒化ホウ素薄膜について  $E_g + \chi$  がバンドギャップと等しく、電子親和力  $\chi$  はゼロあるいは負の値であることを示している。以前に測定した紫外光電子分光法(Ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS)測定の結果<sup>[14]</sup>から電子親和力が負の値であることを得ていることから、実験結果を支持している。

#### 4.4. 窒化ホウ素薄膜の電気的特性

##### 4.4.1. 金属/BN 接合

石英( $\text{SiO}_2$ )基板上に窒化ホウ素薄膜を堆積し、真空蒸着によって様々な金属電極を形成し電流電圧特性の評価を試みた。使用した金属の仕事関数を表 4-3 に挙げる。

表 4-3: 金属の仕事関数<sup>[15]</sup>

金属	仕事関数 (eV)
Ni	5.16
Cu	4.65
Ti	4.33

今回、使用した窒化ホウ素薄膜は抵抗率が大きいために、電極にはくし型の形状を用いた。このような形状の電極を使用することにより電流路断面積を大きくしつつ、電極間隔の幅を小さくすることができ、電気抵抗率が大きな試料の電流電圧特性を評価することができる。図 4-8 にくし型電極の形状を示す。

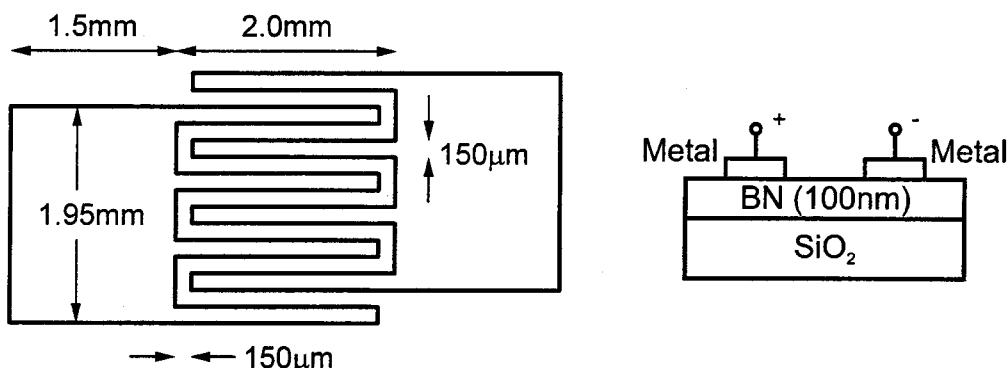


図 4-8: くし型電極の形状

3種類の金属(Ni、Cu、Ti)に対して、室温において測定された電流電圧特性の結果を図 4-9 に示す。金属の仕事関数の違いにより異なる電流電圧特性が得られた。この特性はショットキー接合の逆方向特性を示している。図 4-10 には、Ni 電極についての結果だけを示すが、他の金属に対しても同様の傾向を示した。このような各温度における電流電圧特性に対して、印加電圧 0.1V における接線を引き、接線と  $V=0$  における飽和電流密度( $J_s$ )のリチャードソンプロットを図 4-9 に示す。リチャードソンプロットの傾きから真の障壁高さ( $\phi_{SB}$ )を導出した。Ni 電極を用いた際には BN/Ni 界面はほぼオーミック特性を示すことが分かる。

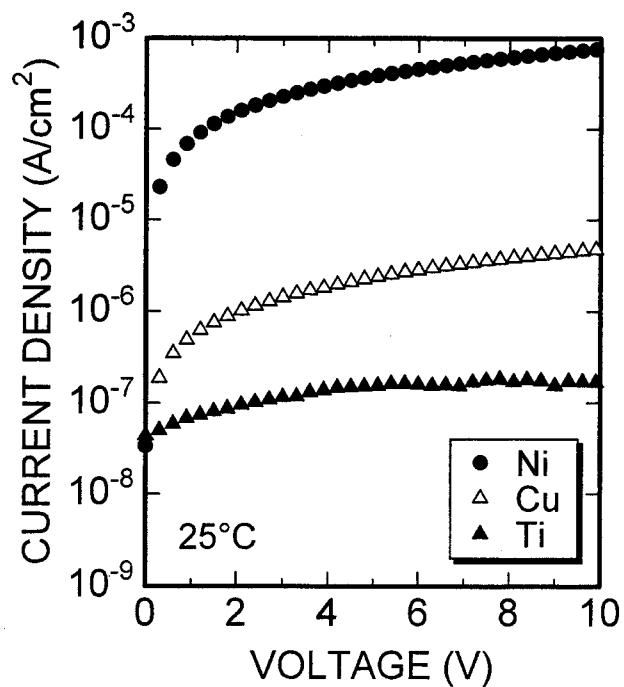


図 4-9: 電流電圧特性

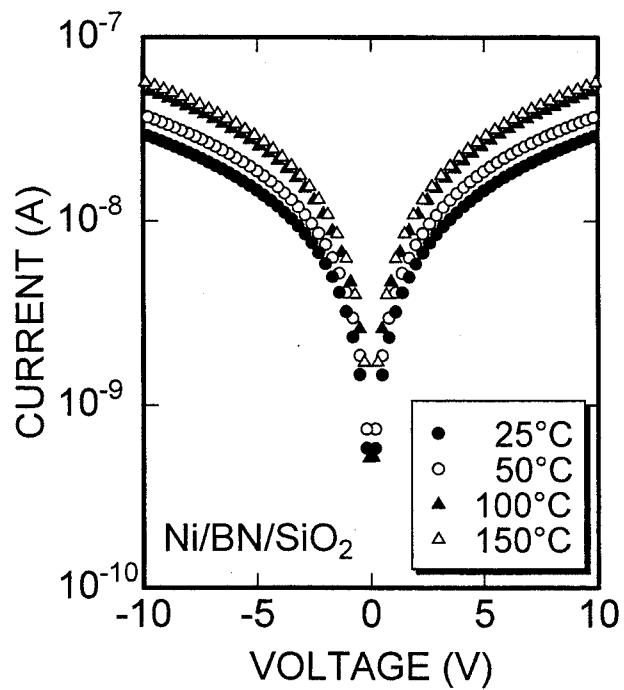


図 4-10: 電流電圧特性( $\text{BN}/\text{Ni}$ )

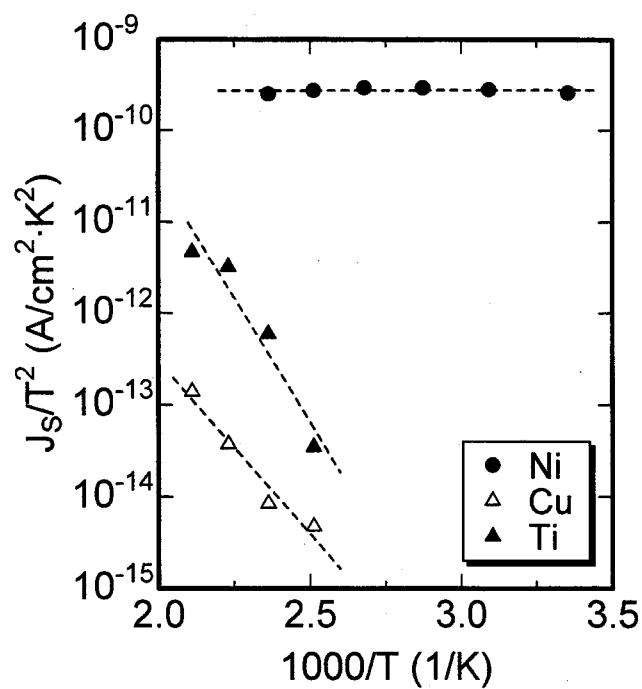


図 4-11: リチャードソンプロット

表 4-4: リチャードソンプロットから得られた真の障壁高さ

金属	仕事関数 (eV)	真の障壁高さ $\phi_{\text{SB}}$ (eV)
Ni	5.16	0.016
Cu	4.65	0.75
Ti	4.33	1.08

金属の仕事関数に対する真の障壁高さの関係を図 4-11 に示す。

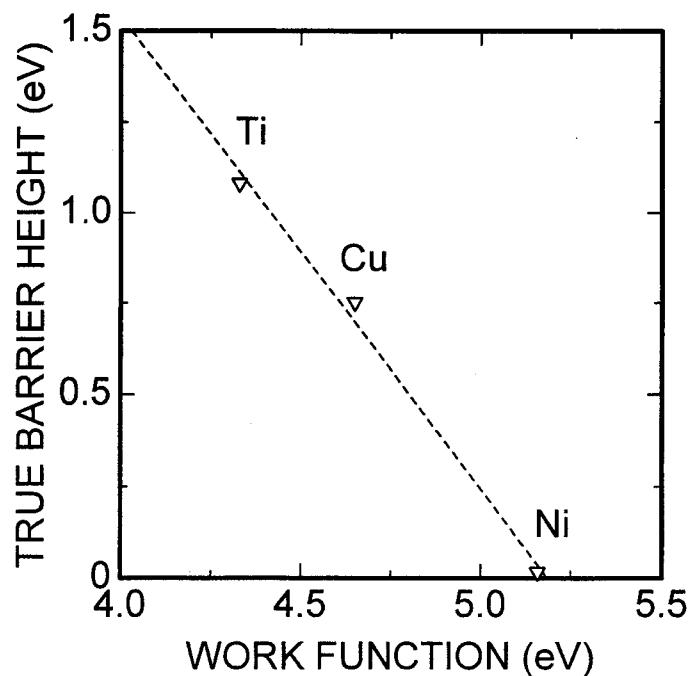


図 4-12: 真の障壁高さ

仕事関数の増加と共に障壁高さは減少する傾向を示した。この結果は作製された窒化ホウ素がp型伝導を示すことを示唆している。UPS測定によるフェルミ準位が価電子帯から2.8eV高エネルギー側に存在するという結果(バンドギャップ 6.0eV)を支持している<sup>[14]</sup>。このことを踏まえてn-Si(100)基板とp-Si(100)基板上に堆積した窒化ホウ素薄膜の電流電圧特性を評価した。

#### 4.4.2.BN/n-Si、BN/p-Si 構造

n-Si(100)基板とp-Si(100)基板上に堆積した窒化ホウ素薄膜の電流電圧特性を評価した。同時に両基板をチャンバー内に導入し試料の作製を行った。前項における電流電圧特性の結果から、BN/Ni界面がオーミック特性を示すことが明らかになったので窒化ホウ素に側の電極にはNiを用いた。室温におけるBN/Si構造の電流電圧特性を図4-13、図4-14に示す。

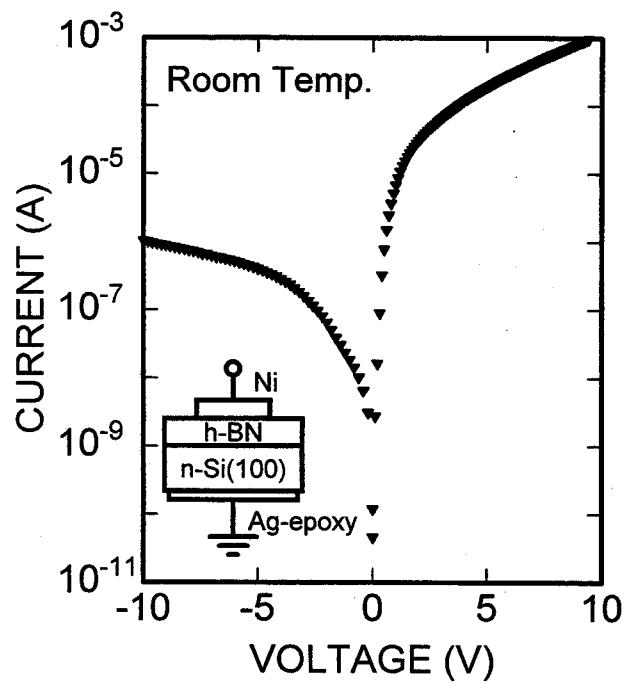


図 4-13: BN/n-Si 構造の電流電圧特性

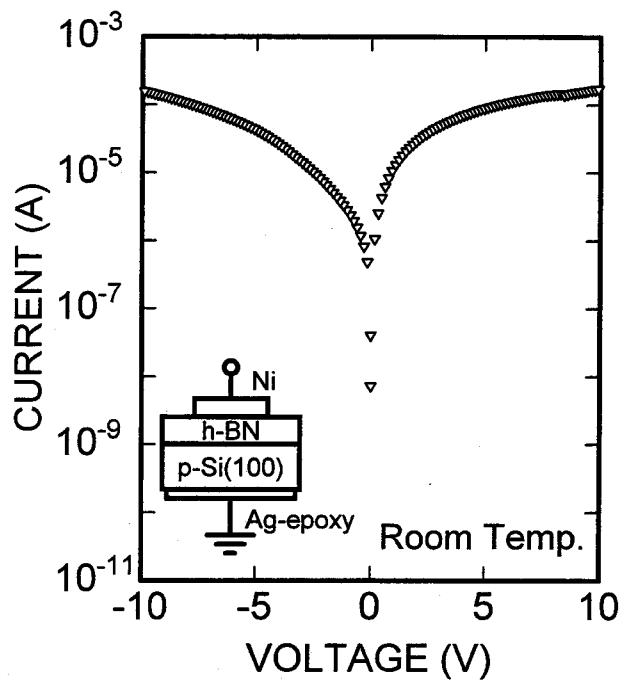


図 4-14: BN/p-Si 構造の電流電圧特性

BN/n-Si 構造においては整流性が見られ、10V の印加電圧で 3 オーダーの整流比が確認される。一方、BN/p-Si 構造では、BN/n-Si 構造に見られたような顕著な整流性は見られない。このことから考えても得られた窒化ホウ素薄膜は p 型であると考えられる。

#### 4.4.3. 温度依存性

BN/n-Si 試料における電流電圧特性から得られる導電率の温度依存性を調べた。その結果を図 4-15 に示す。温度上昇に対して導電率の増加が見られる。一方、室温付近の低温領域においては、導電率の増加が緩やかである。室温付近において導電率 $\sigma$ は、絶対温度  $T$  の  $-1/4$  乗でプロットすると、図 4-16 ように直線を成すことからこの領域での電気伝導は広範囲ホッピング伝導によっていることが分かる。

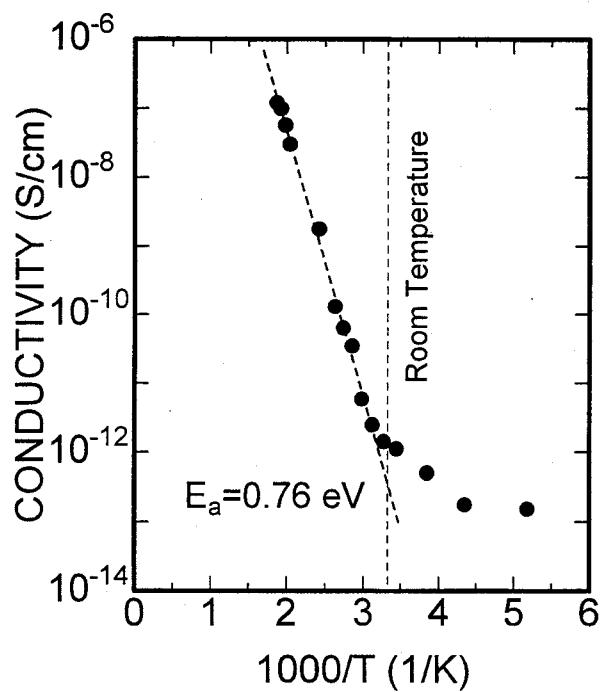


図 4-15: 導電率の温度依存性

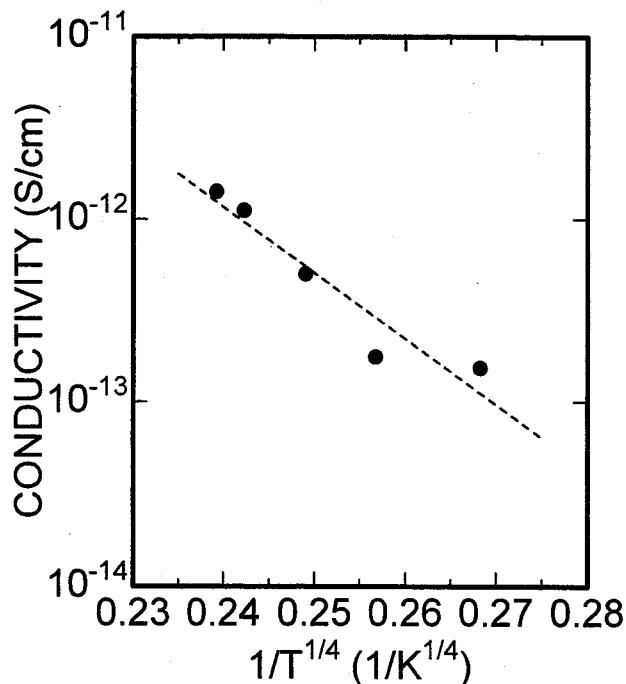


図 4-16: 導電率の温度依存性(ホッピング伝導)

#### 4.5. 結言

本章では窒化ホウ素薄膜を作製し、電気的特性および光学的特性を評価した結果以下の知見を得た。

フーリエ変換赤外光吸収測定により、本実験で作製された窒化ホウ素薄膜は六方晶構造を有する薄膜であることが明らかとなった。

紫外ー可視領域光吸収測定の結果より、窒化ホウ素薄膜が 6.0eV の光学バンドギャップを有すると評価された。

光電子放出量測定と先の紫外ー可視領域光吸収測定の結果を解析することにより、作製された窒化ホウ素薄膜は負性電子親和力を有することが明らかになった。

様々な金属を電極に用いて電流電圧特性を評価した結果、金属の違いにより異なる振る舞いが観測された。それぞれの金属／窒化ホウ素構造に対して、電流電圧特性の温度依存性を評価することで真の Schottky 障壁高さを評価した。真の Schottky 障壁高さは金属の仕事関数の増大と共に減少する傾向を示し、このことから作製された窒化ホウ素が p 型伝導を示すことが示唆される。

仕事関数の大きな Ni は窒化ホウ素に対して、ほぼ Ohmic 的に振る舞う結果を得た。

窒化ホウ素薄膜を p-Si(100)基板および n-Si(100)基板上に同時に成長させた BN/Si 構造に対する電流電圧特性を評価し、BN/n-Si 構造に対しては整流性が確認されたが、BN/p-Si 構造に対しては顕著な整流性は観測されなかった。このとき BN に対する電極は Ni を用いた。この結果から考えても作製された窒化ホウ素薄膜は p 型伝導を示すと考えられる。

導電率の温度依存性から室温付近では広範囲ホッピング伝導による電気伝導が起こっていると考えられる。

## 参考文献

---

- [1]高本進、稻本直樹、中原勝儀、山崎昶 編集: 化合物の辞典 (朝倉書店).
- [2]R. Geick, C. H. Perry and G. Rupprecht: Phys. Rev. 146 (1966) 543.
- [3]P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall and E.A. Pascoe: Phys. Rev. 155 (1967) 1039.
- [4]S. V. Deshpande, E. Gulari, S. J. Harris and A. M. Weiner: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1757.
- [5]J. Peng, P. Zhang, Y. Guo and G. H. Chen: Mater. Lett. 29 (1996) 191.
- [6]M. Zhang, Y. Nakayama, T. Miyazaki and M. Kume: J. Appl. Phys. 85 (1999) 2904.
- [7]H. Miyajima, R. Katsumata, Y. Nakasaki, Y. Nishiyama and N. Hayasaka: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 6217.
- [8]H. X. Han and B. J. Feldman: Solid State Commun. 65 (1988) 921.
- [9]A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula and A. Schultz: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 696.
- [10]T. H. Yuzuriha and D. W. Hess: Thin Solid Films 140 (1986) 199.
- [11]A. Zunger, A. Katzir and A. Halperin: Phys. Rev. B13 (1976) 5560.
- [12]D. M. Hoffman, G. L. Doll and P. C. Eklund: Phys. Rev. B30 (1984) 6051.
- [13]E. O. Kane: Phys. Rev. 127 (1962) 131.
- [14]K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N. Gamo, S. Tagawa, T. Sugino and T. Ando: Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 28.
- [15]H. B. Michaelson: J. Appl. Phys. 48, 11 (1977) 4729.

## 第5章 窒化ホウ素薄膜の電子放出特性

### 5.1. 緒言

ダイヤモンド、カーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーなどの炭素系材料が電子放出素子として注目を浴びる一方で、窒化ホウ素、窒化アルミニウム<sup>[1],[2],[3]</sup>や窒化ガリウム<sup>[4],[5],[6],[7]</sup>などの窒化物半導体もそれらのもつ特異な性質から電子放出素子への応用が期待されている。しかし、デバイス応用に向けてはその電子放出機構を明らかにし、理解することで材料の持つ特徴を最大限に発揮できることである。本章において窒化ホウ素薄膜を作製し、その電子放出特性を評価することで電子放出メカニズム解明に努めた。

### 5.2. 試料作製・電子放出特性評価

硫黄添加窒化ホウ素薄膜はプラズマアシスト CVD 法によって作製した。作製条件は表 5-1 の通りであり、成長時間を変化させることにより、n-Si(100)基板( $\rho=8.5\sim12.0\Omega\cdot\text{cm}$ )上に様々な膜厚の窒化ホウ素薄膜を準備した。この条件で作製した窒化ホウ素薄膜について評価した結果、明らかになった基礎特性を表 5-2 に示す。

表 5-1: 窒化ホウ素薄膜成長条件

N <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
BCl <sub>3</sub> 流量	0.8 sccm
H <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
圧力	1.0 Torr
温度	650 °C
RF パワー	40 W
バイアス	-200 V

表 5-2: 窒化ホウ素薄膜の基礎特性

結晶構造	六方晶、多結晶
結晶サイズ	3~5 nm
バンドギャップ	6.0 eV
電子親和力	負
Fermi 準位 (E <sub>F</sub> -E <sub>V</sub> )	2.8 eV
抵抗率	10 <sup>6</sup> Ω·cm
伝導型	p-type

電子放出特性は  $3\sim7\times10^{-7}$ Torr の圧力下で、図 5-1 に示す装置を用いて測定した。アノードには  $3\text{mm}\times3\text{mm}$  の n-Si を用い、試料とアノード間にはスペーサーとして直径  $125\mu\text{m}$  のグラスファイバーを使用した。さらに微少電流計等の回路保護のために保護抵抗  $10\text{M}\Omega$  を直列に接続している。測定に正確性を帰するために、印加電圧に対し繰り返して電流値を測定(20 回)し、それらを平均した値を放出電流とした。また本実験における電流系の測定限界は  $1\times10^{-12}\text{A}$  である。

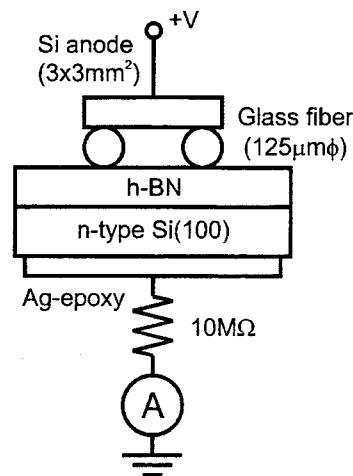


図 5-1: 測定系

### 5.3. 電子放出特性

図 5-2 のような三角ポテンシャル障壁を通して電子がトンネルするとき、電流電圧の関係は式(5-1)に従い、電子放出は Fowler-Nordheim トンネリング<sup>[8],[9]</sup>によって起こっている(詳細は付録参照)ことが知られている。

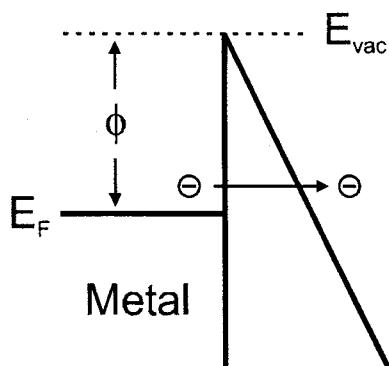


図 5-2: 三角ポテンシャル

$$J = \frac{A(\beta E)^2}{\phi} \exp(-B\phi^{3/2}/\beta E) \quad (5-1)$$

ここで、 $J$  は電子放出電流密度であり、 $\phi$  は仕事関数、 $E$  は印加電界である。また  $\beta$  は試料表面のランプネスに関する定数で電界集中因子と呼ばれており、無次元因子である。表面が平坦な面をしている場合、電界集中因子  $\beta=1$  である。また、 $A$ 、 $B$  は比例定数である。この式(5-1)は Fowler-Nordheim の式と呼ばれ、横軸に印加電圧の逆数( $1/V$ )を縦軸に  $I/V^2$  の対数をプロットした図を F-N プロットと呼ぶ。この F-N プロットが直線を示す場合、試料からの電子放出特性は F-N トンネリングに従っていることが分かる。典型的な電子放出特性の測定結果を図 5-3 に示し、F-N プロットを挿入図に示した。この試料は膜厚 20nm の BN 薄膜である。この F-N プロットが直線を示していることから BN 薄膜からの電子放出は F-N トンネリングによるものであると分かる。

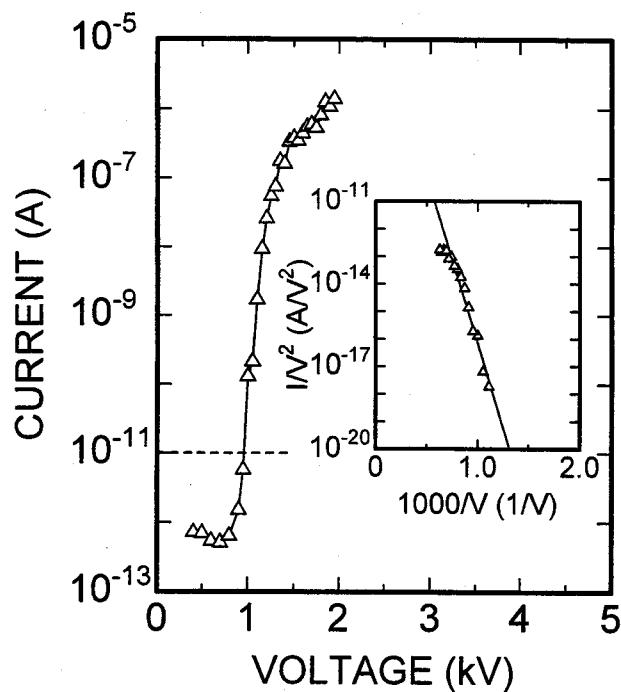


図 5-3: 電子放出特性

F-N プロットが直線を示すとき、F-N プロットの傾きおよび F-N プロットと縦軸切片には仕事関数  $\phi$  と表面の電界集中因子  $\beta$  が含まれており、仕事関数と電界集中因子の両方が求まる。しかし切片の値には少しの誤差が大きく影響するので、傾きだけを評価の対象にする。

### 5.3.1. 膜厚依存性

BN からの電子放出機構を理解するために、成長時間を変化させ膜厚の異なるいくつかの試料に對し電子放出特性の評価を行った。3 つの試料の電子放出特性と F-N プロットをそれぞれ図 5-4、図 5-5 に示す。F-N プロットの直線性から電子放出は F-N トンネリングにより起こっていることが分かる。

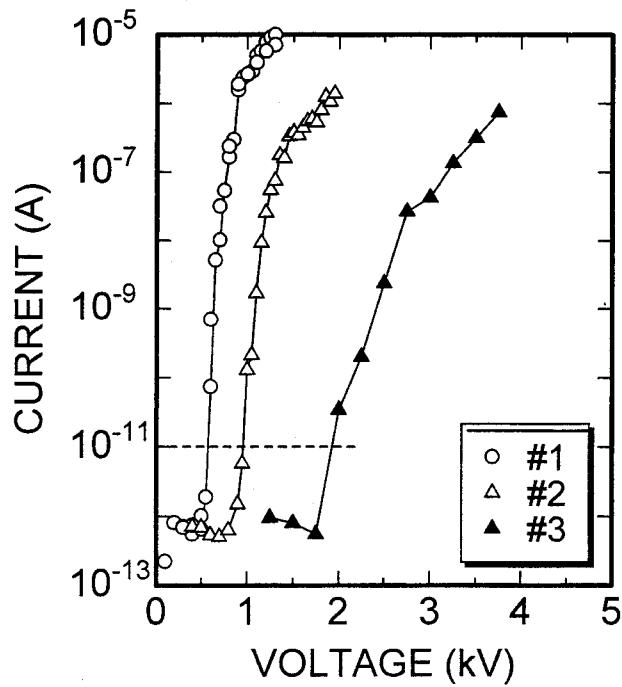


図 5-4: 電子放出特性

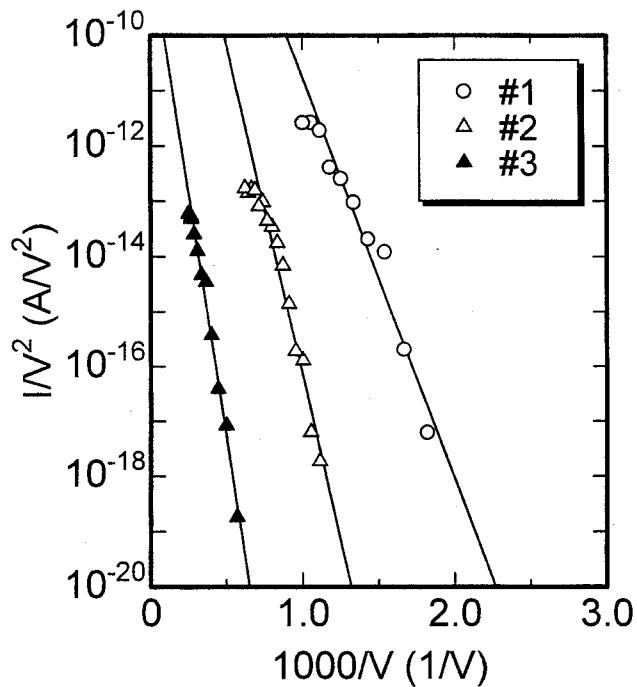


図 5-5: F-N プロット

本実験における、電流計の測定限界が  $1 \times 10^{-12} \text{ A}$  であることから、 $1 \times 10^{-11} \text{ A}$  の放出電流が得られたときの印加電圧を電子放出の閾値電圧として比較する。表 5-3 に膜厚と電子放出閾値電圧の関係および図 5-6 にそのグラフを示す。

表 5-3: 膜厚と閾値電圧

Sample No	Thickness (nm)	Turn-on Voltage (V)
#1	70	610
#2	20	1040
#3	70	1900
#4	200	1660
#5	150	2100

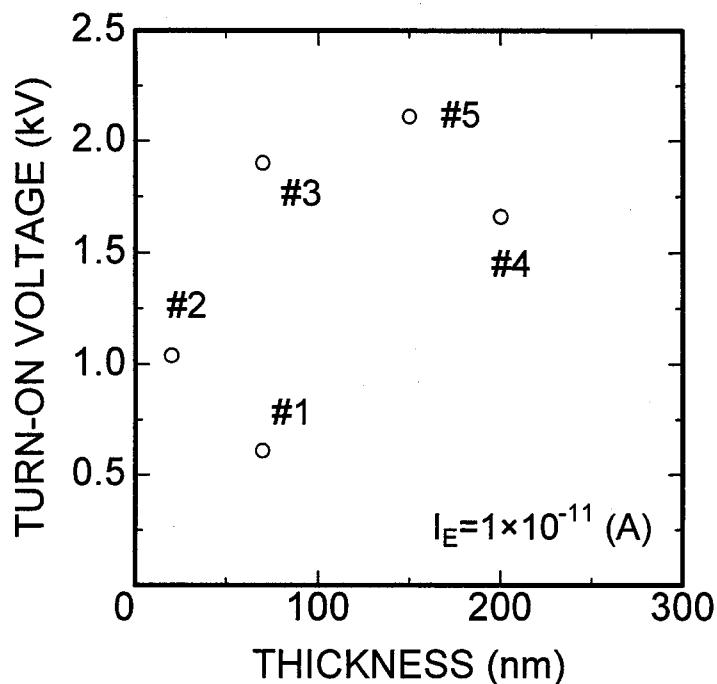


図 5-6: 膜厚と閾値電圧

理想的には膜厚が大きくなれば BN に印加される電圧も大きくなるため、駆動電圧も大きくなることが予想されるが、グラフから明らかなように膜厚と閾値電圧の間には関係が見られない。この場合、膜厚以外に電子放出を大きく支配している要因として表面モフォロジーが考えられ、原子間力顕微鏡による観察を試みた。

### 5.3.2. 表面ラフネス依存性

表面ラフネスと電子放出特性の関係を評価するため表面モフォロジーを原子間力顕微鏡により観測した。試料#2 の AFM 像を図 5-7 に示し、表面ラフネスを図 5-8 に示す。

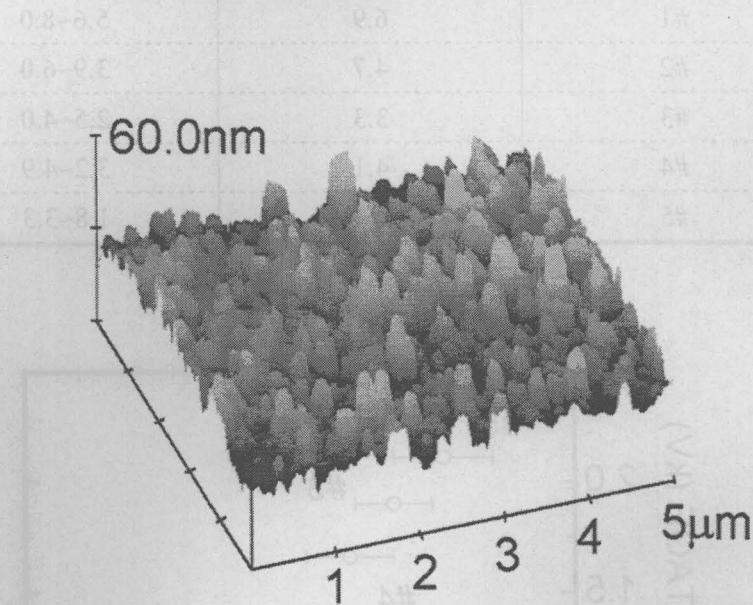


図 5-7: AFM 像(試料#2)

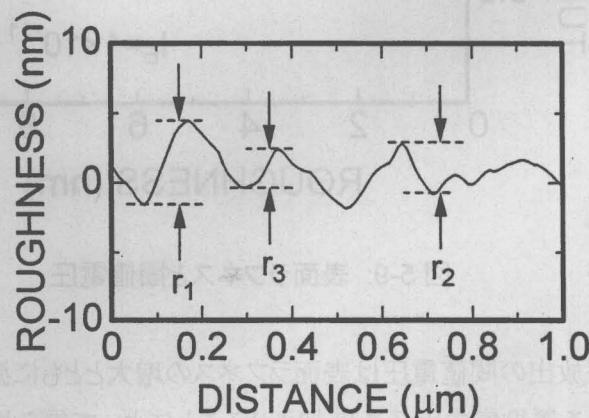


図 5-8: 表面ラフネス(試料#2)

表面粗さプロファイルにおいて、窒化ホウ素表面の凹凸の大きいものから  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  とする。しかし、場所によって表面ラフネスの不均一性が観察されるので、異なる 3箇所についてのラフネスを測定することで、合計 9点の凹凸の平均値をラフネスのデータとして採用した。また、最大値と最小値の範囲をエラーバーで示すことに定義した。以上の結果を表 5-4 に、図 5-9 に閾値電圧と表面ラフネスの関係を示す。

表 5-4: 表面ラフネス

Sample No	Roughness (nm)	Min~Max (nm)
#1	6.9	5.6~8.0
#2	4.7	3.9~6.0
#3	3.3	2.5~4.0
#4	4.1	3.2~4.9
#5	2.4	1.8~3.3

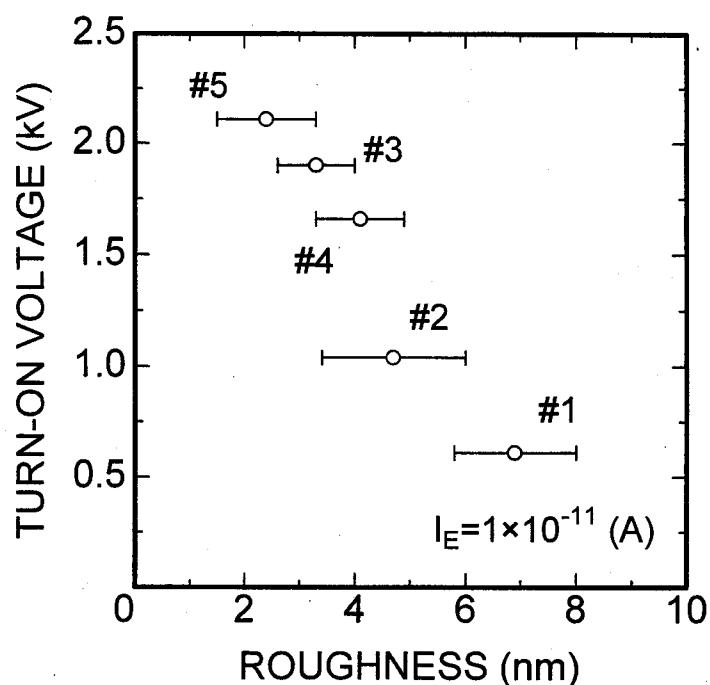


図 5-9: 表面ラフネスと閾値電圧

以上の結果から電子放出の閾値電圧は表面ラフネスの増大とともに減少する結果を得た。これは窒化ホウ素表面における電界集中因子を増加させることによって得られた結果であり、次項で窒化ホウ素からの電子放出機構について考察する。

#### 5.4. 壕化ホウ素の電子放出機構

これまでの実験結果をもとに壻化ホウ素からの電子放出機構について考える。BN/n-Si に対して高電界が印加されたとき、理想的には図 5-10 のようなバンド図が考えられる。ただし、n-Si に対して本実験における BN 薄膜は抵抗率が十分に大きいためここでは絶縁体と考えてバンド図を描いてい る。

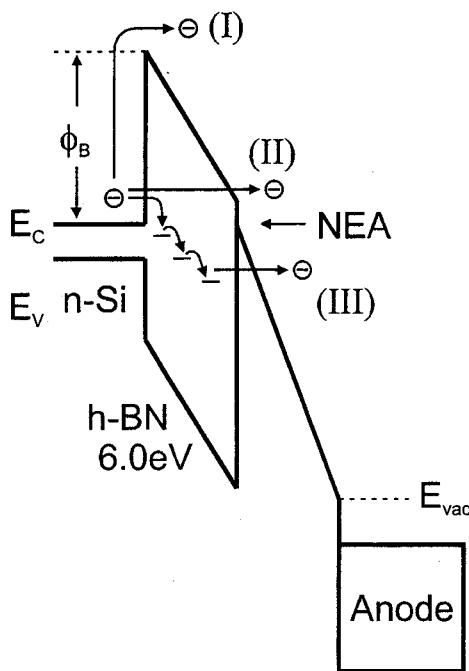


図 5-10: バンド図

壻化ホウ素表面は負性電子親和力を示すことから、真空準位は BN 伝導帯よりも低エネルギー位置に存在する。また、Fermi 準位は紫外光電子分光法により価電子帯上端から 2.8eV 高エネルギー側に存在することが分かっている<sup>[10]</sup>。また、測定系に加えられた電圧はその大部分が真空中に印加される。印加電界により n-Si 伝導帯の電子が BN 薄膜を通過し、表面から真空中へと放出された後、アノードに到達する際に考えられ得る輸送過程を(I)、(II)、(III)に示した。

- (I) p-BN/n-Si の pn 接合における電子注入の後、負性電子親和力を示す BN 表面から真空中へと放出される過程
- (II) n-Si 伝導帯の電子が Fowler-Nordheim トンネリングにより BN 伝導帯へ直接注入され、その後 BN 薄膜の NEA 表面から真空中へと放出される過程
- (III) n-Si 伝導帯の電子が Fermi 準位付近に存在する局在準位をホッピング伝導することにより、BN 表面まで到達し、欠陥準位と真空準位の間の障壁を F-N トンネリングにより真空中へと放出される過程

さて、(I)~(III)の放出過程の妥当性について議論する。まず、(I)の過程は pn 接合における電子注入により支配されているという考えに基づくものである。しかし、図 5-5 に示されるように F-N プロットが

直線を示すことから、電子放出特性はF-Nトンネリングによるため、pn接合における電子注入過程(I)は却下される。

次に過程(II)について考える。この過程はBN/n-Si界面においてF-Nトンネリングが起こっていることを意味している。少なく見積もってもn-Si伝導帯とBN伝導帯との間には3eVの障壁が存在する。鏡面研磨Si基板を用いていることから、BN/n-Si界面における電界集中の効果が小さいとすると、F-Nの式から3eVもの障壁をトンネリングするには数kV/ $\mu$ m以上もの高電界を必要とすることになり、実験結果を説明することができない。以上から過程(II)を支持することは難しい。

前章の窒化ホウ素薄膜の電気的特性評価から室温付近の温度領域ではホッピング伝導を示唆する結果を得た。その結果から電子がホッピング伝導するような準位が存在することを示唆している。また前項における評価において、BNからの電子放出特性は表面ラフネスに大きく依存していることが明らかになり、閾値電圧は表面ラフネスの増大とともに減少する結果を得た。これらの結果は過程(III)を支持する結果であり、BN薄膜からの電子放出は、BN薄膜をホッピング伝導することにより表面まで到達し、Fermi準位付近の欠陥準位と真空準位の間の障壁をF-Nトンネリングにより真空中へと放出されていると考えることができる。

## 5.5.結言

本章では、窒化ホウ素薄膜からの電子放出特性のメカニズム解明に努め、以下の知見を得た。

窒化ホウ素からの電子放出特性のFowler-Nordheimプロットが直線を示すことから、窒化ホウ素から放出される電子はF-Nトンネリングによって起こっていることを明らかにした。

膜厚の異なる窒化ホウ素薄膜を作製し、原子間力顕微鏡により表面形状および表面ラフネスプロファイルを評価することで、窒化ホウ素薄膜の電子放出は膜厚よりも表面ラフネスに大きく依存していることを示した。

表面ラフネスの増大により、電子放出閾値電圧が低減する結果を得た。このことから、電子放出特性の向上には薄膜表面における電界集中因子を増大させることが効果的な方法であると考えられる。

窒化ホウ素からの電子放出機構について、電子は窒化ホウ素薄膜内のFermi準位付近に存在する欠陥準位を広範囲ホッピング伝導によって表面まで到達し、表面の障壁をF-Nトンネリングしていることが明らかになった。

## 参考文献

---

- [1]M. Kasu and N. Kobayashi: Appl. Phys Lett 76 (2000) 2910.
- [2]M. Kasu and N. Kobayashi: J. Cryst. Growth 221 (2000) 739.
- [3]M. Kasu and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett 78 (2001) 1835.
- [4]S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1184.
- [5]B. L. Ward, O. -H. Nam, J. D. Hartman, S. L. English, B. L. McCarson, R. Schlesser, Z. Sitar, R. F. Davis and R. J. Nemanich: J. Appl. Phys. 84 (1998) 5238.
- [6]R. D. Underwood, S. Keller U. K. Mishra, D. Kapolnek, B. P. Keller and S. P. DenBaars: J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998) 822.
- [7]T. Kozawa, M. Suzuki, Y. Taga, Y. Gotoh and J. Ishikawa: J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998) 833.
- [8]R. H. Fowler and L. W. Nordheim: Proc. Roy. Soc. (London) A119, (1928) 173.
- [9]L. W. Nordheim: Proc. Roy. Soc. (London) A121, (1928) 626.
- [10]P. H. Loh, I. Sakaguchi, M. N. Gamo, S. Tagawa, T. Sugino and T. Ando: Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 28.

## 第6章 窒化ホウ素薄膜の冷陰極への応用

### 6.1. 緒言

前章までに得られた結果から、窒化ホウ素薄膜からの電子放出において、電子放出特性の向上には表面ラフネスを増大させることによる電界集中因子の増大が効果的であることが明らかになった。そこで、表面ラフネスの大きな基板上に窒化ホウ素薄膜を成長させることにより表面ラフネスの大きな試料を作製し、電子放出特性の向上を目指した。さらに電子放出機構を検討することで、これまでとは全く異なる機構での電子放出を期待できる新しい構造を提案し実現を目指した。

### 6.2. 立方晶窒化ホウ素微粒子

電界集中因子を増大させるために立方晶窒化ホウ素(c-BN)粒子を利用した。表面に立方晶窒化ホウ素を散りばめた基板を準備し、その上に窒化ホウ素薄膜を作製した試料の電子放出特性および表面形状を評価した。試料作製プロセスを図 6-1 に示し、微粒子固定のために表 6-1 の条件によって、膜厚 100nm の窒化ホウ素薄膜をコーティングした。比較のため、同時に n-Si(100)基板にも窒化ホウ素薄膜を堆積した。

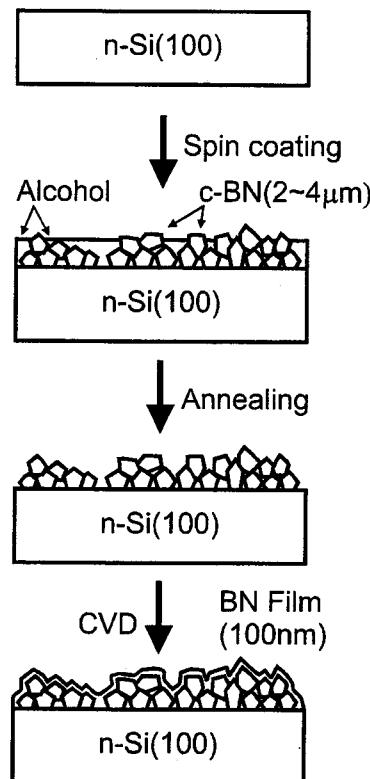


図 6-1: 試料作製プロセス

表 6-1: 窒化ホウ素薄膜成長条件

N <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
BCl <sub>3</sub> 流量	0.8 sccm
H <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
圧力	1.0 Torr
温度	650 °C
RF パワー	40 W
バイアス	-200 V
堆積時間	180 min

作製された c-BN 微粒子試料の表面の光学顕微鏡写真を図 6-2 に、表面ラフネスを図 6-3 に示す。

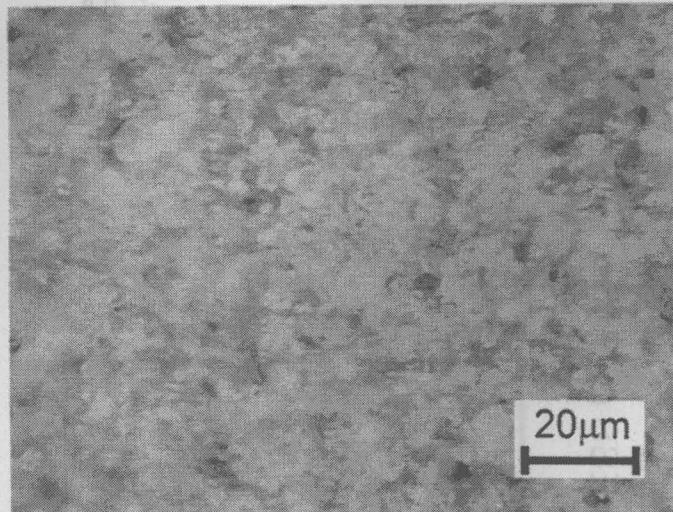


図 6-2: 表面モロジー

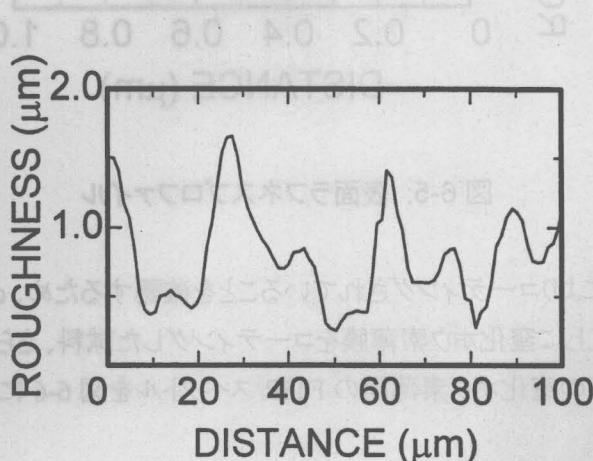


図 6-3: 表面ラフネスプロファイル

一方、n-Si(100)基板上の窒化ホウ素薄膜の AFM 像と表面ラフネスをそれぞれ図 6-4、図 6-5 に示す。

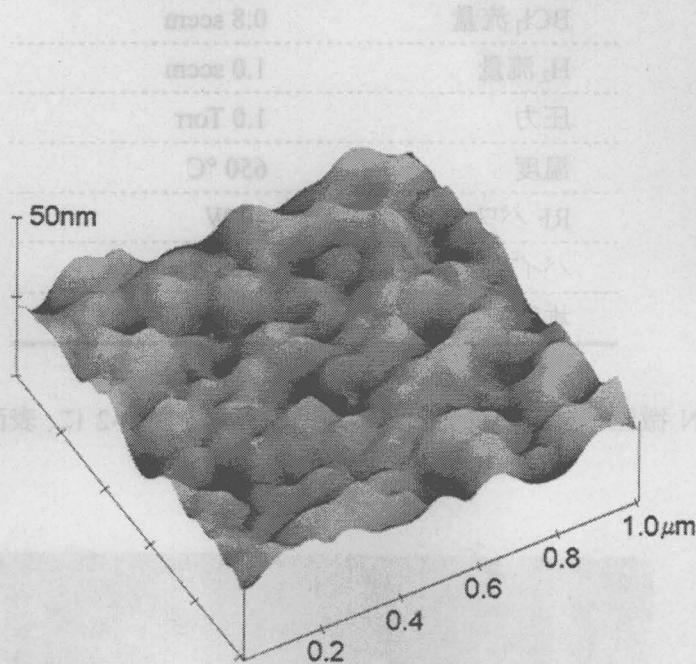


図 6-4: AFM 像

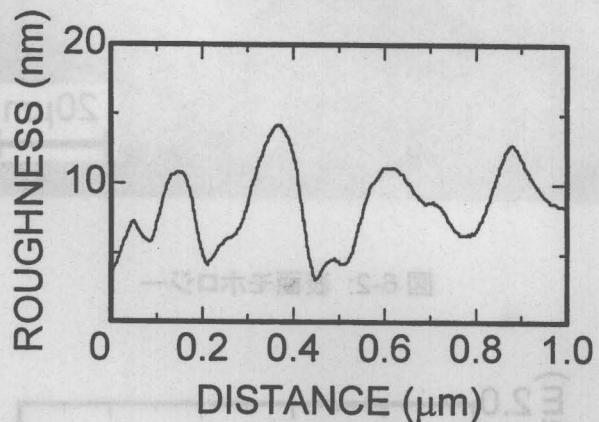


図 6-5: 表面ラフネスプロファイル

試料が窒化ホウ素薄膜によりコーティングされていることを確認するため、c-BN 微粒子を散りばめた基板、c-BN 微粒子基板上に窒化ホウ素薄膜をコーティングした試料、さらには微粒子基板と一緒に作製した n-Si(100)基板上の窒化ホウ素薄膜の FTIR スペクトルを図 6-6 に示す。

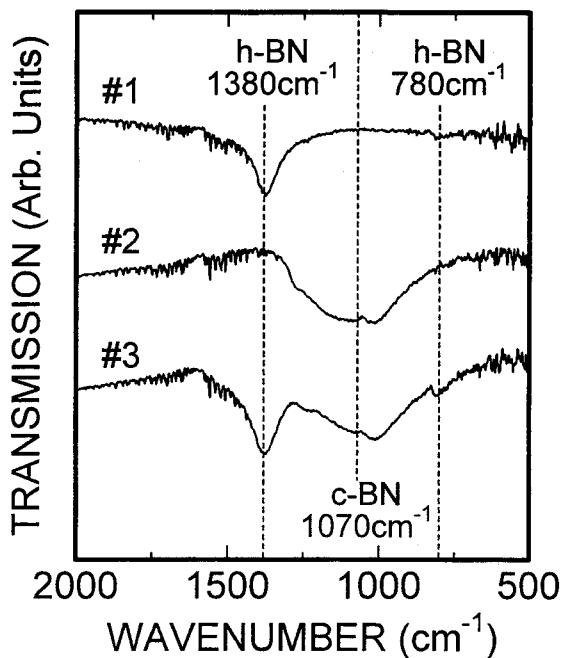


図 6-6: FTIR スペクトル

測定された FTIR スペクトルにおいて、c-BN 微粒子基板上の FTIR 基板には c-BN の存在を示す  $1070\text{cm}^{-1}$  のピークだけでなく、それ以外のピークも  $960\text{cm}^{-1}$  付近に確認されるが、これは微粒子コーティングの際に使用したイソプロピルアルコールによるものであると考えられる<sup>[1]</sup>。一方、窒化ホウ素堆積後の FTIR スペクトルにおいて、いずれの試料に対しても六方晶窒化ホウ素の存在を示す  $1380\text{cm}^{-1}$  と  $780\text{cm}^{-1}$  のピークが確認され、確かに試料が h-BN によってコーティングされていることが確認される。

それぞれ、c-BN 微粒子試料および同時に作製した、Si 基板上の窒化ホウ素の電子放出特性を図 6-7 に示す。Si 基板上の試料に比べて、c-BN 微粒子を散りばめた試料を窒化ホウ素薄膜でコーティングした試料からの電子放出特性が向上していることが明らかである。低電圧で電子放出が確認され、更には放出電流も増大している。電子放出特性の F-N プロットにおいては BN/c-Si 試料は一直線を示すのに対して、c-BN 微粒子試料からの F-N プロットは直線部分が 2 個所存在することが確認できる。高電圧領域における F-N プロットの傾きは両試料共に同じ傾きをしている。これはコーティングに用いた窒化ホウ素薄膜からの電子放出を示唆する結果である。一方、c-BN 微粒子試料の低電圧領域における F-N プロットの傾きであるが、窒化ホウ素薄膜からの電子放出を示す F-N プロットの傾きに対して緩やかである。これは、c-BN 微粒子を用いたことにより表面の電界集中因子が増大したためであると考えられる。また、電流密度の増大は微粒子を散りばめたことによる放出電流スポットが増加したためであると考えられる。

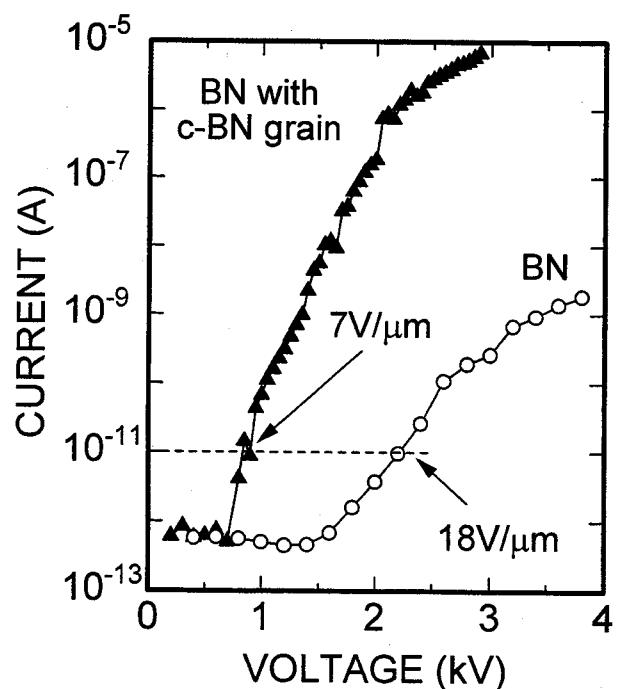


図 6-7: 電子放出特性

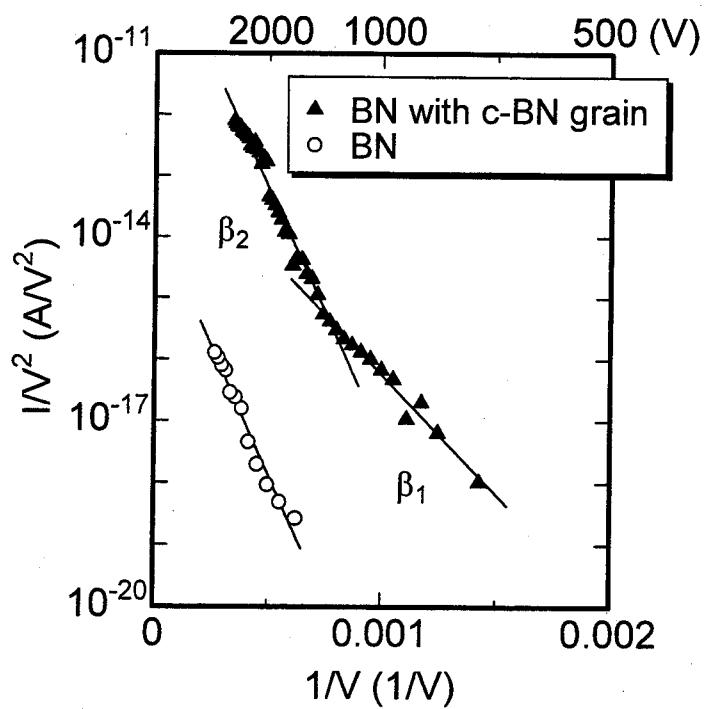


図 6-8: F-N プロット

### 6.3.窒化ガリウム

窒化ガリウム薄膜は窒化ホウ素、窒化アルミニウムやダイヤモンドとは異なり正の電子親和力を有する材料である。そのため低抵抗の n 型窒化ガリウムを作製しても、電界印加による電子放出を引き起こすには窒化ガリウム伝導帯と真空準位との障壁をトンネルするほどの高電界を与える必要がある。窒化ガリウムの電子親和力は 2.7~3.3eV と報告されており<sup>[2],[3]</sup>、これほどの障壁をトンネルするには  $10^3 \text{V}/\mu\text{m}$  もの高電界を印加しなければならない。そこで第 5 章で報告した窒化ホウ素と同じように表面のラフネスを増大させることによって、電界集中の効果を利用することが効果的である。表面において大きな電界集中因子を得るため、ピラミッド形状をした窒化ガリウムの作製など様々な窒化ガリウム試料が作製されている<sup>[4],[5],[6],[7]</sup>。しかしながら、成長条件の制御やプロセス処理の多段階化により、表面ラフネスを制御した窒化ガリウムを得ることは簡単ではない。ここでは、さらに簡単な方法による電界集中因子の増大を実現するために水素プラズマ処理を施した。

#### 6.3.1.水素プラズマエッチング

本実験で用いた窒化ガリウム試料は、減圧有機金属化学堆積(MOCVD)法によって作製され、成長条件を表 6-2 に示す。試料の構造は図 6-9 の通りであり、サファイア基板上にバッファ層として窒化アルミニウムを 40nm 堆積させ、Si ドープの n 型の窒化ガリウムを作製した。ホール測定により n 型が確認されており、電子濃度は室温において、 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  である。

表 6-2: 窒化ガリウム成長条件

原料ガス	TMG, TMI, NH <sub>3</sub>
ドーパントガス	SiH <sub>4</sub>
圧力	50 Torr
温度	1100 °C
時間	60 min

TMG: tri-methyl-gallium, TMI: tri-methyl-indium

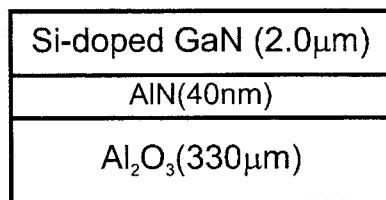


図 6-9: 試料の構造

まず、水素プラズマ処理を施す前の窒化ガリウムの原子間力顕微鏡による表面形状を図 6-10、表面ラフネスプロファイルを図 6-11 に示す。非常に平坦な表面をしており、ラフネスは第 5 章において窒化ホウ素の表面ラフネスを評価した方法と同様にして求めた。

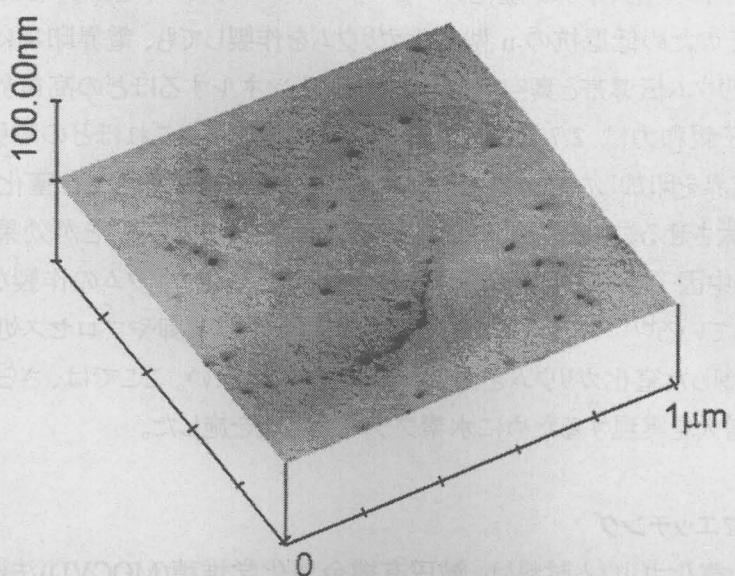


図 6-10: AFM 像

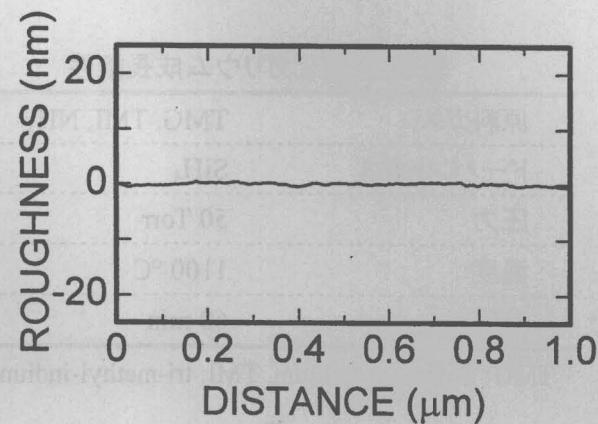


図 6-11: 表面ラフネスプロファイル

窒化ガリウムが水素プラズマによってエッチングされることに注目し、窒化ガリウム表面のラフネスを増大させるためにマイクロ波による水素プラズマを利用した。基準となる水素プラズマ条件は表 6-3 の通りであり、この条件で処理した窒化ガリウムの AFM 像を図 6-12 に、表面ラフネスプロファイルを図 6-13 に示す。マイクロ波プラズマ処理は、第 3 章においてダイヤモンド作製の際に用いた装置に水素ガスのみを導入することによって行った。

表 6-3: 水素プラズマ条件

H <sub>2</sub> 流量	50 sccm
圧力	40 Torr
温度	820 °C
マイクロ波パワー	300 W
時間	5 min

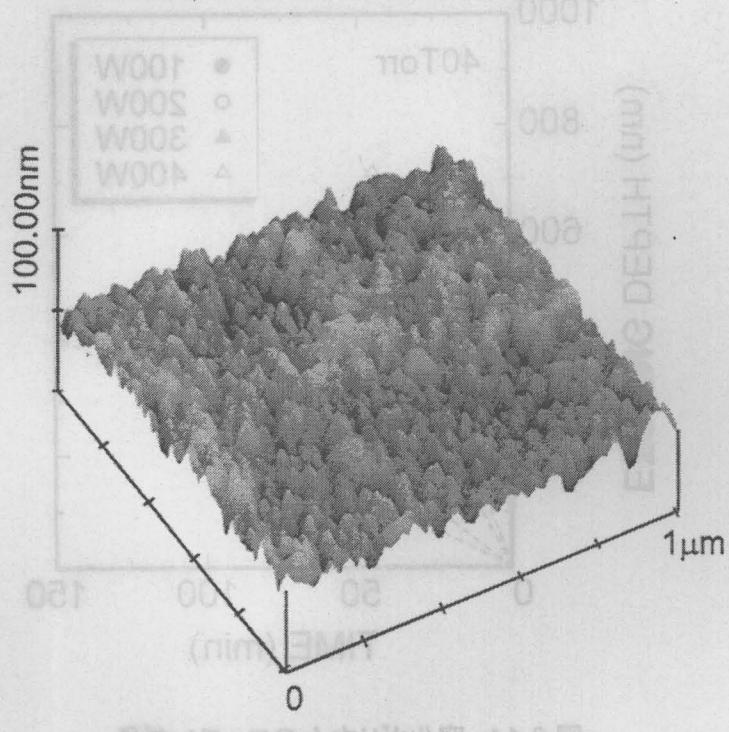


図 6-12: AFM 像(試料 A)

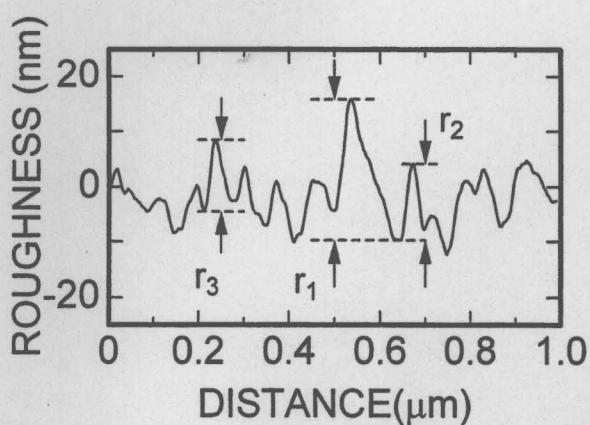


図 6-13: 表面ラフネスプロファイル(試料 A)

水素プラズマ処理によって、窒化ガリウムがエッチングされることから、エッティングレートを評価した。まず、表 6-3 における水素プラズマ処理条件のうち、マイクロ波パワーのみを変化させて、エッティング

レートのマイクロ波パワー依存性を評価した。水素プラズマ処理の際、窒化ガリウム表面にサファイア基板によりマスクすることで、段差を形成し、段差計によりその段差を評価した。ガス圧力は 40Torr に固定し、マイクロ波パワー 100, 200, 300, 400W に対して、水素プラズマ処理時間を変化させてエッチング量を測定した。その結果を図 6-14 に示す。マイクロ波パワーの増加に伴い基板温度は 780°C~850°C まで変化した。

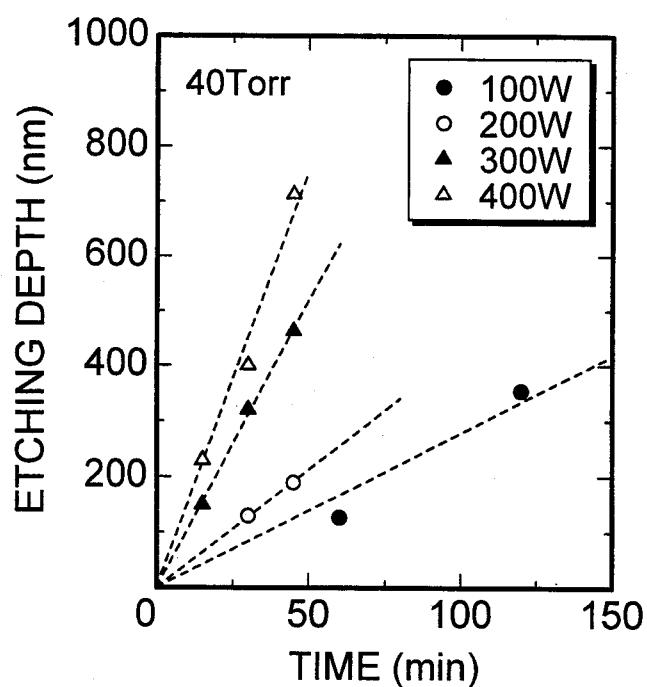


図 6-14: 窒化ガリウムのエッチング量

図 6-14 の直線の傾きから、各マイクロ波パワーにおけるエッチングレートを評価し、その結果を図 6-15 に示す。

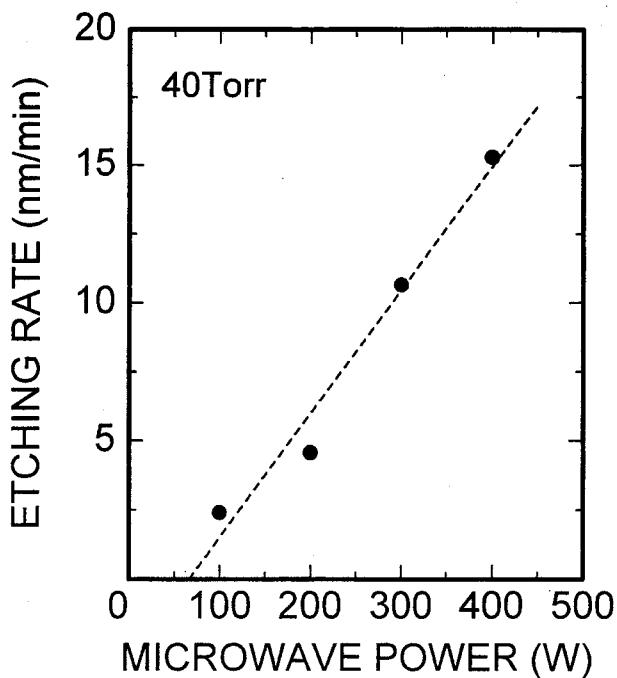


図 6-15: 窒化ガリウムのエッティングレート

図 6-15 から、マイクロ波パワー400Wにおいてエッティングレートは、15nm/minと評価された。従つて、5min の水素プラズマ処理によって窒化ガリウムは 75nm エッティングされることが明らかになった。窒化ガリウム層は 2.0 $\mu\text{m}$  あるので 5min の処理では窒化ガリウムは十分に残っているといえる。

電子放出特性には表面ラフネスが大きく影響していることを前章までに明らかにした。そこで、原子間力顕微鏡による観察から得られた表面ラフネスプロファイルから、水素プラズマ処理による表面ラフネスの変化を評価した。ただし、表面ラフネスの評価はこれまでと同じ方法で行った。ガス圧力 40Torr、処理時間 5min で固定し、マイクロ波パワーを変化させた場合の窒化ガリウムの表面ラフネスを評価した。それを図 6-16 に示す。基板温度は 790°C~850°C であった。マイクロ波パワーを変化させることにより、最大で 42nm のラフネスが形成できることを確認した。

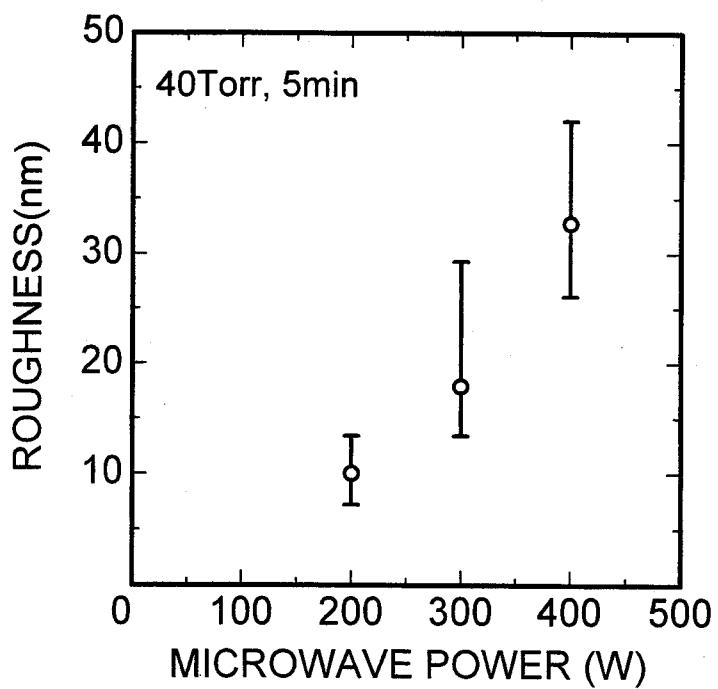


図 6-16: 表面ラフネスのマイクロ波パワー依存性

さらに、マイクロ波パワー300W、処理時間 5min と固定し、ガス圧力を変化させた場合の結果を図 6-17 に示す。この場合ではラフネスは 72nm まで増加することを確認した。

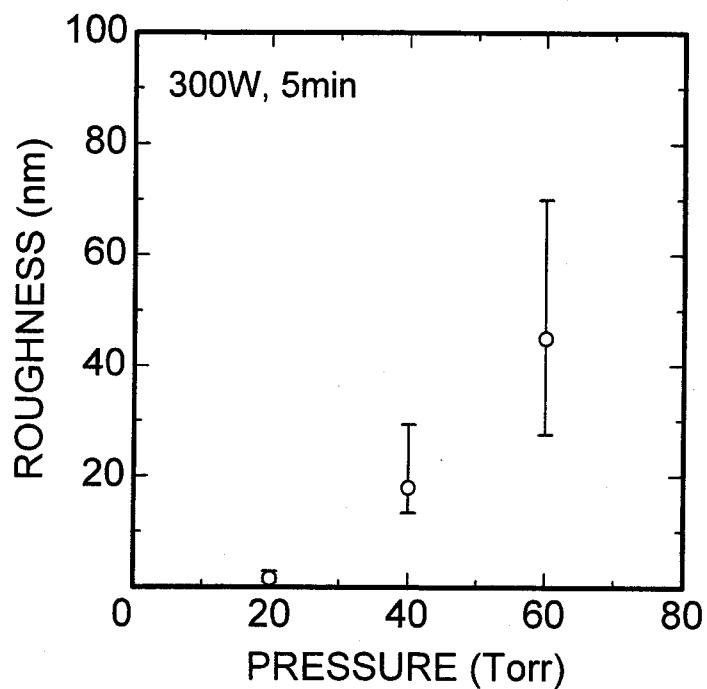


図 6-17: 表面ラフネスのガス圧力依存性

### 6.3.2. 電子放出特性

高抵抗であるサファイア基板上に作製された窒化ガリウム薄膜を利用するため n-Si 基板を用いた場合のように、電子の供給源となるカソード電極を基板裏面に作製することが不可能である。そこで図 6-18 に示されるような系で、カソード電極は窒化ガリウム表面に作製することで電子放出特性を評価した。アノード電極やスペーサーは窒化ホウ素薄膜の電子放出特性を評価した場合と同じであり、 $3\sim7\times10^{-7}$ Torr の圧力下で測定を行った。

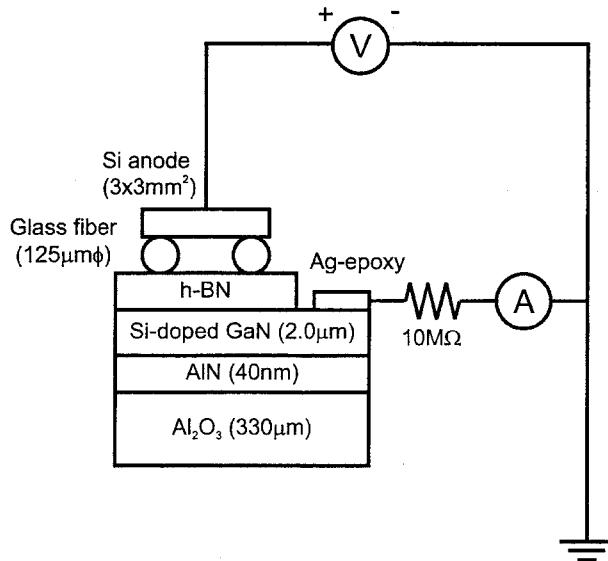


図 6-18: 測定系

ここでは、水素プラズマ処理を施した窒化ガリウム試料 A、B について評価を行った。試料 A の AFM 像および表面ラフネスプロファイルは先の図 6-12、図 6-13 に示している。ラフネスは試料 A について 13.4~29.3 nm、試料 B では 3.9~8.4 nm と見積もられた。

それぞれの電子放出特性の測定結果を図 6-19 に示す。比較のために未処理の窒化ガリウム(図 6-10 参照、ラフネス 1 nm 以下)についても測定したが、5000 V の電圧を印加しても顕著な電子放出は観測できなかった。F-N プロットについては電子放出が観測された試料 A、試料 B についてのみ図 6-20 に示した。10 pA の放出電流を得るときの電圧を閾値電圧として、試料 A では印加電圧 1550 V で得られた。アノードとカソード間距離 125 μm であることから、電界に換算すると平均閾値電界は 12.4 V/μm と見積もられた。一方、3.9~8.4 nm の表面粗さを有する試料 B については、閾値電圧は 2700 V であり平均閾値電界は 21.6 V/μm が得られた。表面粗さの増大に伴い電子放出特性の閾値電圧が減少したことから、窒化ガリウム表面の電界集中因子を増大させることが電子放出特性の改善に効果的である。

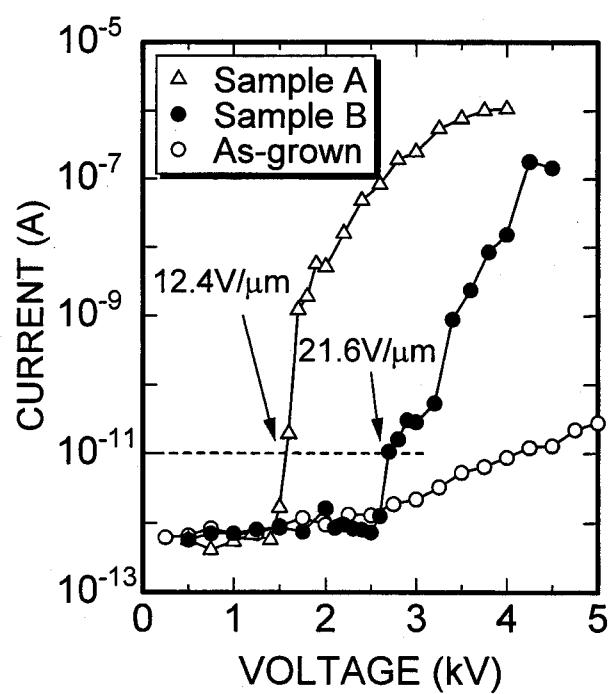


図 6-19: 電子放出特性

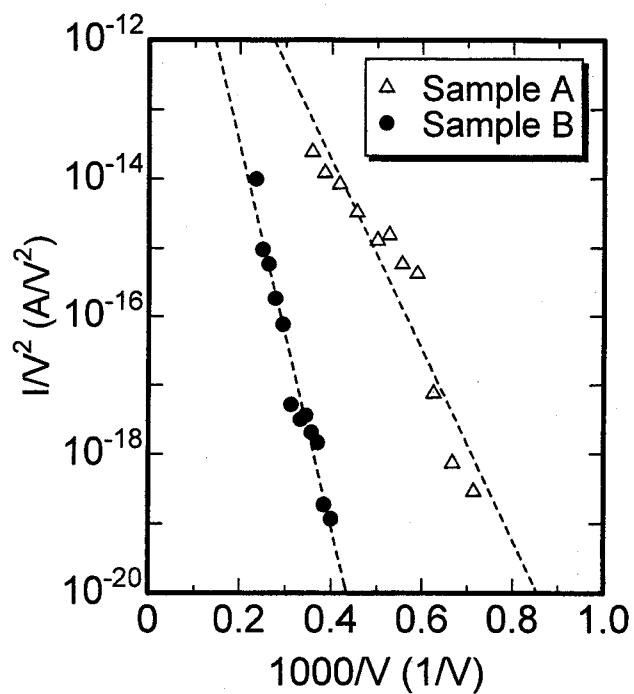


図 6-20 :F-N プロット

実験で得られた電子放出特性のF-Nプロットの直線性から、窒化ガリウムからの電子放出はF-Nトネリングによるものであると考えられる。窒化ガリウムの電子親和力が正の値( $\chi=3.3\text{eV}$ )であることから<sup>[2],[3]</sup>、電界集中因子を見積もることができる。F-Nプロットの直線の傾きから試料A、試料Bについて表6-4の結果を得た。ただし、コンバージョンファクター(Field conversion factor)はF-Nプロットの傾きから直接得ることができ、そのコンバージョンファクターに真空のギャップ(125μm)を掛けることで、電界集中因子(Field enhancement factor)を得ることができる。

表 6-4: 電界集中因子

Sample No	Field conversion factor ( $\text{cm}^{-1}$ )	Field enhancement factor
Sample A	$1 \times 10^4$	$1.25 \times 10^2$
Sample B	$6 \times 10^3$	$7.5 \times 10$

試料Aの電界集中因子は試料Bの値よりも大きな値となっている。この結果は表面ラフネスの評価と一致する結果となっている。

### 6.3.3. 窒化ホウ素薄膜コーティングによる電子放出特性改善

前節までの水素プラズマ処理による窒化ガリウムの電子放出特性をさらに改善する目的で、水素プラズマ処理を施した窒化ガリウム基板を準備し電子放出特性を評価した後、窒化ホウ素薄膜を堆積させ BN/GaN構造の試料を作製した。堆積した窒化ホウ素薄膜の膜厚は50nmである。

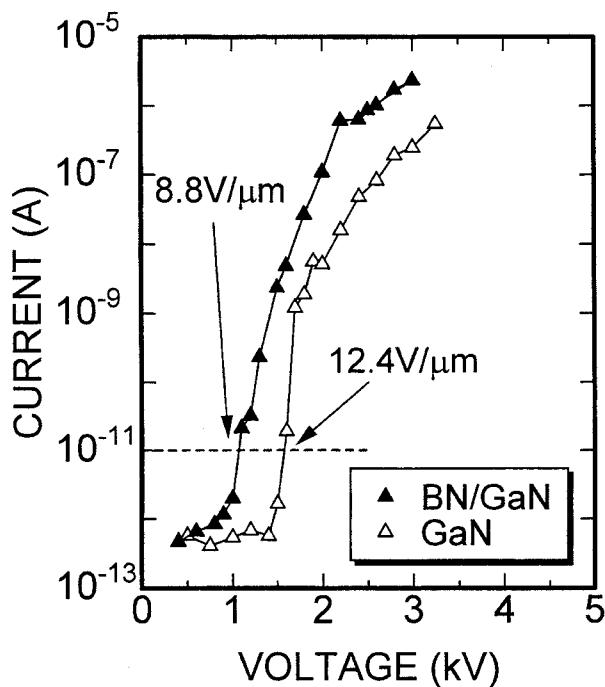


図 6-21: 電子放出特性

GaNからの電子放出特性の閾値電界  $12.4\text{V}/\mu\text{m}$  が、BN/GaN構造にすることにより  $8.8\text{V}/\mu\text{m}$  まで減少した。この減少は実効的な障壁の高さの減少によるものと考えられる。

#### 6.4. 窒化ホウ素ナノ構造

第5章において、窒化ホウ素薄膜からの電子放出機構は図6-22(a)のバンド図を用いて、表面の障壁でのF-Nトンネリングにより説明することができた。しかし、本実験におけるBN薄膜はアモルファス成分や欠陥準位を含む多結晶薄膜であることから、ダンギングボンドなどによる正の空間電荷も存在すると考えられる。もしSi基板とBN界面に正の空間電荷が存在する場合には、バンドベンディングの影響も考えなければならなくなる。そこで、図6-22(b)に示すような界面付近での正の空間電荷を考慮したバンド図を考える。

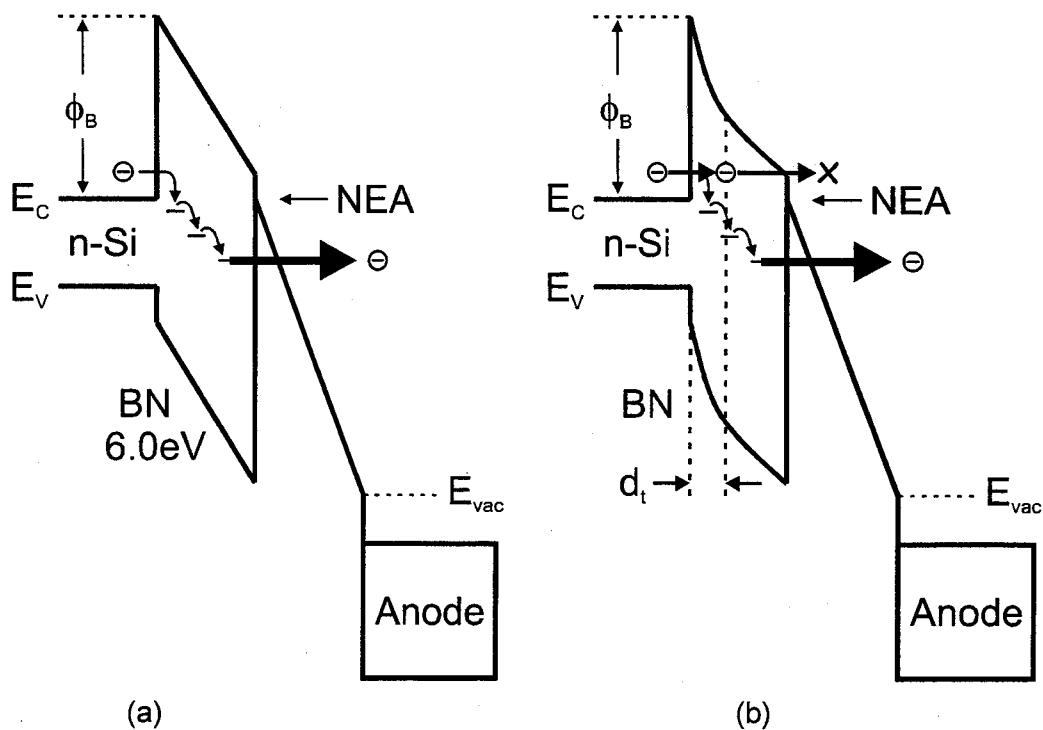


図 6-22 バンド図

図6-22(b)において、正の空間電荷が生み出す電界によってトンネルが起こるとき、そのときのトンネル幅を  $d_t$  としている。BN薄膜の膜厚が  $d_t$  よりも大きい場合には、n-Si伝導帯の電子が界面から  $d_t$  の位置にある欠陥準位までトンネルしたとしても、その後は第5章で述べたように、Fermi準位付近の欠陥準位をホッピング伝導により表面まで到達し、表面の障壁をトンネルして電子放出が起こることになる。つまり、BN薄膜の膜厚が十分に厚い場合には界面付近における正の空間電荷を考慮する必要はなく、図6-22(a)のバンド図で十分説明することができる。しかしながらBNの厚さが  $d_t$  程度になると、空間電荷により生じる電界の効果を無視することができなくなる。この電界によって  $d_t$  だけトンネルした後、電子が真空中に放出されるには2つの過程が考えられる。1つめはBN表面の真空準位が位置  $d_t$  にある欠陥準位より低い位置にある場合であり、この場合は外部からの電界はほとんど

必要なしで電子放出が起こると思われる。2つめはBN表面の真空準位が $d_t$ の位置にある欠陥準位より高い場合で、外部からの電界によって表面の障壁をトンネルすることで電子放出が起こると考えられる。いずれにしても、BNの膜厚が $d_t$ 程度になると、厚膜の場合とは全く異なり、表面でのポテンシャル障壁の低下が考えられ、電子放出特性も向上することが期待される。そこで図6-23で示されるようなバンド図により電子放出が起こる系を提案し、このような構造を窒化ホウ素ナノ構造と呼ぶことにする。

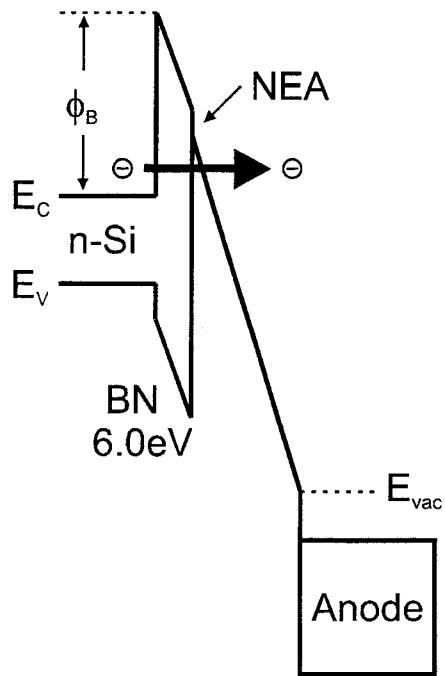


図 6-23: ナノ構造バンド図

前章までの窒化ホウ素薄膜の作製に関する研究から、表6-5の成長条件を用いると窒化ホウ素薄膜の成長速度は100nm/hと得られている。ナノ構造窒化ホウ素薄膜を期待して5minの成長により10nmの窒化ホウ素薄膜を得た。

表 6-5: 成長条件

N <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
BCl <sub>3</sub> 流量	0.8 sccm
H <sub>2</sub> 流量	1.0 sccm
圧力	1.0 Torr
温度	650 °C
RF パワー	40 W
バイアス	-200 V

成長時間 5min.で作製されたナノ薄膜の FTIR スペクトルを図 6-24 に示す。

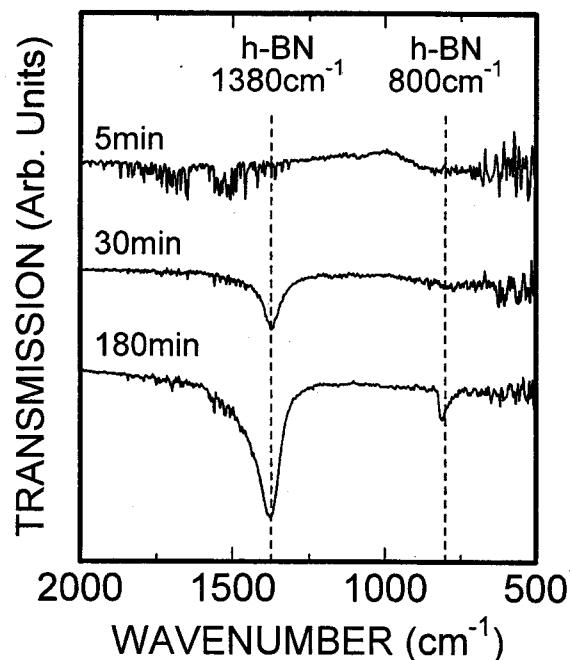


図 6-24: FTIR スペクトル

比較のために成長時間が 30min.のものと 180min.のものを同時に示した。30min.や 180min.の試料に見られるような h-BN の存在を示す顕著な吸収ピークは成長時間 5min.の試料には確認できなかつたが、段差計により約 10nm の膜が形成されていることは確認できた。5min.試料の 1500cm<sup>-1</sup> 付近のピークは h-BN の LO モードに起因するピーク(1514cm<sup>-1</sup>)との報告もあり<sup>[8]</sup>、ここでは 10nm 程度の h-BN ができていると考えられる。

新しい考えに基づいて作製された窒化ホウ素ナノ構造試料の電子放出特性を図 6-25 に示す。比較のために、前章で得られた電子放出特性も同時に示した。

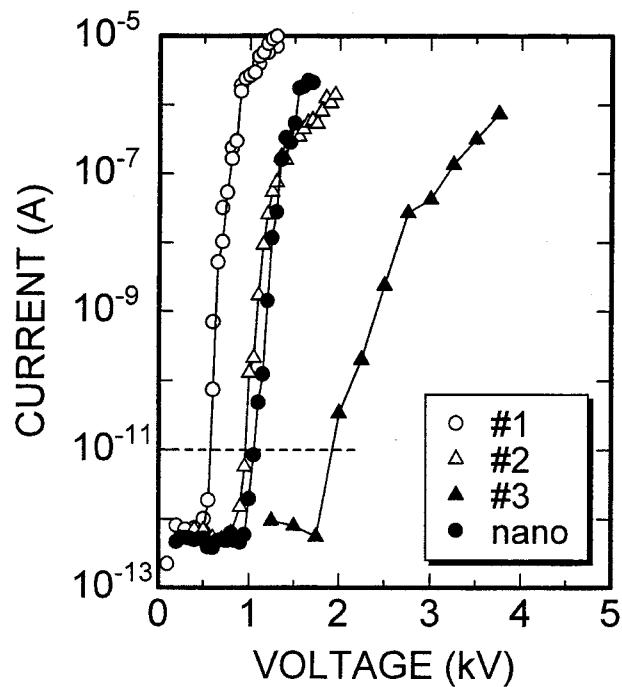
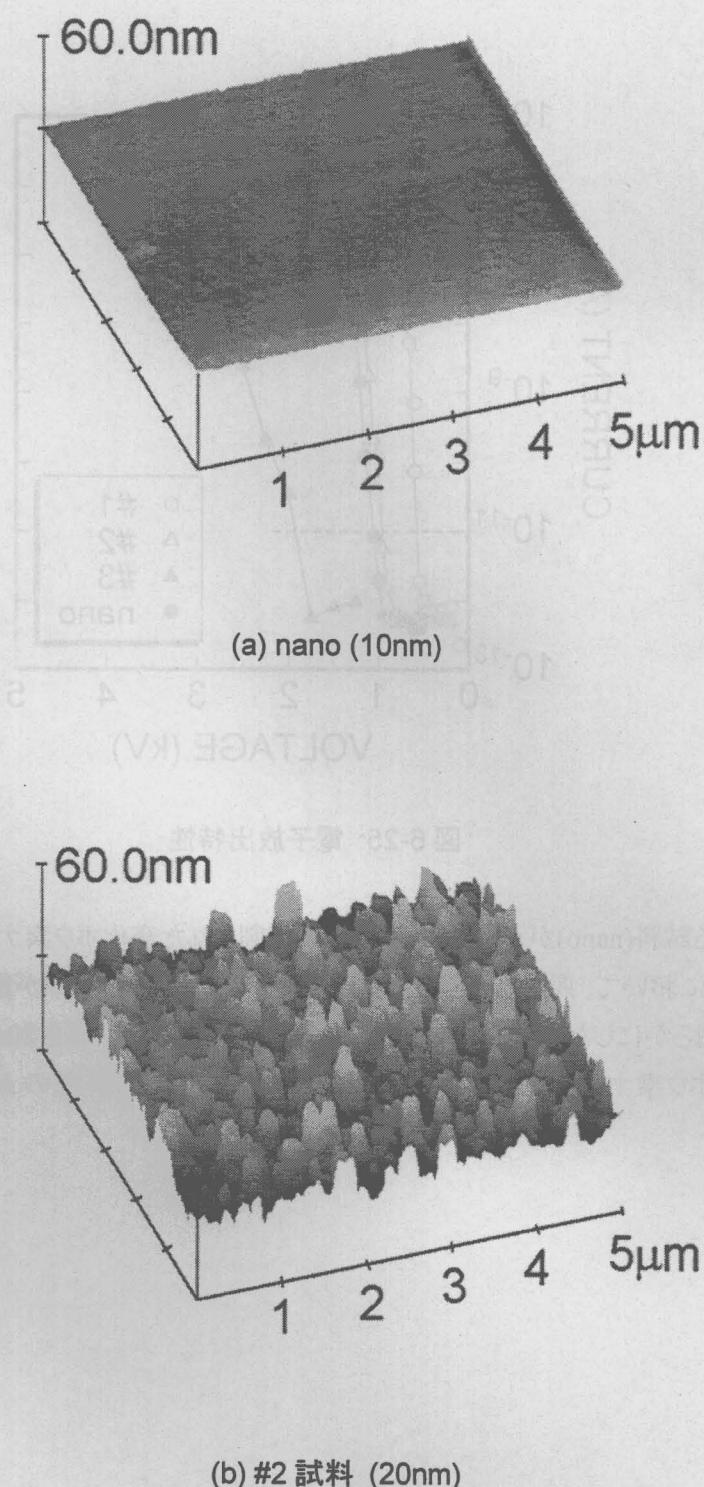


図 6-25: 電子放出特性

図 6-25 における試料(nano)が n-Si(100)基板上に作製された窒化ホウ素ナノ構造試料の電子放出特性である。前章において、厚さ 20nm 以上の窒化ホウ素で表面ラフネスが電子放出特性を大きく支配していることを明らかにしたので、比較的同じ電子放出特性を示す厚さ 20nm の試料#2 の AFM 像と比較した。窒化ホウ素ナノ構造試料の AFM 像を図 6-26(a)に、試料#2 の AFM 像を図 6-26(b)に示した。

真、ナノスケールの構造を示す。図は、試料表面の凹凸を示す3Dプロットである。



(b) #2 試料 (20nm)

図 6-26: AFM 像

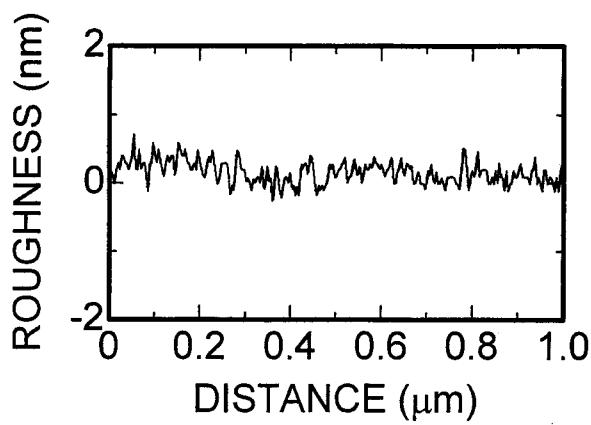


図 6-27: nano 試料の表面ラフネス

表面形状が明らかに異なっており、また図 6-27 に示されるラフネスからも窒化ホウ素ナノ構造は表面ラフネスが 0.5~0.7nm と非常に平坦な表面をしている。以上の結果をもとに、ラフネスと閾値電圧のグラフを作成すると図 6-28 を得る。この図からナノ構造試料においては、厚膜試料とは異なる機構で電子放出が起こっていると考えられる。図 6-23 のバンド図で述べたような放出機構の可能性を示唆している。

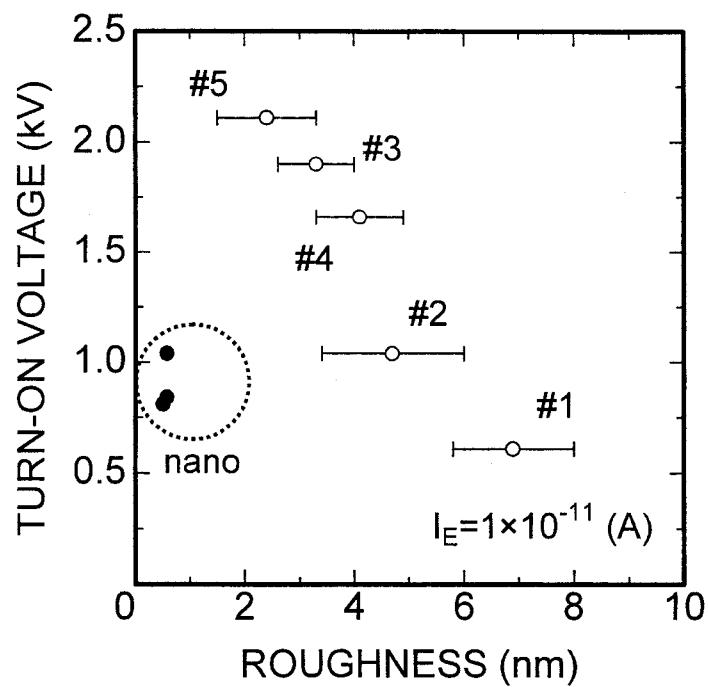


図 6-28: 閾値電圧のラフネス依存性

#### 6.4.1.窒化ガリウム基板への応用

前節において、n-Si 基板上に窒化ホウ素ナノ構造を作製することで電子放出特性の向上が得られるることを示した。Si 基板の表面のラフネスは図 6-29 に示されるように 0.3~0.6nm である。

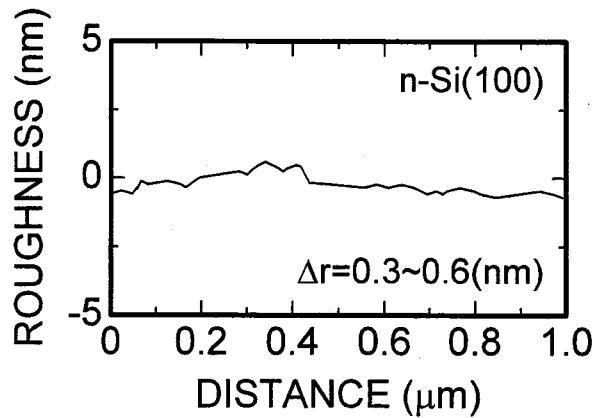


図 6-29: n-Si(100)表面ラフネス

そこで Si 基板よりも表面のラフネスが大きい GaN 基板に窒化ホウ素ナノ構造を作製することで、電子放出特性の向上を目指した。GaN 基板の表面ラフネスは図 6-30 に示すように 0.7~0.9nm である。

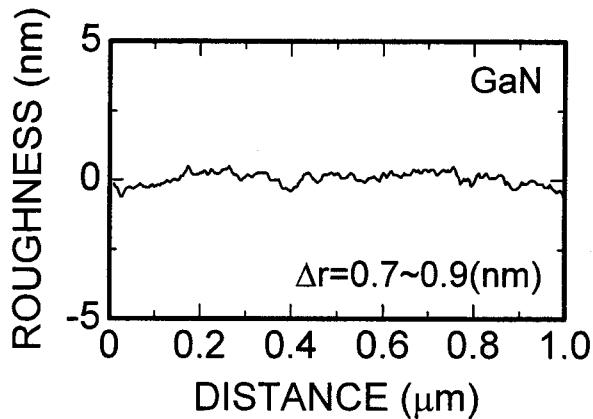


図 6-30: GaN 基板表面ラフネス

Si 基板および GaN 基板上に作製した BN ナノ構造の電子放出特性の測定結果を図 6-31 に示す。それぞれ表面の粗さは BN/Si 表面の 0.5~0.7nm に対し、BN/GaN 表面は 0.7~1.5nm である。閾値電界は平坦な Si を使用した場合 8.3V/μm に対し、GaN 基板を使用することによって 4.6V/μm にまで減少した。表面が更に粗い基板上に窒化ホウ素ナノ構造を形成することで、カーボンナノチューブに匹敵する冷陰極エミッタを薄膜による実現が期待される。

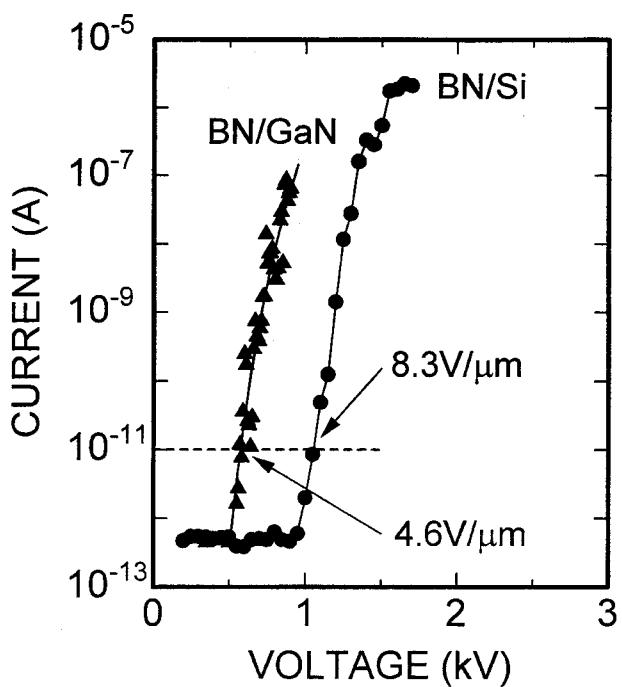


図 6-31: 電子放出特性

#### 6.4.2. グラファイトナノファイバー冷陰極への応用

冷陰極材料としてカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーも注目を浴びている。これらの材料はアスペクト比が大きいことから電界集中効果による低電圧動作が期待でき、また低抵抗であるため高い放出電流を得ることができる。そこでグラファイトナノファイバー上に窒化ホウ素ナノ構造を適用し、特性の改善を目指した。基板として用いたグラファイトナノファイバーは熱CVD法により作製されたものであり、そのSEM像を図6-32にTEM像を図6-33に示す。グラファイトナノファイバーの太さは直径15nmであることが観察された。

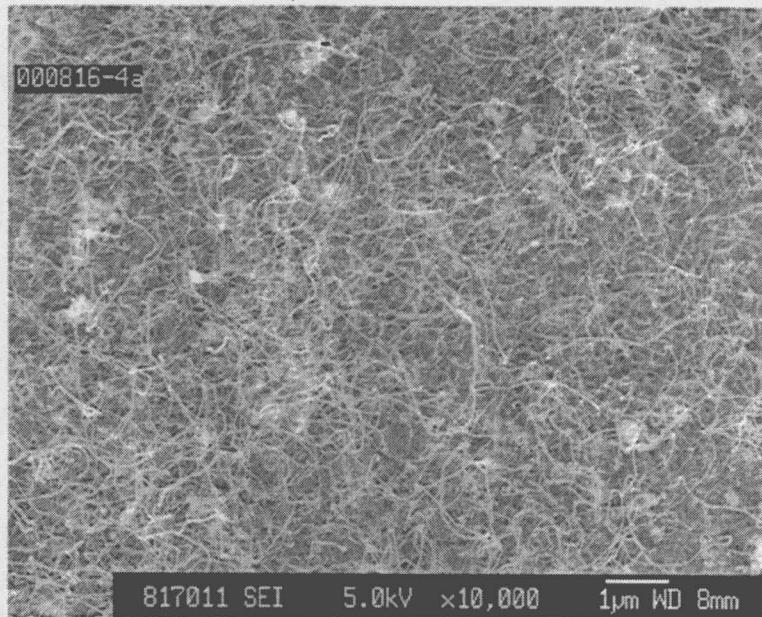


図 6-32: グラファイトナノファイバー SEM 像

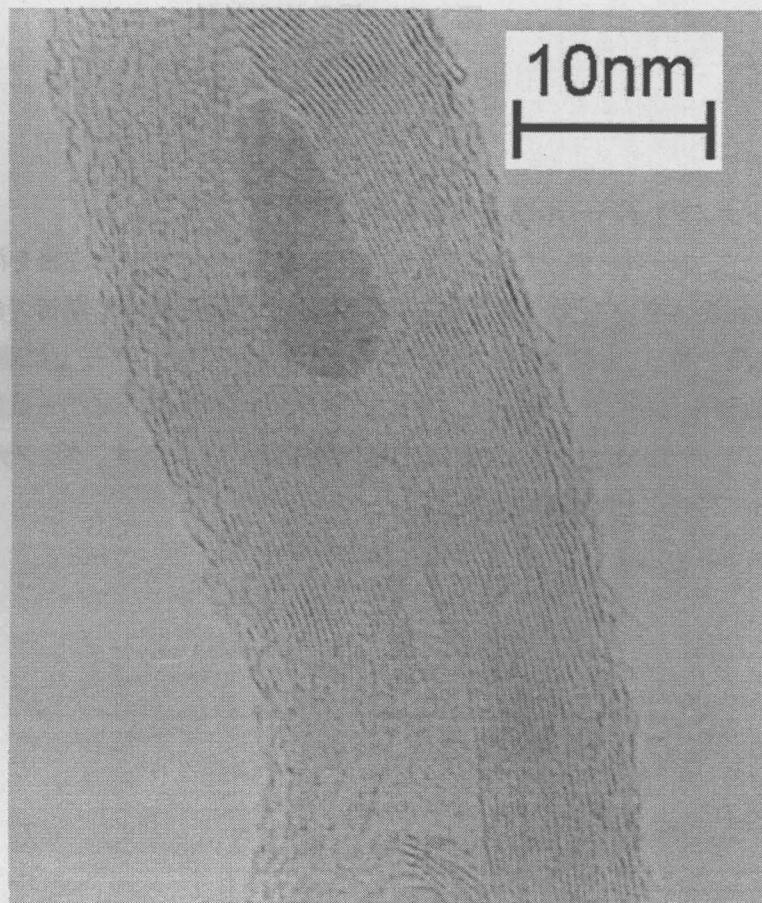


図 6-33: グラファイトナノファイバー TEM 像

グラファイトナノファイバーおよび窒化ホウ素をナノコーティングしたナノファイバーの電子放出特性を図 6-34 に示す。

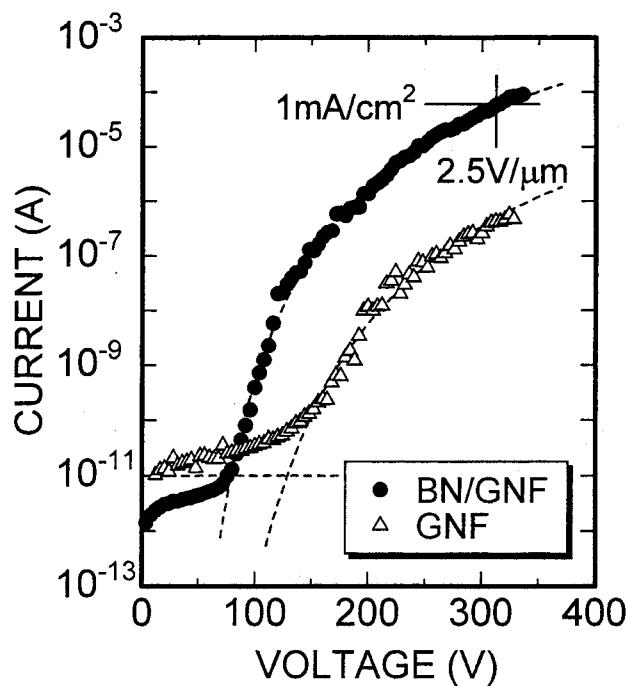


図 6-34: 電子放出特性

窒化ホウ素ナノ構造を適用することにより特性が改善できた。閾値電圧はグラファイトナノファイバーの 130V から窒化ホウ素ナノ構造により 80V まで低減することができ、放出電流も 2 オーダー程度増加した。 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  という低い閾値電界で  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の電流密度を得ることができた。窒化ホウ素によるナノ構造はどのような冷陰極にも応用することが可能であり、大きな期待が持たれる。

## 6.5.結言

本章では窒化ホウ素薄膜の冷陰極への応用として、様々な基板上に窒化ホウ素薄膜を作製し電子放出特性を評価した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

第5章までの研究結果より、窒化ホウ素薄膜の電子放出閾値電圧を低下させるには表面ラフネスを増大させことが効果的であることが明らかになった。このことから、表面ラフネスの増大による大きな電界集中因子を得るために、立方晶窒化ホウ素粒子を散りばめた基板上に窒化ホウ素薄膜を作製した。

c-BN を散りばめた窒化ホウ素薄膜において、駆動電圧の低下および放出電流の向上を顕著に示す電子放出特性が得られた。

窒化ガリウムが水素プラズマ処理によりエッチングされることに注目し、水素プラズマ処理により表面ラフネスの増大させた窒化ガリウムからの電子放出を観測した。

窒化ガリウムの水素プラズマエッチング実験を行い、マイクロ波パワーまたはガス圧力の増加と共にエッチング量が増加する結果を得た。

第5章までに得られた電子放出特性の評価結果を検討し、窒化ホウ素薄膜から新しい機構での電子放出が起こる構造を提案し、特性向上を実験的に明らかにした。

水素プラズマ処理を施した窒化ガリウム冷陰極に窒化ホウ素ナノ構造を適用することで、電子放出特性が向上する結果を得た。

グラファイトナノファイバー上に窒化ホウ素ナノ構造を応用し、電子放出の閾値電界が  $0.64\text{V}/\mu\text{m}$  にまで減少し、 $2.5\text{V}/\mu\text{m}$  の印加電界で  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  の放出電流密度を得た。

## 参考文献

- 
- [1]The Aldrich Library of FT-IR Spectra Edition II Volume 1 (ALDRICH).
  - [2]J. L. Shaw, H. F. Gray, K. L. Jensen and T. M. Jung: J. Vac. Sci. Technol. B14 (1996) 2072.
  - [3]O. -H. Nam, M. D. Michael, D. Bremser, B. L. Ward, R. J. Nemanich and R. F. Davis: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L532.
  - [4]S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1184.
  - [5]B. L. Ward, O. -H. Nam, J. D. Hartman, S. L. English, B. L. McCarson, R. Schleser, Z. Sitar, R. F. Davis and R. J. Nemanich: J. Appl. Phys. 84 (1998) 5238.
  - [6]R. D. Underwood, S. Keller U. K. Mishra, D. Kapolnek, B. P. Keller and S. P. DenBaars: J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998) 822.
  - [7]T. Kozawa, M. Suzuki, Y. Taga, Y. Gotoh and J. Ishikawa: J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998) 833.
  - [8]Y. F. Zhang, Y. H. Tang, C. S. Lee, I. Bello and S. T. Lee: Diamond Relat. Matt. 8 (1999) 610.

## 第7章 結論

第3章から第6章に至るワイドギャップ半導体の作製と冷陰極への応用に関する研究の成果を総括すると次のようになる。

第3章ではマイクロ波プラズマCVD法により、リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を作製し、その電子放出特性の評価を行った。本章で得られた知見をまとめる。

- ◆ マイクロ波プラズマCVD法により、五酸化ニリンのメタノール溶液を炭素源にしてリンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜およびリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を作製した。
- ◆ ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の作製を行う前に水素プラズマ処理を行い、高圧合成ダイヤモンド基板を洗浄することで表面ラフネスの少ないホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜が得られた。
- ◆ ラマン分光法により、作製されたリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜はグラファイト成分を全く含まない高品質のダイヤモンド薄膜であることが確認された。
- ◆ 電流電圧特性の温度依存性から、リンをドーピングしたことに起因するキャリアの活性化エネルギーは0.42eVであると評価された。
- ◆ 導電率の温度依存性を評価することで、室温付近および室温以下の温度領域においては広範囲ホッピング伝導によって電子輸送が起こっていると考えられる。
- ◆ 金属／ダイヤモンド界面における内部電子放出特性がダイヤモンドの電子放出特性を支配していることが明確となった。
- ◆ 抵抗率の異なるリンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電子放出特性を評価し、抵抗率の減少が電子放出閾値電圧の低減に効果的であることが明らかになった。
- ◆ 高抵抗ダイヤモンドからの電子放出が起こる時には、ダイヤモンド内には空間電荷制限電流が流れていることが示唆される。

第4章では、窒化ホウ素薄膜を作製し、その光学的特性および電気的特性を評価した。本章で得られた知見をまとめる。

- ◆ フーリエ変換赤外光吸収測定により、本実験で作製された窒化ホウ素薄膜は六方晶構造を有する薄膜であることが明らかとなった。
- ◆ 紫外ー可視領域光吸収測定から窒化ホウ素薄膜は6.0eVの光学バンドギャップを有することが明らかになった。
- ◆ 光電子放出測定と先の紫外ー可視領域光吸収測定の結果を解析することにより、作製された窒化ホウ素薄膜は負性電子親和力を有することが明らかになった。
- ◆ 様々な金属を電極に用いて電流電圧特性を評価した結果、金属の違いにより異なる振る舞いが観測された。それぞれの金属／窒化ホウ素構造に対して、電流電圧特性の温度依存性を評

価することで真の Schottky 障壁高さを評価した。真の Schottky 障壁高さは金属の仕事関数の増大と共に減少する傾向を示し、このことから作製された窒化ホウ素が p 型伝導を示すことが示唆される。

- ◆ 仕事関数の大きな Ni は窒化ホウ素に対して、ほぼ Ohmic 的に振る舞う結果を得た。
- ◆ 窒化ホウ素薄膜を p-Si(100)基板および n-Si(100)基板上に同時に成長させた BN/Si 構造に対する電流電圧特性を評価し、BN/n-Si 構造に対しては整流性が確認されたが、BN/p-Si 構造に対しては顕著な整流性は観測されなかった。このとき BN に対する電極は Ni を用いた。この結果から考えても作製された窒化ホウ素薄膜は p 型伝導を示すと考えられる。

第 5 章では、窒化ホウ素薄膜の電子放出機構解明を目指し、特に薄膜の表面形状に注目して電子放出特性の評価を行った。本章で得られた知見をまとめる。

- ◆ 窒化ホウ素からの電子放出特性の Fowler-Nordheim プロットが直線を示すことから、窒化ホウ素から電子は F-N トンネリングによって放出されていることが明らかになった。
- ◆ 膜厚の異なる窒化ホウ素薄膜を作製し、原子間力顕微鏡により表面形状および表面ラフネスプロファイルを評価することで、窒化ホウ素薄膜の電子放出は膜厚よりも表面ラフネスに大きく依存していることが明らかになった。
- ◆ 表面ラフネスの増大により、電子放出閾値電圧が低減する結果を得た。このことから、電子放出特性の向上には薄膜表面における電界集中因子を増大させることが効果的な方法であると考えられる。
- ◆ 作製された窒化ホウ素が多結晶薄膜であることを考えると電子は窒化ホウ素薄膜内の Fermi 準位付近に存在する欠陥準位を広範囲ホッピング伝導によって表面まで到達し、表面の障壁を F-N トンネリングしていると考えることが適切である。

第 6 章では、窒化ホウ素薄膜の冷陰極への応用を目指し、様々な基板上に作製した窒化ホウ素薄膜の電子放出特性を評価した。本章で得られた知見をまとめる。

- ◆ 表面ラフネスの増大による大きな電界集中因子を得るために、立方晶窒化ホウ素粒子を散りばめた基板上に窒化ホウ素薄膜を作製した。
- ◆ c-BN を散りばめた窒化ホウ素薄膜の電子放出特性において、駆動電圧および放出電流とともに特性が向上した。
- ◆ 窒化ガリウムが水素プラズマ処理によりエッチングされることに注目し、水素プラズマ処理により表面ラフネスの増大させた窒化ガリウムからの電子放出を観測した。
- ◆ 窒化ガリウムの水素プラズマエッチングについて、マイクロ波パワーまたはガス圧力増加でエッチング量も増加する結果を得た。
- ◆ 第 5 章までに得られた電子放出特性の評価結果を検討し、窒化ホウ素薄膜から新しい機構での電子放出が起こる構造を提案し、特性向上を実験的に明らかにした。
- ◆ 窒化ガリウム基板に窒化ホウ素ナノ構造を適用することで、電子放出特性が向上する結果を得

た。

- ◆ グラファイトナノファイバー上に窒化ホウ素ナノ構造を応用し、電子放出の閾値電界が  $0.64\text{V}/\mu\text{m}$  にまで減少し、 $2.5\text{V}/\mu\text{m}$  の印加電界で  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  の放出電流密度を得た。

ワイドギャップ半導体を作製し、電子放出特性を評価することで多くの知見が得られた。これらの知見は今後の窒化ホウ素を冷陰極デバイス作製において大きな貢献を与えるものと結論づけることができる。

## 付録 Fowler-Nordheim 理論

### 1. 電界放出

固体から電子が放出される機構には、光電子放出、熱電子放出、熱電界放出および電界放出等がある。そのうちの電界放出をフィールドエミッションと呼び古くから研究が行われている。

### 2. Fowler-Nordheim 理論<sup>[1],[2]</sup>

Fowler-Nordheim 理論を述べるにあたり、各々の都合により様々な単位系が使われている。例えば、電界の単位に(V/ $\mu\text{m}$ )や(V/cm)を用いていたり、エネルギーが(eV)や(J)の単位で表されていたりと、メカニズムを考える上でいろいろと厄介である。このような混乱を回避するために、ここでは特別に断らない限り MKSA 単位系で述べることにする。WKB 近似<sup>[3]</sup>によると、金属側から障壁を透過する確率  $T$  は次式で表される。

$$T(E, W) = \left[ 1 + \exp\left( -2i\hbar^{-1} \int_{x_1}^{x_2} P(\xi) d\xi \right) \right]^{-1} \quad (\text{A-1})$$

ここで、印加電界  $E$  (V/m)、電子のエネルギー  $W$  (J)、電子の運動量  $P(\xi)$  (kg·m/s) であり、 $\hbar$  (J·s) をプランクの定数として、 $\hbar = h/2\pi$  (J·s) である。また、 $x_1, x_2$  は  $P(x)=0$  となる  $x$  である。ポテンシャルを  $U$  (J) とすると、次式が成立つ。

$$W = \frac{P^2(x)}{2m} + U(x) \quad (\text{A-2})$$

ただし、 $m$  (kg) は電子の質量である。いま、電子のポテンシャル  $U(x)$  を次のように仮定する。

$$U(x) = \begin{cases} -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} - eEx & (x > 0) \\ -W_a & (x < 0) \end{cases} \quad (\text{A-3})$$

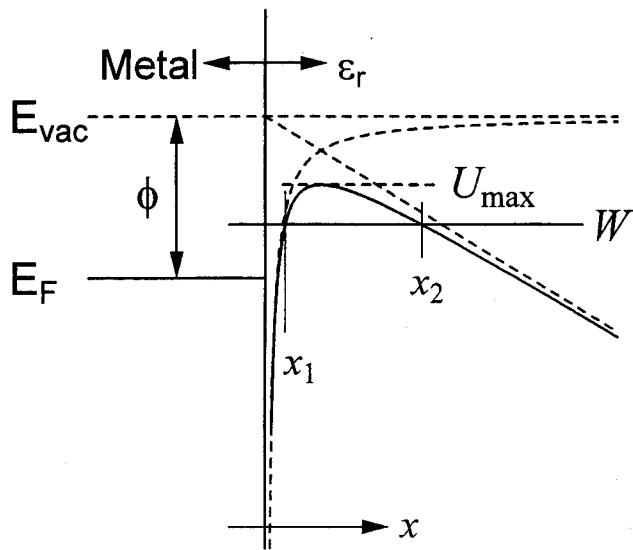


図 A-1:トンネル障壁

$x > 0$  のときを考える。式(A-2)、(A-3)より次式が得られ、

$$W = \frac{p^2(x)}{2m} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} - eEx \leftrightarrow P(x) = \left[ 2m \left( W + \frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} + eEx \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A-4})$$

$P(x)=0$  となる  $x_1, x_2$  はそれぞれ

$$x_1 = -\frac{W}{2eE} \left[ 1 + i \left( \frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 W^2} - 1 \right)^{1/2} \right] \quad (\text{A-5})$$

$$x_2 = -\frac{W}{2eE} \left[ 1 - i \left( \frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 W^2} - 1 \right)^{1/2} \right] \quad (\text{A-6})$$

となる<sup>(注)</sup>。ただし  $i$  は虚数を表す。

式(A-1)、(A-4)、(A-5)、(A-6)からトンネル確率  $T$  は次式で表される。

(注)  $W < U_{max}$  のとき、 $P(x)=0$  となる解  $x_1, x_2$  は実数であるが、 $x_1 < x < x_2$  なる範囲では  $P(x)$  は複素数となる。一方、 $W > U_{max}$  が成り立つ場合、 $P(x)=0$  となる解  $x_1, x_2$  は複素数であるが、 $x_1 < x < x_2$  なる範囲では  $P(x)$  は実数であり、いずれにしても式(A-1)で表されるトンネル確率を計算すると  $T(E, W)$  は実数となる。ただし、 $W > U_{max}$  において、 $x_1, x_2$  は虚数部が正になるものを  $x_1$ 、負になるもの  $x_2$  としておくと、 $W < U_{max}$  において、 $x_1 < x_2$  となるので都合良い。

$$T(E, W) = \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3} \left( \frac{E\hbar^4}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 m^2 e^5} \right)^{-1/4} y^{-3/2} v(y) \right\} \right]^{-1} \quad (\text{A-7})$$

ただし、 $y^2 = e^3 E / 4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 W^2$ 、 $v(y) = -\frac{3i}{4\sqrt{2}} \int_{1-(1-y^2)^{1/2}}^{1+(1-y^2)^{1/2}} (\rho - 2 + y^2/\rho)^{1/2} d\rho$  である。自由電子モデル、

に従うとすると、単位時間、単位面積当たり障壁に衝突する電子のうち、エネルギー  $dW$  の範囲にある電子の個数  $N$  は絶対温度  $T$  (K)において、

$$N(T, \zeta, W) dW = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{W - \zeta}{k_B T} \right) \right] \quad (\text{A-8})$$

で与えられる。以上より、単位面積当たりの全電流密度  $J(E, T, \zeta)$  は、

$$\begin{aligned} J(E, T, \zeta) &= e \int_{-W_0}^{\infty} D(E, W) N(T, \zeta, W) dW \\ &= \frac{4\pi m k_B T e}{h^3} \int_{-W_0}^{W_1} \frac{\ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{W - \zeta}{k_B T} \right) \right] dW}{1 + \exp \left[ \frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3} \left( \frac{E\hbar^4}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 m^2 e^5} \right)^{-1/4} y^{-3/2} v(y) \right]} \\ &\quad + \frac{4\pi m k_B T e}{h^3} \int_{W_1}^{\infty} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{W - \zeta}{k_B T} \right) \right] dW \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

となる( $W_1$  については<sup>[4]</sup>を参照)。この式を絶対零度近似することにより、電界放出の基本式としてよく知られる Fowler-Nordheim(F-N)の式が導かれる。

$$\begin{aligned} J(E, T, \zeta) &= \frac{4\pi m k_B T e}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{W - \zeta}{k_B T} \right) \right] \cdot \exp[-b + c(W - \zeta)] dW \\ &= \frac{\pi c k_B T}{\sin(\pi c k_B T)} \cdot \frac{e^3 E^2}{8\pi\hbar\phi t^2(y)} \exp \left( -\frac{4(2m)^{1/2}\phi^{3/2}v(y)}{3e\hbar E} \right) \\ &\rightarrow \frac{e^3 E^2}{8\pi\hbar\phi t^2(y)} \exp \left( -\frac{4(2m)^{1/2}\phi^{3/2}v(y)}{3e\hbar E} \right) \quad (T \rightarrow 0) \end{aligned} \quad (\text{A-10})$$

ただし、 $t(y)$ 、 $v(y)$ は橙円関数の数値計算により求められている式であるが<sup>[5]</sup>、近似式として  $t^2(y) \approx 1.1$ 、 $v(y) \approx 0.95 - y^2$  がよく用いられる<sup>[6]</sup>。以上より、電界放出特性においては、電界  $E$ (or 電圧  $V$ )と電流密度

$J$ (or 電流  $I$ )の間には、 $A$ 、 $B$  を比例定数として、

$$J = AE^2 \exp(-B/E) \quad (\text{A-11})$$

なる関係式が成り立つ。電流電圧特性の測定を行った際に得られた電流密度(or 電流)と電界(or 電圧)について、縦軸に  $J/E^2$ (or  $I/V^2$ )、横軸に  $1/E$  (or  $1/V$ )をプロットすることで直線関係が得られた場合、電子がトンネル現象により伝導していることが明らかになる。このときの直線の傾きから金属の障壁の高さ $\phi$ が求まる。しかしながら、この F-N の式は絶対零度における式であり、表面が平坦な金属からの電子放出特性を反映した式であるということから、半導体<sup>[7],[8]</sup>や表面が凸凹した物質<sup>[9],[10]</sup>からの電子放出を示す F-N の式について様々な研究が行われている。特に表面が凸凹した試料において表面付近の電界は電界集中の効果により $\beta$ 倍に増大される。この増大する量 $\beta$ を電界集中因子と呼び、式(A-11)を次のように表すことがよくある。

$$J = \frac{A(\beta E)^2}{\phi} \exp\left(-B\phi^{3/2}/\beta E\right) \quad (\text{A-12})$$

$A$ 、 $B$  は新たな比例定数である。この式に従った F-N プロットの傾きから障壁高さ $\phi$ と電界集中因子 $\beta$ の両方を求めることができる。

## 参考文献

---

- [1]R. H. Fowler and L. W. Nordheim: Proc. Roy. Soc. (London) A119, (1928) 173.
- [2]L. W. Nordheim: Proc. Roy. Soc. (London) A121, (1928) 626.
- [3]S. C. Miller, Jr., and R. H. Good, Jr.: Phys. Rev., 91, (1953) 174.
- [4]E. L. Murphy and R. H. Good, Jr.: Phys. Rev., 102, (1956) 1464.
- [5]R. E. Burgess, H. Kroemer and J. M. Houston: Phys. Rev., 90(4) (1953) 515.
- [6]C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westerberg: J. Appl. Phys. 47(12) (1976) 5248.
- [7]G. Busch and T. Fischer: Brown Boveri Rev., 45 (1958) 532.
- [8]D. Nicolaescu: J. Vac. Sci. Technol., B11(2) (1993) 392.
- [9]J. He, P. H. Culter and N. M. Miskovsky: Appl. Phys. Lett., 59(13) (1991) 1644.
- [10]K. L. Jensen: J. Vac. Sci. Technol., B13(2) (1995) 516.

## 謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻電気材料工学領域において行われたものであります。終始、ご指導およびご鞭撻を賜りました平尾孝教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究全般の遂行にあたり、直接懇切丁寧なるご指導、ご教示を賜りました杉野隆助教授に深く感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、貴重な時間を割いてご指導を賜りました伊藤利道教授に深く感謝の意を表します。

筆者が大阪大学大学院工学研究科在学中に御指導賜りました熊谷貞俊教授、佐々木孝友教授、辻毅一郎教授、中塙正大教授、山中龍彦教授、斗内政吉教授に感謝の意を表します。

研究遂行に際し、ご助力、ご助言を頂きました大阪大学工学部電気系諸先生方に感謝の意を表します。

リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜試料を御提供して頂きました、物質・材料研究機構、加茂睦和氏、小泉聰氏、窒化ガリウム試料を御提供して頂きました松下電器産業㈱、由利正昭氏、石田昌宏氏、ラマンスペクトルを測定するにあたり、装置の使用について御指導を頂きました松下電器産業㈱、北畠真氏、グラファイトナノファイバー試料の御提供をして頂いた株式会社アルバックの村上裕彦氏、平川正明氏に深く感謝します。深く感謝します。

実験の遂行、解析等を行なうにあたり、常に暖かい励ましを頂いた大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻電気材料工学領域の皆様ならびに諸先輩方に心から感謝致します。

最後に著者の修士、博士課程への進学に対し理解と援助をしてくれた両親ならびに精神面で支えてくれた祖父母、妹、親戚の皆様に厚く御礼申し上げ、本論文の結びと致します。

*Chiharu Kimura*

## 研究業績リスト

### 発表論文

(学術論文・査読あり)

1. T. Sugino, K. Kuriyama, C. Kimura, and S. Kawasaki:  
“Temperature dependence of field emission characteristics of phosphorus-doped polycrystalline diamond films”  
Applied Physics Letters, 73 (1998) pp. 268-270.
2. C. Kimura, K. Kuriyama, S. Koizumi, M. Kamo and T. Sugino:  
“Field emission characteristics of phosphorus-doped homoepitaxial diamond films”  
Applied Surface Science, 146 (1999) pp. 295-298.
3. T. Sugino, K. Kuriyama, C. Kimura, Y. Yokota, S. Kawasaki, and J. Shirafuji:  
“Field emission from phosphorus-doped polycrystalline diamond films”  
Journal of Applied Physics, 86 (1999) pp. 4635-4642.
4. C. Kimura, S. Koizumi, M. Kamo and T. Sugino:  
“Behavior of electron emission from phosphorus-doped epitaxial diamond films”  
Diamond and Related Materials, 8 (1999) pp. 759-762.
5. K Kuriyama, C. Kimura, S Koizumi, M. Kamo and T,Sugino:  
“Elucidation of field emission characteristics of phosphorous-doped diamond films”  
Journal of Vacuum Science and Technology B17 (1999) pp.723-727.
6. C. Kimura, S. Koizumi, M. Kamo, and T. Sugino:  
“Electron emission process of phosphorus-doped homoepitaxial diamond films”  
Journal of Vacuum Science and Technology B18 (2000) pp.1024-1026.
7. T. Sugino, T. Hori C. Kimura and T. Yamamoto:  
“Field emission from GaN surfaces roughened by hydrogen plasma treatment”  
Applied Physics Letters, 78 (2001) pp. 3229-3231.
8. T. Sugino, T. Hori C. Kimura and T. Yamamoto:  
“Formation of rough GaN surfaces by hydrogen plasma treatment and its application to field emitter”  
Japanese Journal of Applied Physics, 40 (2001) L245-L248.
9. M. Nesladek, M. Vanecek, K. Meykens, K. Hanen, J. Manca, L. De Scheppe, E. Pace, A. Pini, G. Verona Rinati, C. Kimura, Y. Etou and T. Sugino:  
“Study of UV and subgap photocurrent response in diamond and BCN thin films for detector applications”  
Phys. Stat. Sol. (a) 185, No.1, 107-113 (2001).
10. C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
“Study on electrical characteristics of metal/boron nitride/metal and boron nitride/silicon structures”  
Diamond and Related Materials, 10 (2001) pp. 1404-1407.

11. C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
 "Field emission characteristics of boron nitride films deposited on Si substrates with cubic boron nitride crystal grains"  
*Journal of Vacuum Science and Technology B19* (2001) pp. 1051-1054.
12. C. Kimura, T. Yamamoto, T. Hori and T. Sugino:  
 "Field emission characteristics of BN/GaN structure"  
*Applied Physics Letters* (to be published).
13. C. Kimura, T. Yamamoto, and T. Sugino:  
 "Improved field emission characteristics of GaN by BN coating"  
*Journal of Vacuum Science and Technology B* (to be submitted).
14. C. Kimura, T. Yamamoto, and T. Sugino:  
 "Field emission characteristics of GaN roughened with H<sub>2</sub> plasma"  
*Journal of Vacuum Science and Technology B* (to be submitted).
15. C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
 "Field emission characteristics of cubic boron nitride single crystal"  
*Diamond and Related Materials* (to be submitted).

(学会プロシーディング)

1. 木村千春、横田裕子、栗山憲治、川崎斎司、杉野隆:  
 「ダイヤモンド薄膜の電子放出特性」  
*信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE. ED97-174* (1997-12).
2. 杉野隆、木村千春、栗山憲治、横田裕子、小泉聰、加茂睦和:  
 「気相合成ダイヤモンド薄膜のフィールドエミッショ特性」  
*信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE. ED98-263* (1999-03).
3. 木村千春、栗山憲治、杉野隆:  
 「リンドープダイヤモンド薄膜の電界放出機構」  
*信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE. ED99-244* (1999-12).
4. 堀貴充、山本知秀、木村千春、杉野隆:  
 「表面処理を施した GaN のフィールドエミッショ特性」  
*信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE. ED2000-206* (2000-12).
5. C. Kimura, T. Yamamoto, T. Hori and T. Sugino:  
 "Field emission characteristics of boron carbon nitride films"  
*IDW '00 Proceedings of The 7th International Display Workshops*.
6. C. Kimura, T. Yamamoto, and T. Sugino:  
 "Properties of cold cathodes coated with BN films"  
*IDW '01 Proceedings of The 8th International Display Workshops*.

7. 山本知秀、木村千春、杉野隆:  
「BN ナノ構造からのフィールドエミッショ特性」  
信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE. ED2001-xxx (2001-12).

## 国際会議発表

1. C. Kimura, S. Koizumi, M. Kamo and T. Sugino:  
“A behavior of electron emission from phosphorous-doped epitaxial diamond films”  
Diamond 1998 9<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Nitrides and Silicon Carbide (13<sup>th</sup>-18<sup>th</sup> September 1998) Creta Maris Hotel, Crete, Greece.
2. C. Kimura, S. Koizumi, M. Kamo, and T. Sugino:  
“Electron emission process of phosphorus-doped homoepitaxial diamond films”  
12<sup>th</sup> International Vacuum Microelectronics Conference (6<sup>th</sup>-9<sup>th</sup> July 1999) Darmstadt, Germany.
3. C. Kimura, K. Kuriyama and T. Sugino:  
“Comparative study on field emission characteristics of phosphorous-doped diamond films deposited on n- and p-type Si substrates”  
Applied Diamond Conference Frontier Carbon Technology Joint Conference 1999, 5<sup>th</sup> International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials / 1<sup>st</sup> International Conference on Frontier Carbon Technology (August 31-September 3, 1999) AIST-Tsukuba Research Center Ibaraki Japan.
4. C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
“Field emission characteristics of boron nitride films deposited on Si substrates with cubic boron nitride crystal grains”  
13<sup>th</sup> International Vacuum Microelectronics Conference (14<sup>th</sup>-17<sup>th</sup> August 2000) Guangzhou, China.
5. C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino “Study on electrical characteristics of metal/boron nitride/metal and boron nitride/silicon structures”  
DIAMOND 2000 11<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (3<sup>rd</sup>-8<sup>th</sup> September 2000) Fundacao Dr Antonio Cupertino de Miranda Porto, Portugal.
6. C. Kimura, T. Yamamoto, T. Hori and T. Sugino:  
“Field emission characteristics of boron carbon nitride films”  
The 7<sup>th</sup> International Display Workshops (29<sup>th</sup> November-1<sup>st</sup> December 2000) International Center Kobe, Kobe, Japan.
7. C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
“Improved field emission characteristics of GaN by BN coating”  
14<sup>th</sup> International Vacuum Microelectronics Conference (12<sup>th</sup>-16<sup>th</sup> August 2001).
8. C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
“Field emission characteristics of GaN roughened with H<sub>2</sub> plasma”  
14<sup>th</sup> International Vacuum Microelectronics Conference (12<sup>th</sup>-16<sup>th</sup> August 2001).

- 9 C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
 "Field emission characteristics of cubic boron nitride single crystal"  
 DIAMOND 2001 12<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (2<sup>nd</sup>-7<sup>th</sup> September 2001) Budapest Marriott Hotel, Budapest, Hungary.
- 10 K. Haenen, M. Nesladek, C. Kimura, T. Yamamoto and T. Sugino:  
 "Study of the near-optical absorption edge region of h-BN and BCN thin films"  
 DIAMOND 2001 12<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (2<sup>nd</sup>-7<sup>th</sup> September 2001) Budapest Marriott Hotel, Budapest, Hungary.
11. C. Kimura, T. Yamamoto, and T. Sugino:  
 "Properties of cold cathodes coated with BN films"  
 The 8<sup>th</sup> International Display Workshops (16<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> October-1<sup>st</sup> 2001) Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan.

### 国内学会・シンポジウム発表

1. 川崎斉司、木村千春、杉野隆、白藤純嗣:  
 「金属／ダイヤモンド接合型フィールドエミッタの作製 III」  
 第58回応用物理学会学術講演会 (1997,10,2-5) 秋田大学
2. 川崎斉司、木村千春、栗山憲治、横田裕子、杉野隆:  
 「多結晶ダイヤモンド薄膜のフィールドエミッション特性」  
 第11回ダイヤモンドシンポジウム (1997,12,1-2) 大阪大学
3. 横田裕子、川崎斉司、木村千春、杉野隆:  
 「ダイヤモンド薄膜と孤立粒子の電子放出特性」  
 第11回ダイヤモンドシンポジウム (1997,12,1-2) 大阪大学
4. 木村千春、横田裕子、栗山憲治、川崎斉司、杉野隆:  
 「ダイヤモンド薄膜の電子放出特性」  
 電子情報通信学会技術研究報告 (1997,12,11-12) 九州工業大学
5. 杉野隆、木村千春、栗山憲治、横田裕子、小泉聰、加茂睦和:  
 「気相合成ダイヤモンド薄膜のフィールドエミッション特性」  
 電子情報通信学会技術研究報告 (1998,3,4-5) 東北大学
6. 木村千春、栗山憲治、小泉聰、加茂睦和、杉野隆:  
 「リン添加ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の電界放出特性」  
 第45回応用物理学関係連合講演会 (1998,3,28-31) 東京工科大学
7. 木村千春、栗山憲治、小泉聰、加茂睦和、杉野隆:  
 「リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜におけるフィールドエミッション特性の評価」  
 第12回ダイヤモンドシンポジウム (1998,11,24-25) 東京大学

8. 木村千春、寺地徳之、小泉聰、加茂睦和、杉野隆:  
「リンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のフィールドエミッショントリニティ」  
第46回応用物理学関係連合講演会(1999.3.28-31) 東京理科大学
9. 木村千春、栗山憲治、杉野隆:  
「n型およびp型Si基板上に成長したリンドープダイヤモンド薄膜のフィールドエミッショントリニティ」  
第60回応用物理学会学術講演会(1999.9.1-4) 甲南大学
10. 木村千春、衛藤義弘、蒲生西谷美香、安藤寿浩、杉野隆:  
「硫黄ドープ窒化ホウ素薄膜の電気的特性評価」  
第13回ダイヤモンドシンポジウム(1999.11.25-26) 早稲田大学
11. 木村千春、栗山憲治、杉野隆:  
「リンドープダイヤモンド薄膜の電界放出機構」  
電子情報通信学会技術研究報告(1999.12.13-14) 東北大学
12. 木村千春、堀貴光、山本知秀、杉野隆:  
「窒化ホウ素薄膜のフィールドエミッショントリニティ」  
第14回ダイヤモンドシンポジウム(2000.11.30-12.1) つくば工業技術院
13. 木村千春、堀貴光、山本知秀、杉野隆:  
「BN/GaN構造のフィールドエミッショントリニティ」  
第14回ダイヤモンドシンポジウム(2000.11.30-12.1) つくば工業技術院
14. 堀貴光、山本知秀、木村千春、杉野隆:  
「表面処理を施したGaNのフィールドエミッショントリニティ」  
電子情報通信学会技術研究報告(2000.12.14-15) 東北大学
15. 山本知秀、堀貴光、木村千春、杉野隆:  
「H<sub>2</sub>プラズマ処理を施したGaN表面からの電子放出」  
第48回応用物理学関係連合講演会(2001.3.28-31) 明治大学
16. 木村千春、堀貴光、山本知秀、杉野隆:  
「BN/GaN構造からの電子放出」  
第48回応用物理学関係連合講演会(2001.3.28-31) 明治大学
17. 山本知秀、木村千春、杉野隆:  
「ナノサイズ窒化ホウ素薄膜の電子放出特性」  
第62回応用物理学会学術講演会(2001.9.11-14) 愛知工業大学
18. 木村千春、山本知秀、杉野隆:  
「窒化ホウ素ナノ薄膜からの電子放出」  
第15回ダイヤモンドシンポジウム(2001.11.29-30) 東京工業大学
19. 木村千春、山本知秀、谷口尚、杉野隆:  
「立方晶窒化ホウ素結晶からのフィールドエミッショントリニティ」  
第15回ダイヤモンドシンポジウム(2001.11.29-30) 東京工業大学

20. 山本知秀、木村千春、杉野隆:  
「BN ナノ構造からのフィールドエミッショング特性」  
電子情報通信学会技術研究報告 (2001,12,13-14) 東北大学

