



Title	Study on Hetero-Interface Formation and Electrical Properties of Layered Structure with $\alpha$ -Naphthyl-Phenyl- Diamine and CVD Diamond Thin Films
Author(s)	千, 民承
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45007">https://hdl.handle.net/11094/45007</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">ご参照ください</a> 。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	千 民 承
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 7 8 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電気工学専攻
学 位 論 文 名	Study on Hetero-Interface Formation and Electrical Properties of Layered Structure with $\alpha$ -Naphthyl-Phenyl-Diamine and CVD Diamond Thin Films ( $\alpha$ -ナフチルフェニルジアミン-気相合成ダイヤモンド薄膜積層構造におけるヘテロ界面形成と電気的特性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 伊 藤 利 道  (副査) 教 授 佐々木孝友    教 授 杉野 隆    教 授 伊瀬 敏史 教 授 熊谷 貞俊    教 授 辻 毅一郎    教 授 西村 博明 教 授 中塚 正大    教 授 斗内 政吉

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機物質 $\alpha$ -ナフチルフェニルジアミン ( $\alpha$ -NPD) と気相合成ダイヤモンドとのヘテロ界面形成とその電気的特性について研究した成果をまとめたもので、以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、本論文の研究背景を述べ、研究目的を明らかにしている。

第 2 章では、気相合成ダイヤモンド薄膜上の $\alpha$ -NPD の堆積過程について原子間力顕微鏡で調べ、堆積初期には島状成長が生じること、堆積量の増加とともに主としてその密度が増加し膜状になること、並びに、約 7 nm 以下の $\alpha$ -NPD 薄膜の表面荒さは、従来材料より小さく有機発光素子への応用に適合することを明らかにしている。また、85 nm のストークスシフトを有するダイヤモンド上の $\alpha$ -NPD 薄膜の発光材料としての有用性を述べている。

第 3 章では、水素終端及び酸素終端ダイヤモンド薄膜上に堆積した $\alpha$ -NPD 薄膜を X 線光電子分光法 (XPS) により解析した結果、 $\alpha$ -NPD に関する XPS ピークが、前者の場合は $\alpha$ -NPD 薄膜の膜厚の増加と共に高結合エネルギー側へシフトするのに対し、後者の場合は $\alpha$ -NPD 膜厚には依存しないことを見出している。また、前者における $\alpha$ -NPD の構成元素の殻電子に対して観測された最大約 0.9 eV の結合エネルギーのシフトと、前者と後者における同結合エネルギーの約 1.7 eV の相違は、ダイヤモンドと $\alpha$ -NPD との間の電荷移動並びにダイヤモンド表面の電荷二重層の相違により解釈できることを明らかにしている。

第 4 章では、 $\alpha$ -NPD/ダイヤモンド薄膜積層構造におけるホール効果の温度依存性を測定し、移動度の異なる複数のキャリアモデルを用いて定量的に解析できることを述べている。すなわち、 $\alpha$ -NPD を蒸着すると、蒸着前に比べ、ダイヤモンド中の正孔濃度が減少するのに対し、電気伝導度は低温 (130 K 以下) では減少するものの高温 (230 K 以上) では逆に増加することを見出している。また、ダイヤモンド層から $\alpha$ -NPD 層へ移動する正孔密度がダイヤモンドのキャリア濃度に応じて変化し、 $6 \times 10^4$  から  $1.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$  の広範囲にわたることを明らかにしている。

第 5 章は、 $\alpha$ -NPD 層とダイヤモンドとの薄膜積層構造のエネルギー構造について、前章までに得た結果を基に、

$\alpha$ -NPD 層とシリコンとの積層構造における XPS データを参照しながら検討した結果を述べている。すなわち、ダイヤモンドから  $\alpha$ -NPD へ移動する正孔密度は主としてダイヤモンドの正孔濃度の空間分布により決定されること、並びに、水素終端ダイヤモンドは、ヘテロ界面近傍に正孔が高密度で存在するため正孔移動が生じやすく、 $\alpha$ -NPD に対して良い正孔供給層として機能すること、を明らかにしている。また、 $\alpha$ -NPD 薄膜の HOMO レベルが真空準位下 4.9 eV~5.2 eV に位置することを導き出している。

第 6 章では、Al/ $\alpha$ -NPD/ $p$ -ダイヤモンド薄膜積層構造の電流-電圧特性を調べ、 $\alpha$ -NPD/ダイヤモンド構造が正孔輸送層として機能することを明らかにしている。具体的には、印加電圧 3.2 V で、 $p$  型ダイヤモンド層から  $\alpha$ -NPD 層に流れる正孔電流は  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> を超えるものが作製できるが、更なる電流増加にはダイヤモンド層の低抵抗化が不可欠であることを指摘している。

第 7 章では、本論文で得られた結果を総括して結論を述べ、今後の研究展開についても言及している。

## 論文審査の結果の要旨

有機材料の発光デバイスとして実用化が行われつつあるが、依然として長寿命化や高効率化等解決すべき問題が残されている状況を鑑み、学位申請者は、これらの問題が、透明電極材料と正孔輸送材料に起因している点に着目し、これらの両方を解決できる可能性のあるワイドギャップ材料として、次世代材料の一つである気相合成 (CVD) ダイヤモンドを取り上げ、有機材料の  $\alpha$ -ナフチルフェニルジアミン ( $\alpha$ -NPD) とのヘテロ界面形成や同積層構造における電気的特性について、原子間力顕微鏡、光電子分光法、ホール効果測定やルミネッセンス測定などにより多角的に調べ、その結果について詳細な検討を行っている。本論文で得られた主要な研究成果は以下の通りである。

- (1) CVD ダイヤモンド上に  $\alpha$ -NPD を蒸着すると、4 nm 以下では島状成長し、それ以上の膜厚では連続膜になるが、得られた試料の表面粗さは 7 nm 以下であり、現在実用化されている透明電極材料の場合と比較して、表面粗さが低減されていることを見出し、本研究対象は上記の問題解決のための必要条件を満たしていることを明らかにしている。さらに、ダイヤモンド上の  $\alpha$ -NPD 薄膜の光学的特性について従来報告値と比較し、その優位性について言及している。
- (2) CVD ダイヤモンドと  $\alpha$ -NPD 薄膜との界面形成初期過程を X 線光電子分光法により詳細に調べ、水素終端ダイヤモンドと酸素終端ダイヤモンドでは、その振舞が異なることを明らかにしている。すなわち、 $\alpha$ -NPD の構成原子の殻電子の結合エネルギーが、前者では  $\alpha$ -NPD 薄膜の膜厚の増加とともに増加するのに対し、後者では不変であることを見出し、その原因が  $\alpha$ -NPD からダイヤモンドへの電子の移動に基づくものであることをはじめめて明らかにしている。また、前者と後者における結合エネルギーの相違が、ダイヤモンド表面における電荷二重層の相違及び上記の電荷移動により解釈できることを示している。
- (3) CVD ダイヤモンド層のホール係数や電気伝導度の温度依存性について、 $\alpha$ -NPD 薄膜の有無による相違を定量的に調べることで、異なる移動度を有するキャリア群が存在すること、及び、ヘテロ界面形成により生じる電荷移動の量がダイヤモンドのキャリア濃度に応じ変動することを導出している。また、 $\alpha$ -NPD 薄膜が堆積されると、130 K 以下の低温領域ではこの電荷移動によりダイヤモンド層の電気伝導度が減少するが、230 K 以上の高温領域では、逆に  $\alpha$ -NPD 薄膜が無い場合よりも低抵抗化することを見出しており、 $\alpha$ -NPD 薄膜はダイヤモンドとの積層構造を形成することにより、実用上重要な室温付近の温度領域では、電気伝導度の増大に寄与することを明らかにしている。
- (4) シリコンと  $\alpha$ -NPD 薄膜との界面形成においては構成原子の殻電子の結合エネルギーが  $\alpha$ -NPD 薄膜の膜厚に依存性しないこと、並びに、水素終端ダイヤモンドや酸素終端ダイヤモンドと  $\alpha$ -NPD 薄膜との界面形成において  $\alpha$ -NPD 膜厚依存性に違いがあることを詳細に検討し、ダイヤモンドと  $\alpha$ -NPD と接合界面におけるエネルギーバンド図を明らかにし、 $\alpha$ -NPD 薄膜の HOMO レベル位置を導き出している。
- (5) 金属電極/ $\alpha$ -NPD/CVD ダイヤモンドからなる接合薄膜の電気的特性を調べ、ダイヤモンドから正孔が  $\alpha$ -NPD に流入する方向を順方向とする整流特性を有すること、接合に印加される実効電圧が 2 V 以上ではその特性は

指数関数的に表されること、電流の制限がダイヤモンド層の抵抗で決定されていること、などを明らかにしている。また、実効的印加電圧が 3.2 V で整流比が  $10^2$  程度あり、電流密度が  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> を越えるが、更なる電流密度の増加には、ダイヤモンド層の低抵抗化が不可欠あることを指摘している。

以上のように、本論文は気相合成ダイヤモンドと有機物質  $\alpha$ -NPD とのヘテロ界面形成過程及びその特性について、微細構造、電子状態及び電気的特性などを詳細に調べ、定量的に検討することにより、気相合成ダイヤモンドと有機物質  $\alpha$ -NPD との積層構造の有用性を明らかにしており、電気材料・物性工学の進展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。