窒化ホウ素の新世界：sp³-結合性 5H-BN のレーザー・ プラズマ複合化プロセスによる成長機構 および紫外発光・電界電子放出特性

小 松 正二郎*

*(独)物質・材料研究機構 物質研究所(〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1)

A New World of Boron Nitride : Growth Mechanism of sp³-Bonded 5H-BN by Laser-Plasma Deposition and Emission Properties of Ultraviolet Light and Electron Field Emission

Shojiro KOMATSU*

*Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science(1-1, Namiki, Tukuba-shi, Ibaraki 305-0044)

Keywords : Boron Nitride, sp³-Bonded 5H-BN, Laser-Plasma Deposition, Ultraviolet Light,
Electron Field Emission

1. はじめに

商業的に入手できる窒化ホウ素(BN)には、立方晶窒化ホウ素(cBN)と六方晶窒化ホウ素(hBN)の二種類がある。筆者が入手した cBN は数ミリの単結晶粒子で、茶色がかった透明な結晶であり、光学顕微鏡で見るときれいな晶癖が発達している。この物質はダイヤモンドに次ぐ硬度を持つと言われ、しかも、化学的安定性はダイヤモンドよりも高い(燃えない!)。一方、後者(hBN)は白い焼結体で、柔らかく、形成物は不用意に落とすと割れてしまうが、化学的安定性の高い高温耐火物(refractory material)であり、ルツボなどにも使われている。

この対照的な二種類の BN は結晶構造が異なり、cBN はダイヤモンドやシリコンと同様な四面体配位構造で、sp³-結合によって構成されており、立方晶である。hBN はグラファイトと同様に sp²-結合による結晶面がシート状に重なっており、シート内の結合は強いがシート間の結合が基本的に Van der Waals 力によるため弱く、結晶は柔らかい。hBN は六方晶の単位胞を持つ。このように cBN と hBN の関係はダイヤモンドとグラファイトの関係に対応し、cBN もダイヤモンド同様高温高压下で成長する^{1),2)}。

また、BN は 6 eV 程度のワイド・バンドギャップ物質であり、p 型、n 型双方のドーピングが可能のため、cBN による pn 接合が高压合成により試作され、紫外発光ダイオードとして動作することが確認されている³⁾。さらに、ダイヤモンド、AlN、BN などのワイドバンドギャップ物質は負性電子親和力(negative electron affinity, NEA)を持つことが経

験的に知られており^{4),5)}、これによる電界電子放出特性の向上が期待され、電子放出材料としての可能性も検討されてきた。

20 世紀末に、われわれのグループでは、レーザーとプラズマを組み合わせたプロセスによって、新しい構造の BN を合成することに成功した⁶⁾。「sp³-結合性 5H-BN」と最初の論文で呼んだまま、現在に至っている(もっと魅力的な呼び名を考えるべき段階に来ているのかも知れない。アイデアのある方は是非ご一報下さい)。この呼び名は、SiC など知られている多形(polytypism)を分類する Ramsdell notation に従ったもので、結晶の c 軸方向に 5 層周期性を持ち、六方晶(hexagonal)であることを示す。結合性は sp³ 結合である。ちなみに、ダイヤモンド(立方晶, cubic)はこの分類法によれば 3 C であり、ウルツ鉱型結晶⁷⁾は 2 H である。新しい結晶構造は既存のものとは異なるバンド構造を持ち、従来にない物性を示す可能性がある。実際に、ここでご紹介するように、225 nm における紫外発光特性⁸⁾と、低電圧下で大電流密度を持つ電界電子放出(FE)特性を示す⁹⁾ことが立証され、新しい電子材料として、実用性を探索する段階に来ている。しかし、発見されて間もないことと、十分に大きな単結晶試料が未だ得られていないこと(われわれの限られた努力がなかなか現実の要求に追いつけない)などもあり、物性的には解析すべき点が多く残されている。また、ダイヤモンドの CVD(chemical vapor deposition)同様に、熱力学的には高温・高压相である sp³-結合性 BN が 1 気圧以下の雰囲気中で成長する謎も解明されているとは言えない。ここでは、レビュー記事の制約により既に論文化されたデータに基づいてご報告するが、成長機構に関して、最近理解が進

みつつある。特に薄膜成長の時間発展には、光化学成長に独特の機序が存在することが分かってきた。FE 特性とその応用に関しても、日進月歩の段階である。

本物質は現在、Plasma-Assisted Laser CVD による薄膜試料^{6),9)}と、Plasma-Assisted Laser Ablation による粉体試料⁸⁾の二種類が得られている。それらの合成法と特性に関して、以下にご報告したい。特に、薄膜試料の場合、ナノメートルサイズの無数のコーン状の単位が光照射方向に揃って成長する傾向が見られ、このモルフォロジーを持つマイクロコーン薄膜が優れた FE 特性を示している⁹⁾。

2. ミクロコーン薄膜試料の合成と成長機構

薄膜作製^{6),9)}には、ジボラン(B_2H_6)をホウ素源とし、アンモニア(NH_3)を窒素源とするプラズマ CVD において、表面プロセスを ArF パルスエキシマレーザー紫外光(193nm, 代表的繰り返し周波数 20 Hz)により励起する手法を用いた(図 1)。基板はシリコン、ニッケル、サファイヤなどを用い、水平方向に対して 45 度傾けて設置する(垂直に設置する場合もある)。プラズマは入力 250–600 W・周波数 13.56 MHz の誘導結合型で、典型的条件は、ジボラン 2.5 sccm, アンモニア 10 sccm を Ar ガス 3 SLM で希釈したものをプラズマガスとし、基板上方から下方の基板に向けて噴出させている。同時に、ArF エキシマレーザー光(波長 193nm, 強度 100 mJ/cm²程度, 繰り返し周波数 10–30 Hz)を光学系を経て基板上に照射する。新型 BN 薄膜はこの領域にのみ成長し、紫外光の当たらない部分には従来のアモルファスな sp^2 -結合性 BN が成長する。プラズマは薄膜成長の前駆体ラジカルを発生、供給し、193nm レーザー紫外光は表面での成長反応などを光化学的に励起すると考えられる。

図 2 に得られた薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。数 $\sim$ 20 μ m 程度の紡錘形のエミッター形状(図 2 A)がレーザー光照射方向に揃って無数に形成されている(図 2 B)。これらの薄膜は X 線回折により、 sp^3 -結合性 5H-BN という新型の BN であることが分かっている⁹⁾(なお、論文未発表であるが、最近では Mo-Spindt 型エミッターに匹敵する美しい形状のものも得られるようになった)。

最近の研究(論文投稿中)により、表面に滞在している前駆体ラジカルを周期的光化学反応(Forced Oscillatory Photo-

chemical Reaction) による成長機構が支配的であることが支持されている。この周期的光化学反応が非常に速く、表面前駆体ラジカルを反応により一掃してしまうことが、表面(ラジカル欠乏)と気相(ラジカル豊富)間に大きな非平衡状態(化学ポテンシャルの差)を作り出す。(前駆体ラジカル表面)拡散と(表面)反応の競合するプロセスが化学平衡(熱力学的平衡)から大きく離れた状態で進行する場合、いわゆる散逸構造としてのパターン形成を生じさせることが知られているが、われわれの実験でも、フラクタルパターンを持つモルフォロジーの形成が見出されている(論文投稿中)。この場合、モルフォロジーのフラクタル次元は大きいもので 1.6 に達している。このプロセスに関して、筆者らは、チューリング型基礎方程式(反応–拡散式)による、強制振動型光化学反応としての薄膜生成機構モデルを提案しており、実験結果の説明を含め、生成機構の本質的な部分は理解が進み始めた(論文投稿中)。また、時間的なモルフォロジー生成の追跡により、マイクロコーンの生成機構も明らかになりつつある。したがって、これらの基礎的知見に基づいた更なるプロセスの改良制御が可能になると考えている。

なお、多形間の熱力学的安定性の差はごくわずかであるため、多形の発生は合成条件・生成法における kinetics の問題に帰着されると考えられるが、本質的には未解決な点が多く、われわれの場合にも、何故、他の多形ではなく、5H-BN が支配的に生成するのかは未だ分からない。条件を変えると他の多形が現れる可能性もあり、単相分離はできていないが

図 1 プラズマ支援レーザー CVD 法による薄膜試料の作製法

図 2 sp^3 -結合性 5H-BN 薄膜の SEM 像⁹⁾

生成機構は光科学励起反応によるため、レーザー光照射方向に揃ってマイクロコーンが形成される。現在、より美しい Spindt 型エミッターが形成可能になっている(論文投稿中)。

「sp³-結合性 6H-BN」の存在を示唆する X 線回折の結果も得られている⁹⁾。

一方、193nm 紫外レーザー光には、成長反応の光励起以外にも、表面構造化学の観点から重要な役割があると考えているので、ここで触れておきたい。

分子軌道法によりプラズマ CVD 環境下における cBN の (100) 面の安定な表面構造に関するシミュレーションを行った¹⁰⁾。われわれの実験の (プラズマ) CVD 環境では、ジボラン、アンモニアなどからの二次生成物として原子状水素の発生があり、これらは優先的に共有結合性結晶表面に化学吸着する。そこで、cBN (100) 面で水素吸着 (水素でダングリングボンドを終端) された場合の安定な再配列構造を調べた。(100) でホウ素が出た結晶表面の場合、水素化安定構造は (2 × 1) : H monohydride 構造であり、ダイヤモンドの場合と同様であった。分子軌道法的には、ここでのダイマー内の B-B 結合に反応性があると予測される。一方、(100) で窒素が出た表面の場合は、(1 × 1) : 2 H dihydride 構造が安定で、これは、表面のダングリングボンドがすべて水素で強く poisoning され、表面の反応性が著しく低下した場合に相当する。よって、sp³-結合性 BN の CVD 成長の途中で、一旦この水素化窒素表面ができてしまうと其後の成長が阻害されてしまうと考えられる。筆者はこれが各種 CVD 手法による sp³-結合性 BN の作製を困難にしてきた第一の原因であると考えている。

さて、この不活性化された cBN (100) N の (1 × 1) : 2 H dihydride 表面において、193nm の紫外光が発揮する役割について次に述べたい¹¹⁾。表面分子軌道の空間分布を見ると、LUMO (the Lowest Unoccupied Molecular Orbital : 最低非占軌道) レベルにおいては、最表面窒素原子と吸着水素間の結合が反結合的になっており、しかも、対向する吸着水素間が結合的になっている。これにより、HOMO (the Highest Occupied Molecular Orbital : 最高被占軌道) レベルの電子が LUMO に励起されれば表面を poisoning している吸着水素が H₂ として脱離することが予測される。この HOMO-LUMO 励起に要するエネルギーが計算によるとほぼ 6 eV (クラスターモデルに依存し、5.5-7.5 eV) 前後になり、ちょうど 193nm (6.4 eV) の ArF エキシマレーザーのエネルギーに一致している。したがって、あくまでも理論予測の段階だが、193nm 紫外光照射によって、水素により poisoning された窒素面を賦活する効果があると考えられる。計算モデルはあくまでも cBN の場合であるが、sp³-結合性 5H-BN でも同様の効果が生じていると推測している。

3. 電界電子放出特性を支配する幾つかの因子

ここで、薄膜試料の FE 特性のご紹介に入る前に、FE 特性を支配する重要な因子として以下の二つに注目したい。一つは、エミッターの分布、形状に関わるもので幾何学的電界強化因子 (β と記す) と呼ばれ、もう一つは、材料の物性に関わるもので、負性電子親和力 (negative electron affinity, 以下 NEA と略記する) である。

Mo-Spindt 型エミッターに代表されるように、先端の尖ったアスペクト比の大きい形状のものが電界中に置かれる

と、その先端近傍において電界が強化され、実質的に FE を促進する。この幾何学的電界強化効果を β 効果と呼ぶことにする。CNT (カーボンナノチューブ) エミッターはこの意味において理想的であると考えられているが、必要な電流値を得るために、実際は、いわゆるバンドルされた CNT の束をエミッターの単位として用いている場合が多いようである。

FE 現象 (冷陰極型電子放出現象とも呼ばれる) は、本来、固体中に閉じこめられた電子が真空中に脱出するために、古典力学的には「乗り越え」なければならないポテンシャル障壁を、量子力学的トンネル効果により「突き抜け」てしまうものである¹²⁾。 β -形状効果は、エミッター先端部に印可される実効的な電界を強化し、したがってこのポテンシャル障壁の厚みを薄くすることで、FE 特性を向上させる。一方、エミッターの分布密度が高すぎると、電界が十分にエミッター周囲近傍に浸透しなくなるため、十分な FE 特性が得られないことが知られており、分布密度の最適化が必要になる。この効果も、電界電子放出の式 (1) (Fowler-Nordheim の式、以下 FN-式と略記) の上では、幾何学的形状因子 β に一律に含まれてしまうため、ここでは、「 β -形状効果」と区別して、「 β -分布効果」と呼んでおく。

$$I = \text{const.} \cdot E^2 \exp \left[-\frac{680 \phi^{\frac{3}{2}}}{\beta \cdot E} \right] \dots \dots \dots (1)$$

上式は、本来、平行平面電極間での印可電圧に応答する電界電子放出を理論的に記述したものであるが、平面電極以外の上記表面形状効果 (幾何学的形状効果) を補正因子 β の導入によって近似するものである。ここで、 E (V/ μ m) は電界強度、 I (A/cm²) は電流密度、 ϕ (eV) は仕事関数を表す。 β (1/cm) は幾何学的電界強化因子と呼ばれ、エミッター形状による電子放出の促進効果を示す。

研究者によっては、幾何学的形状効果因子 β を、(エミッター先端近傍での実効的な電界強度)/(素子全体にかかる電界強度) で定義する場合もあるようである。この場合、幾何学的電界強化因子の意味は分かりやすい。

(1) 式にしたがって、横軸を $1/E$ 、縦軸を $\log [I/E^2]$ にプロットしたものを Fowler-Nordheim プロットと呼び、理論式に一致すれば、データは直線上に乗ることになる。現実には、FN 式の予測からずれることも多い。その理由としては、空間電荷の影響、吸着種、CNT の場合、先端近傍での局所準位の影響、先端近傍での電界強度の激しい変化など、が挙げられている。

4. 電界電子放出特性⁹⁾

図 2 の薄膜の電界電子放出特性を測定した結果を図 3 に示す。ここでは、陽極に直径 1.2mm のステンレス製円柱型プローブを用い、その先端は平坦な断面である。試料は 25mm 径・厚さ 0.5mm のニッケル円盤 (鏡面) を基板として成長させてあり、試料を陰極として、電流電圧特性を測定している。図中 A-80 μ m などは、この試料の A 点における最上端と陽極との距離 (ギャップ) を示す。A, B は同一試料面での異なる 2 点を意味する。

図 B より、6.1 V/ μ m の低電界強度において、87 mA/cm² の電流放出があり、8.6 V/ μ m において、0.9 A/cm² に

到達していることがわかる。この電流値は測定に用いた電源の電流値の定格限界に達しており、特性自体には飽和傾向が見られないため、実際にはさらなる大電流値が期待できよう。図Aは、図Bと同じデータのFowler-Nordheimプロット(以下FNプロットと省略)で、量子力学的トンネル効果によるFowler-Nordheim型の電界電子放出を表す式(1)に対応して、横軸に $1/E$ 、縦軸に $\ln(I/E^2)$ の対数を取ったものをプロットしてある。

ここで、 $E(\text{V}/\mu\text{m})$ は電界強度、 $I(\text{A}/\text{cm}^2)$ は電流密度、 $\phi(\text{eV})$ は仕事関数を表す。 $\beta(1/\text{cm})$ は幾何学的電界強化因子と呼ばれ、エミッター形状による電子放出の促進効果を示す。

図AでのFNプロットの結果、測定点は直線上に乗っており、トンネル効果による電界電子放出であることが分かる。

ちなみに、カーボンナノチューブ(CNT)ではシリコン基板上にバンドル(シングルではなく束になったもの)かつランダム成長したもので、 $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ を達成しているが、この場合電界強度が $16\text{ V}/\mu\text{m}$ 必要である。また、CNTを規則的にパターン化して成長させた場合は、電流密度は下がり、 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度と報告されている(引用文献9中の文献参照)。

その後、エミッター形状の改良などにより、電界電子放出特性として、 $0.9\text{ A}/\text{cm}^2$ の大電流密度が、 $2\text{ V}/\mu\text{m}$ という低電圧で得られているが、現在、論文投稿中である。

図4にシリコン基板上に作製したマイクロコンエミッター

図3 電界電子放出特性⁹⁾

その後、エミッター形状の改良により、電界電子放出特性として、 $0.9\text{ A}/\text{cm}^2$ の大電流密度が、 $2\text{ V}/\mu\text{m}$ という低電圧で得られ、閾値が大幅に改善された(論文投稿中)。

のSEM像を示す。照射条件などの改良により、密度、サイズ、形状の制御、最適化が可能になりつつある。今後、異形基板上への作製にも対応し、vacuum electronicsのさまざまな分野からの要求に応じてゆく予定である。

また、ここで観察されたFE電流の遷移に関して、最近筆者は非線形2次元力学系モデルを提案し、理論的に再現することに成功した(論文投稿中)。これによれば、現実のFE現象は、ある条件下では一種の共同現象(Synergetic phenomenon)として理解しなければならないことが分かっており、非線形的なFEの振る舞いや、FN式のみからは説明できない場合の解析を行っている。

5. 粉体試料の合成法

粉体試料の合成には、薄膜合成と同一の実験装置を用いている¹³⁾(図5)。薄膜合成時に基板を置いた位置にhBN焼結体ディスク(1インチ径、厚さ2mm、デンカBN・N1グレード)をターゲットとして置き、レンズにより集光した193nmのレーザー光(典型的には繰り返し周波数20Hz、レーザーフルエンスは約 $10\text{ J}/\text{cm}^2$)によるアブレーションを行う。一方、レーザーパルスと同期して矩形波変調した反応性プラズマをターゲット上方からターゲットに向けて照射す

図4 シリコン基板上に作製された新型BNマイクロコンエミッター薄膜。均一生成への改善の余地は残っている。

図5 プラズマ支援レーザーアブレーション法による粉体試料の作製法

る。この結果レーザープルームと反応性プラズマのかたまり（プラズマ・パケットと呼んでいる）がうまく衝突するように、プラズマ変調をレーザーパルスに対して位相制御している。発生した粉体試料は図5に示したようなステンレス・メッシュによって回収している。これらの試料の電子線回折により、薄膜試料よりも結晶性の向上した sp³-結合性 5H-BN

微粒子が得られたことが分かった⁸⁾。図6 (A, B, C, D, F)にその透過型電子顕微鏡像を、Eに、Fで白円盤で示した部分からの電子線回折パターン、GにCの部分から得られた格子像を示す。Eでは菊池線が現れており結晶性の良好なことを示す。またCでは、結晶面が見える¹³⁾。

図6 粉体試料の透過型電子顕微鏡像(A, B, C, D, F)，電子回折像(E)，および格子像(G)

図7 粉体試料のカソードルミネセンス(CL)の結果
(a)走査型顕微鏡像，(b)230 nm における CL スペクトル，(c)CL スペクトル，
(d)室温における CL スペクトル，(e)83 k における CL スペクトル。

6. 粉体試料の紫外発光特性

加速電圧 20 kV のカソードルミネッセンス (CL) により、粉体試料は 225 nm にシャープな紫外発光バンドを、また 300 nm に付随するブロードなバンドをもつことが分かった⁸⁾。図 7 c にそのスペクトルを示す。c, d は室温において、e は 83 K においての測定結果であるが、冷却なしで室温において、冷却時と同等の発光強度を示しており興味深い。また、図 7 a は同試料の SEM 像、b は対応する画面の 230 nm における CL イメージで、ほぼ全領域にわたって発光していることが分かる。また、論文として未発表ではあるが、同試料の発光寿命の測定より、 sp^3 -結合性 5H-BN の 225 nm の発光は許容遷移であり、同物質は直接遷移型である可能性が高く、発光ダイオード、固体レーザーなどへの応用を検討している。

7. 粉体試料の生成機構

上方からターゲット上に照射される変調プラズマ (プラズマ・パケット) にレーザーパルスをシンクロしたレーザーアブレーションにおいて、両者が衝突する領域で発生する粉体試料が sp^3 -結合性 5H-BN であったが、その生成機構に関して、現在考えられることを述べてみたい¹³⁾。

本実験において、BN ターゲットのアブレーションで発生するブルームの真上に水冷したステンレスホルダーに装着し

たシリコン基板を置き、基板の上に採取された白い粉体を TEM 観察した像を図 8 D に示す。10-100 nm の無数の空隙を蓄えた「三次元的蜘蛛の巣」状のこの不思議な構造は、300 kV の TEM の電子ビームにより、観察中にも崩壊が進行した。これは、急激な冷却・固化により結晶化以前の前駆体流体の様相をとどめるものであると考えられる。

ちなみに、ナノ秒レーザー (本実験ではパルス半値幅 20 nsec 程度) による十分なパルスエネルギーでのアブレーションでは、ターゲット物質の加熱が高速なため、加熱時に平衡蒸気圧まで蒸気圧が上がらず superheating される。(1) 特に熱力学的臨界圧力 (P_c) と臨界温度 (T_c) がターゲットで局所的に実現された場合には超臨界流体になり、(2) P_c 以下で superheating された場合には、T-P 相図における加熱限界線の spinode 以下の温度までは superheated fluid として存在しうる。ここでは、TEM などの観察結果に基づき、このような流体状態の BN の存在を想定し、それが結晶化するメカニズムを想定している。

さらに、(2) において、spinode を超える加熱が実現した場合、phase explosion と呼ばれる現象が出現し、superheated fluid は液相と気相に爆発的に分解するが、この場合に各種の中空構造 BN が形成されると考えている (詳細は論文発表予定)。

実験結果に戻ろう。図 8 A は図 1 のステンレス・メッシュ・基板間距離を短くして得た試料の TEM 像で、アモル

図 8 粉体試料における結晶化の種々の段階を示す TEM 像

ファス的なマトリックス中に sp³-結合性のナノ結晶粒が分散した構造になっている(ちなみに、図 6 で示した高結晶性ミクロ結晶はメッシュターゲット間距離を十分に長く取った場合に得られる)。図 8 A 中の a, b を拡大したものが、図 8 B であり、cBN ナノ結晶であることが分かる。図 8 A 中の c を拡大したものが、図 8 C で sp³-結合性 5H-BN ナノ結晶が見出される(これらは格子像の面間隔と、結晶の輪郭から判断したものであり、5H-BN では六方晶系を反映した輪郭、cBN ではその等方性を反映した丸い輪郭になる)。

さて、図 8 に示したような、アモルファス的なマトリックス中に sp³-結合性ナノ結晶が分散した試料の中には、図 9 A・B に示すように、「密度揺らぎ」が著しいものが見出される。図 9 A では数 10 μm の空隙が見られるが、図 9 A 中に矢印で示した領域を拡大した図 9 B では、「密度揺らぎ」をさらにはっきりと見ることができる。a, b, c は格子面間隔と丸い輪郭から cBN ナノ結晶であると考えられ、もっとも高密度な部分であるが、k, l, m, n において黒丸で囲って示した部分では、ほぼその順番で密度が低下しているように見える。図 9 B が明らかにしているのは、ナノスケールにおいて見出される著しい密度の不均一である。さて、一般論として、物質は熱力学的臨界点において「密度揺らぎ」および「エネルギー準位の揺らぎ」が発散する(最大になる)ことが知られており¹⁴⁾、以上の観察は、図 8 D の観察・議論と相まって、レーザーアブレーションによって生じた結晶化以前の前駆体流体が超臨界近傍の状態にあることを示唆すると考えられる。これが後述する非線形相変化モデルの第一の前提になる。

マトリックス部分の密度の違いは sp²-結合性部分(低密

度)と sp³-結合性部分(高密度)の混合によると考えられる。図 9 C, D は、sp²-結合性の BN 薄片二枚が sp³-結合のホウ素および窒素原子による 4 点によって架橋された構造(分子軌道法によるモデリング)を示す。モデリングの都合上、ダングリングボンドが水素原子(白丸)で終端されている。さまざまなサイズ、積層構造、形状をもつこのような sp³/sp² 混合単位が複雑に組み合わさることで、密度分布が異常に大きなマトリックス部分が形成されていると考えている。sp³/sp² 混合比が高いほど、密度も高くなるはずである。しかし、このような sp³/sp² 混合構造において sp³ 成分比を連続的に 100 パーセントまで持って行った極限にナノ結晶・ミクロ結晶があるのではなく、そこに不連続な「規則化・相変化」を認めざるを得ない。これが後述する非線形相変化モデルを立てる上での基本的な認識の二番目になる。

さらに、われわれの以前の報告にあるように、中空構造 BN ナノ構造体が同様のレーザー・プラズマ複合化プロセスで得られているが、その場合、sp³結合成分は全く観察されていない¹⁵⁾。これは、レーザー(and/or)プラズマのパラメーター次第では、sp³成分は全く生成されないことを示しており、これが非線形相変化モデルを立てる上での第三の実験的基礎になる。

8. BN 前駆体流体のプラズマ誘起相変態

以上の観察・考察をふまえて、本プロセスにおける sp³-結合性 BN 粉体の成長機構に関して、「BN 前駆体流体のプラズマ誘起相変態機構」を提案した。この必要最小限的な現象論的モデルでは、成長機構が二次元の非線形力学系におけるトランスクリティカル分岐現象として説明され、プラズマ

図 9 粉体試料における密度揺らぎの著しい例の TEM 像(A, B)。C, D は sp³-成分と sp² 成分の混在するモデル。

およびレーザーに関してある閾値以上の「強度」の場合にのみ sp^3 -結合性結晶成長が生ずることが示され、実験結果との整合性があり、問題の本質に関する洞察が得られた。

ここで、独立変数 m , M および反応定数を以下のように定義しよう。これらはすべて非負である。

$m(t)$: sp^3 -結合のみで構成された結晶成分の量(時間 t に依存)。

$M(t)$: 上で考察した BN 前駆体流体の量(時間 t に依存)。

P : BN 前駆体流体がプラズマパケットと衝突し、 sp^3 -結合性成分 $m(t)$ に相変態する自己触媒反応(後述)の反応定数。

k : sp^3 -成分の萌芽核(曖昧な言い方であるが)が他の状態に変換するか、気化するなどして減少する一次反応の速度定数。

L : レーザーアブレーションによる BN 前駆体流体の生成速度。

f : BN 前駆体流体が sp^3 -結合性結晶成分以外のものに変換される一次反応の速度定数。

$$\frac{dm}{dt} = \text{gain} - \text{loss} = PmM - km \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{dM}{dt} = L - PmM - fM \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、重要なのは、 m の生成率を PM ではなく PmM なる項で表していることで、前者であれば、 sp^3 -成分の生成は単なる前駆体 M からの m への相変換であるが、後者の場合、 sp^3 -成分の存在自体がその生成を促していることになる。このような反応を一般的に自己触媒反応と呼んでいる。自己触媒反応系では化学平衡から離れるにつれて、系が不安定性になり、「相転移」(熱力学的分岐)が生ずることが知ら

れている¹⁶⁾。取り扱いを簡単にするために、以下のように変数変換する。

すると上の二次元非線形微分方程式系(力学系)は以下のよう表される。

$$x \equiv \sqrt{P} m, y \equiv \sqrt{P} M, t \equiv \sqrt{P} t, \\ K \equiv k/\sqrt{P}, F \equiv f/\sqrt{P} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{dy}{dr} = x(y - F) \equiv f(x, y) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{dy}{dt} = L - (x + F)y \equiv g(x, y) \quad \dots\dots\dots(6)$$

この系では二つの安定点 $\gamma(0, L/F)$, $\delta(-F+L/K, K)$ が見出し、これらが平衡点である。線形化近似により、系のヤコビアン行列式の固有値解析からこれらの平衡点の安定性を、 LP , kf をパラメータとして調べることができる^{17),18)}。図 10 に x - y 相空間における各点の時間変化をベクトル表示しており、その振る舞いはパラメータの大小関係によって 3 通り(A, B, C)に分類される(詳しくは原論文参照)。結果だけを述べると、 $LP = kf$ が系のトランスクリティカル分岐点¹⁹⁾に相当し、 $LP > kf$ (図 B, C)では sp^3 -成分の形成が期待できるが、 $LP < kf$ (図 A)では全くその生成はない。

$$m^* = -\frac{f}{\sqrt{P}} + \frac{L\sqrt{P}}{k} \quad \dots\dots\dots(7)$$

また、(7)式に示すように m の期待値 m^* が求められるので、これを P (または L)をパラメータとして表示したものが図 D であり、 P (または L)がある閾値を超えないと、 sp^3 -成分が生成しないことが示されている。図 D に示した例は、

図 10 BN 前駆体流体のプラズマ誘起相変態モデルの解析結果。x 軸は sp^3 -成分の量, y 軸は sp^2 -成分の量に関連しており、ベクトルは各点を初期値としての時間変化の方向を示す。(d) は sp^3 -成分の量の期待値のプラズマまたはレーザー(L)パラメータへの依存性を示し、パラメータがある値を超えると sp^3 -成分の生成が見込まれることを示す。

一般的な非線形現象における同期現象(あるいは共同現象)と相似(もしくは同等)であり,「蛍の群れのシンクロした明滅」などと同様の現象に分類され得るであろう²⁰⁾。これによれば,反応空間各所で一斉に sp³-成分が成長し始める有様を想像しても良いかも知れない。

9. ま と め

以上, sp³-結合性 5H-BN という新しい BN の合成と特性および生成機構に関してご報告した。この新物質薄膜の FE 特性に関しては,以下のような長所がある。(1)プラズマとレーザーを複合化した新プロセス(Plasma-Assisted Laser Chemical Vapor Deposition, 略称 PAL-CVD)によって作製され,美しい Spindt 型エミッター構造が自己組織的にワンステップで形成されるため,低コスト製造が可能。(2)電界電子放出特性として, 0.9 A/cm² の大電流密度が, 2 V/μm という低電圧で得られている。(3)光プロセスであるため,デポジション用光学系を工夫すれば,パターン形成が自在である。(4)窒化ホウ素自体が極めて物理的・化学的に安定で,頑強な物質であるため,長寿命・ヘビーデューティーな電子素子開発が可能である。(5)エミッター形状,サイズ,分布等を支配する形成条件が判明しつつあり,制御性の高いエミッター製造が可能になる。(6)また,素朴ながら電界電子放出特性を利用した発光デバイスの試作にも成功している。

論文未発表のためにここではご報告できなかった興味深い現象としては,薄膜試料の独特のナノ構造があり,FE 特性に密接に関係していると思われる。また,FE 特性に関しては,表面の電気的二重層の存在が大きな影響力を持つが,この点も言及できなかった。225 nm 紫外発光特性に関しては,直接遷移型である可能性が強く,今後大きな応用可能性が広がるものと期待して研究を進めている。

(2005-9-5 受理)

文 献

- 1) R. H. Wentorf, Jr ; *J. Chem. Phys.*, **26**, 956 (1957)
- 2) Mishima, O. and Era, K. ; in Science and Technology of Boron Nitride (ed. Kumashiro, Y) Electric Refractory Materials, 495 (New York : Mercel Dekker, 2000)
- 3) Mishima, O., Era, K., Tanaka, J., Yamaoka, S ; *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 962 (1988)
- 4) Himpel, F. J., Knapp, J. A., Van Vechten, and Eastman, D. E ; *Phys. Rev. B*, **20**, 624. (1979)
- 5) Nemanich, R. J., Baumann, P. K., Benjamins, M. C., King, S. W., van der Weide and Davis, R. F. ; *Dia. & Relat. Mat.*, **5**, 790. (1996)
- 6) Komatsu, S., Okada, K., Shimizu, Y. and Moriyoshi ; *Y. J. Phys. Chem.*, **B 103**, 3289 (1999)
- 7) Soma, T., Sawaoka, A. & Saito, S ; *Mat. Res. Bull.*, **9**, 755 (1974)
- 8) Komatsu, S., Kurashima, K., Kanda, H., Okada, K., Moriyoshi, Y., Shimizu, Y., Shiratani, M., Nakano. and T., Samukawa, S. ; *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4547 (2002)
- 9) Komatsu, S., Okudo, K., Kazami, D., Golberg, D., Li, Y., Moriyoshi, Y., Shiratani, M. and Okada, K ; *J. Phys. Chem. B* **108-17**, 5182, (2004)
- 10) Komatsu, S., Yarbrough, W., Moriyoshi, Y. ; *J. Appl. Phys.*, **81**, 7798, (1997)
- 11) Komatsu, S. ; *J. Mat.Res.*, **12**, 1675 (1997)
- 12) R. Gomer, Field Emission and Field Ionization (Harvard Univ. Press, Cambridge, 1961)
- 13) Komatsu, S., Kurashima, K., Shimizu, Y., Moriyoshi, Y., Shiratani, M. and Okada, K. ; *J. Phys. Chem. B*, **108-1**, 205, (2004)
- 14) Callen, H. B. ; Thermodynamics and an introduction to thermostatics (Wiley, New York, ed. 2, 1985)
- 15) Komatsu, S., Kasamatsu, M., Yamada, K. and Moriyoshi, Y. ; *J. Appl. Phys.*, **71**, 5654. (1992)
- 16) D. Kondepudi, I. Prigogine, Modern Thermodynamics ; From Heat Engines to Dissipative Structures (Wiley, New York, 1998).
- 17) M. W. Hirsch, S. Smale, R. L. Devaney ; Differential Equations, Dynamical Systems, and an Introduction to Chaos (Elsevier, Amsterdam, 2004)
- 18) S. H. Strogatz ; Nonlinear Dynamics and Chaos ; With Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering (Perseus Publ., MA, 1994)
- 19) J. Guckenheimer and P. Holmes ; Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields (Springer, New York, 1983)
- 20) Strogatz, S., Sync : the emerging science of spontaneous order (Theia, New York, 2003)