

平成 21 年 6 月 16 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560053  
 研究課題名（和文） ダブルパルスレーザー堆積による窒化ホウ素同位体濃縮膜の合成  
 研究課題名（英文） Synthesis of isotopically enriched film for boron nitride using double-pulsed laser deposition  
 研究代表者  
 大場 弘則（OHBA HIRONORI）  
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹  
 研究者番号：60354817

研究成果の概要：パルスレーザー照射による窒化ホウ素薄膜の堆積において、複数のレーザー光を用いて照射タイミングを変えることによりホウ素および窒素のイオン生成量と価数を制御できることが見出された。この結果に基づいて、生成したイオンのエネルギーを選別し、これらイオンの軌道を制御して基板に蒸着させる成膜を試みた。イオン蒸着の結果、ターゲット材料からの化学組成ずれのほとんどない窒化ホウ素薄膜を作製できることが明らかになった。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19年度	2,500,000	750,000	3,250,000
20年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物理一般

キーワード：レーザーアブレーション、プラズマ、ダブルパルス、窒化ホウ素、同位体濃縮

## 1. 研究開始当初の背景

レーザーアブレーション過程においてフェムト秒パルス高強度レーザーをホウ素化合物に照射すると、放出されたイオンのホウ素同位体比が天然組成と大きく異なり、蒸着により同位体濃縮膜が生成される。その応用という観点から、より汎用性の高いナノ秒パルスレーザー照射においては、生成プラズマ中のホウ素イオンの同位体組成比が天然とは大きく異なるが、アブレーション蒸着させた膜の組成はほとんど天然同位体比であるという。我々は、この現象の解明のために、ナノ秒パルスエキシマレーザーによる窒化

ホウ素(BN)アブレーションを行い、生成イオンのほとんどが1価のホウ素であることを見出した。さらに、1価ホウ素の同位体比の天然組成からのずれが小さいことを観測した。これらの結果は、生成したイオンの価数が放出イオンの同位体比に影響を与えていることを示唆している。

我々は、照射レーザーを用いたイオン量や価数を制御することが、同位体濃縮現象の解明や新しい薄膜合成方法の開発につながると考え、照射レーザー光のダブルパルス化によるイオン制御を提案し本研究課題の遂行に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、窒化ホウ素のナノ秒レーザーアブレーション過程において、ダブルパルスレーザー照射によるイオン制御技術を開発するとともに、プラズマ中のイオンダイナミクスを解析し、同位体イオン軌道を制御した同位体制御薄膜の合成方法を開発する。そのために、本研究期間内では次の3つを軸に研究を進める。

(1)アブレーションプラズマの診断

(2)照射レーザーのダブルパルス化による生成ブルーム(放出粒子群)中イオン価数およびイオン密度の制御

(3)得られたプラズマ特性に基づいたアブレーション放出イオン軌道制御による窒化ホウ素薄膜の堆積

## 3. 研究の方法

上記3点について、以下にその方法を記す。

(1)シングルパルスレーザー照射により生成するプラズマの特性

アブレーションプラズマは、 $\sim 10^{-6}$  Pa以下に真空排気された容器内で、XeClエキシマレーザー光(パルス幅25ns、最大エネルギー120 mJ、繰返し周波数3 Hz)を、0.1から $3.2 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>のレーザーパワー密度範囲で変化させて焼結六方晶構造窒化ホウ素(hexagonal boron nitride: h-BN、GE Advanced Materials Co.製 HBC)に斜め上方45°から照射して生成させる。

放出プラズマ種の同定および速度分布は、ターゲット面に対して垂直軸方向1100 mmの高さに四重極型質量分析計(QMS)を設置して、特定質量の飛行時間信号を測定する。中性粒子の測定時は、電磁場でターゲット生成プラズマを偏向した後に中性粒子のみをイオン源に導入し、フィラメントを点灯させる。またイオンの測定はイオン源を接地電位としフィラメントを消灯する。検出信号の増幅に高速プリアンプを使用する。

プラズマ中の電離度は、水晶共振式膜厚センサー(QCM)を改造してイオンフラックスと中性粒子フラックスを同時に測定可能なプラズマセンサー製作し、速度分布から求められる平均速度を用いて算出する。また角度分布の測定は、プラズマセンサーをターゲットからの距離100 mmの高さに、中心軸0°から60°まで15°間隔に配置して行う。

ターゲット面へ入射するレーザーパワー密度は、レーザーアブレーション堆積法では一般的な $\sim 5 \times 10^7$  W/cm<sup>2</sup>かそれ以上の領域としている。

(2)ダブルパルスレーザー照射によるブルームプラズマ特性の最適化

波長及びパルス幅の異なる複数のレーザー発振装置を用いてダブルパルスレーザー照射を行う。本研究では、Nd:YAG(1064 nm)レーザー(パルス幅7ns、最大エネルギー450 mJ、繰返し周波数2~10 Hz)とXeCl(308 nm)エキシマレーザーの組合せにおいて、遅延発生回路を用いて照射タイミング及びパルス間隔を変化させ、イオン生成量が增大する条件を見出す。プラズマ特性はプラズマセンサーを用いたイオン飛行時間およびターゲット近傍での発光で確認する。また、プラズマイオンの同位体比、イオン価数及び放出種は四重極型質量分析計を用いて測定する。

(3)イオン軌道制御による窒化ホウ素薄膜の作製

イオン偏向電極の設計および成膜実験

電極は、ブルーム中のイオンと中性粒子を区別するためにイオン偏向角度は90度とし、高速イオンの軌道制御および運動エネルギー選択を容易にするために静電型多段平行平板偏向電極を採用する。電極形状とイオン軌道についてはシミュレーションソフトウェア(SIMION 3D Ver.7)を用いて解析する。薄膜は、ブルームの中心軸上にイオンを偏向電極に導入しイオン軌道を制御した後、負電圧に印加した基板に到達させることにより作製する。本研究では基板温度は室温としている。

生成膜の評価

ターゲット材とイオン偏向蒸着膜、さらに偏向電極を通過して蒸着した薄膜について、表面形状および元素分析、B-N結合様式、化学量論組成、結晶性を調べる。

## 4. 研究成果

### 4.1 プラズマ特性

(1)シングルパルス照射

放出種の運動エネルギー

XeClエキシマレーザーを用いたシングルパルス照射では、h-BNターゲットからの主な放出イオンは一価のB<sup>+</sup>イオンであり、N<sup>+</sup>、N<sub>2</sub><sup>+</sup>はわずかに存在する。また中性粒子はN<sub>2</sub>分子およびB原子、N原子が主に検出されが、B<sub>2</sub>、BNあるいはB<sup>2+</sup>は観測されない。

図1にB<sup>+</sup>イオンおよびB原子の平均速度のレーザーパワー密度依存性を示した。B<sup>+</sup>の平均速度はレーザーパワー密度の増加とともに単調に増加する。これに対して、B原子は $0.29 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>の低いレーザーパワー密度までは加速されるが、高いレーザーパワー密度では一定速度になることが初めて見出された。またB<sup>+</sup>は $0.2 \sim 2.9 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>の範囲でBに比べて2~3倍高い速度で上昇することも判明した。本結果は、アブレーション生成したイオンと中性粒子では運動エネルギーの差が大きいため、電場や磁場だけでなくエ

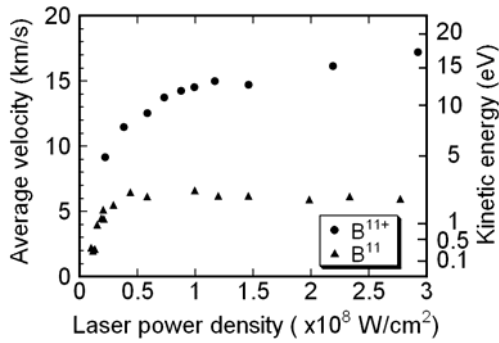


図1 レーザーアブレーション放出ホウ素の平均速度

エネルギー選別を利用すると、イオンと中性粒子を区別して、イオンのみの成膜も可能なことを示している。

### プラズマフラックス

プルーム中の電離度のレーザーパワー密度依存では電離度はイオンフラックスと同じ傾向を示し、 $2.9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$  のレーザーパワー密度で 15%に達することがわかった。測定された電離度はレーザーパラメーターに強く依存するが、妥当な値を示している。アブレーションプラズマを成膜に利用する場合は、できるだけ高い電離度が望ましく、例えば、磁場を用いたイオン成膜は約 55%の電離度の下で試みられている。よって、イオンを用いた成膜を行うためには本実験条件よりもレーザーパワー密度を高くする必要性を示した。

### プルームの角度分布

ターゲットからの放出種の角度分布をイオンと全粒子について調べると、低いレーザーパワー密度では、両者ともに 2 成分の分布を示した。即ち、余弦則成分と、鋭い指向性を有する前方指向成分である。レーザーパワー密度を増加させると、分布は良く知られた前方指向成分のみで近似できるようになる。イオンは全粒子と比較すると、前方指向性が強いことがわかり、この結果はイオンの軌道を制御して成膜するための電磁場設計等に必要基礎データとして提供される。

### (2)ダブルパルス照射

第 1 パルスを XeCl エキシマレーザー、第 2 パルスを Nd:YAG レーザーとし、窒化ホウ素ターゲット面に斜め上方  $45^\circ$  から同軸上で照射した。

静電プローブを用いて、ダブルパルスの効果を調べると、それぞれシングルパルスで入射した時のイオン電荷を足し合わせた量よりも数 10 ~ 数 100%の増加割合が得られることを確認できた。静電プローブ計測ではイオン種や価数の判別が困難なため、イオン種を選別してダブルパルス効果を調べた。生成イ

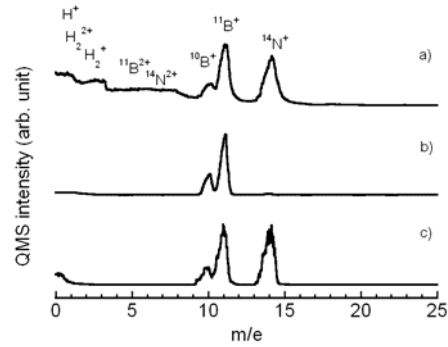


図2 アブレーション放出イオンの質量スペクトル

オンは、照射するレーザーにより価数、運動エネルギーが大きく異なる。図 2 は、QMS において放出イオンを 1 から 29 まで質量掃引した質量スペクトルである。Nd:YAG レーザーのみだと BN 以外のイオンや B、N の 2 価イオンも発生し上昇する (図 2 a))。一方で、XeCl エキシマレーザーのみでは 1 価イオンのみで  $\text{N}^+$  イオンは少ない (図 2 b))。ここでダブルパルス照射し、第 2 パルスである Nd:YAG レーザーの遅延時間を大きくすると、 $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2^+$  が減少する、 $\text{B}^+$ 、 $\text{N}^+$  は増大するがピーク強度が最大となる遅延時間が異なる、B、N の 2 価イオンは減少し、1 価イオンのみとなる (図 2 c))。これは遅延時間のみの変化でイオン制御が容易となり、基板に堆積させる物質の化学組成が制御できることを示唆している。上記の結果は発光強度測定でも同様に確認できた。このように、今後のダブルパルス化によるプラズマ密度制御法開発に向けた重要な知見が得られた。

なお、放出したイオンの同位体存在比については、天然同位体組成比 (0.25) に対して  $^{10}\text{B}^+$  が多い ( $\sim 0.36$ ) ことは質量分析計で計測したが、レーザー照射遅延時間の変化に対しての明確な違いは観察されなかった。

## 4.2 成膜方法の検討

### (1)イオン偏向電極の設計

アブレーションで生成したイオンビーム軌道を制御して成膜する方法として、偏向角度が大きく、高速で偏向角度を操作できる構造の電極が望ましい。そのために運動エネルギー選別静電型で平行平板型偏向電極とした。偏向電極内の電位勾配を一定に保つために 6 枚電極の構造とした。また、偏向電極通過後イオンビーム軌道が長いと、その距離間で中性粒子が発生してしまう。それを避けるため、偏向させた後なるべく短い距離で基板に到達させる必要がある。図 3 に電極の写真を示す。イオンは下方のイオン集束レンズを通過して電極に入射する。接地電位の 1 枚目から 5 枚目まではイオンビームが通過する入射孔と出射孔がある。6 枚目の極板の中央に

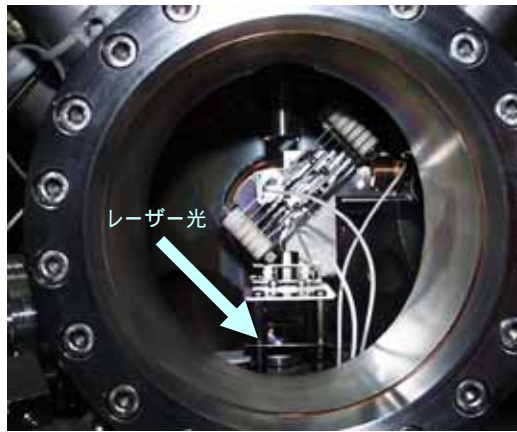


図3 イオン偏向電極取り付け状況

も同じ大きさの孔があり、中性粒子と電圧を印加しないときのイオンビームが通過する構造としている。偏向電極の上方および出射孔直後には蒸着基板も兼ねたプラズマセンサーを設置し、イオン電荷量を測定可能にした。なお、入射孔と出射孔の付近での等電位線の歪みを抑えるために、孔にはステンレス鋼製メッシュを取付けている。

#### (2) 偏向電極動作試験

電極を設置してシングルおよびダブルパルスレーザー照射による窒化ホウ素のアブレーションを高真空中で行い、イオン軌道制御状況を調べた。図4はダブルパルス照射時のイオン飛行時間波形測定例である。照射条件は  $3.2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 、 $1.2 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$  である。図4a)は偏向電極を通過したイオン、図4b)は偏向されて基板に到達したイオンをそれぞれ示した。電圧印加により電圧に対応した運動エネルギーのイオンが偏向されて、 $\text{H}^+$ 等の高い運動エネルギーを持つイオンのみが電極を通過していることが推察される。このことは、QMSを用いて偏向電極を通過したイオンの質量掃引を行い、電圧印加に伴って $\text{B}^+$ 、 $\text{N}^+$ は偏向されて減少していくこと、 $\text{H}^+$ は偏向されずに電極を通過すること、が確認された。

図5は基板に到達した偏向イオンの電荷量と偏向電極電位との関係を示した。入射レーザーをダブルパルス化することにより、偏向イオン電荷量はシングルパルスアブレーション照射を合わせた量に比べて70%以上増加していることが見出された。

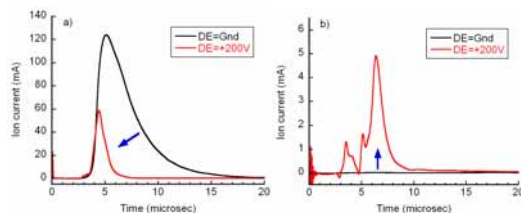


図4 ダブルパルス照射時のイオン飛行時間波形

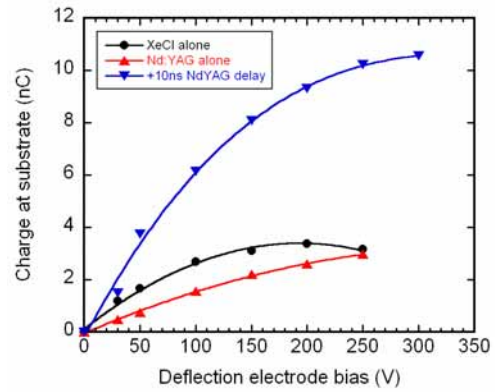


図5 偏向イオン電荷量と偏向電極電位の関係

#### 4.3 薄膜の作製と評価

プラズマ特性および偏向電極動作試験の結果に基づいて、XeClエキシマレーザーのみのシングルパルス照射とダブルパルス照射でイオン偏向蒸着をそれぞれ50V、200Vの偏向電極電位で、照射数  $7.34 \times 10^5$  shots および  $3.77 \times 10^5$  shots で行った後、生成膜を分析した。成膜時のレーザーパワー密度は、XeClエキシマレーザーでは  $3.2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 、Nd:YAGレーザーでは  $1.2 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$  とし、ダブルパルス照射時の遅延時間は10 nsとした。

図6はダブルパルス照射で作製したイオン偏向薄膜の赤外吸収スペクトルを示す。  $820 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収ピークを持つh-BN化学結合が確認できる。シングルおよびダブルパルス照射の両者ともに基板上的h-BNが確認できた。図6の膜厚は、既知のh-BN薄膜厚さの吸収スペクトルを基準にした場合、約150nmと推測された。

X線回折により結晶性を測定した。シングルパルス照射では結晶性は確認できなかったが、ダブルパルス照射ではBN(002)方位を示すピークが観測され、生成膜は多結晶のh-BNであることが示された。

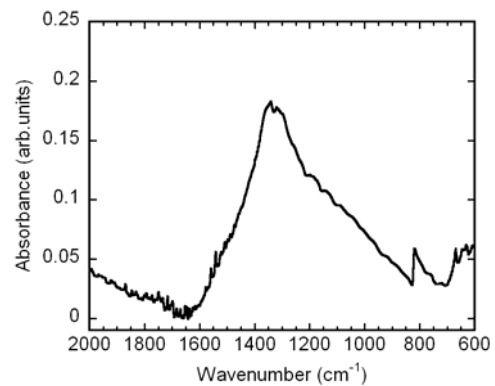


図6 ダブルパルス照射で作製したイオン偏向蒸着薄膜の赤外吸収スペクトル

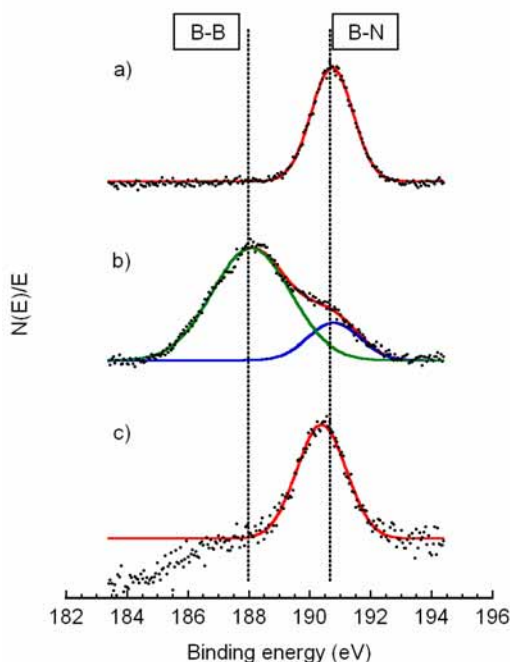


図7 シングルパルス照射で作製したBN薄膜のX線光電子分光スペクトル

図7はシングルパルス照射で作製した薄膜のX線光電子分光測定結果である。図7a)はターゲット材、図7b)は偏向電極を通過して蒸着した薄膜、図7c)はイオン偏向蒸着薄膜のB1s光電子ピークをそれぞれ示した。結合エネルギーの校正はC1sピークを用いた。ピーク分離フィッティングの結果、図7b)はB-N結合よりもB-B結合が強く、約84%がB元素で占めていることを示した。図7c)はターゲットとほぼ同じ位置にピークがあり、一つのピークであることがわかる。いずれのピークにも酸化物のピークは確認されない。これまでの報告例では、レーザーアブレーションで作製されたBN薄膜はイオンビームアシストや窒素雰囲気中での成膜にもかかわらず、B-Oを含むことが多い。高真空中でのイオン偏向蒸着により純度の高いBNが合成できることが見出された。さらに、B/N比ではピーク強度比から、図7b)の場合は2、図7c)ではほぼ1となった。ダブルパルス照射の場合でも同様の結果が得られたが、イオン偏向蒸着では、B/N比がより1に近い薄膜が得られることが明らかとなった。

真空中でのh-BNアブレーション過程において、蒸着した薄膜の化学組成はアブレーション時のBNの分解に起因するN欠乏薄膜が生成することが常識となっている。本研究では生成イオンを制御することにより薄膜の化学量論組成も制御できることを示すことができた。これに関しては、これまでに報告例はなく、おそらく初めての例である。今後、同位体組成の制御も含めた薄膜合成の新しい展開が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5件)

大場弘則, 佐伯盛久, 江坂文孝, 山田洋一, 山本博之, 横山淳, エキシマレーザー照射によるh-BNからのアブレーションプラズマの特性, Journal of the Vacuum Society of Japan, 52, (2009). (印刷中) 査読有

Hiroshi Akagi, Hironori Ohba, Keiichi Yokoyama, Atsushi Yokoyama, Kazuhiro Egashira and Yo Fujimura, Rotational-coherence molecular laser isotope separation, Applied Physics, B95, 17-21, (2009). 査読有

Hironori Ohba, Hiroshi Akagi, Keiichi Katsumata, Masashi Hashimoto, and Atsushi Yokoyama, Practical Method for Producing a Large Amount of Isotopically Enriched Silicon by Infrared Multi-Photon Dissociation of Hexafluorodisilane, Japanese Journal of Applied Physics, 47, 8379-8381, (2008) 査読有

Hironori Ohba, Morihisa Saeki, Fumitaka Esaka, Hiroyuki Yamamoto, Atsushi Yokoyama, Thin film formation and characterization of plasma produced by pulsed laser ablation of h-BN target, Proceedings of the Plasma Science Symposium 2009/ The 26<sup>th</sup> Symposium on plasma Processing, 308-309, (2009) 査読無

A. Yokoyama, K. Katsumata, H. Ohba, H. Akagi, M. Saeki, and K. Yokoyama, Isotopically Selective Infrared Multiphoton Dissociation of 2,3-Dihydropyran, Journal of Physical Chemistry A 112, 6571-6577, (2008) 査読有

[学会発表](計 3件)

大場弘則, 佐伯盛久, 江坂文孝, 山田洋一, 山本博之, 横山淳, h-BNターゲットからのアブレーションプラズマの特性と薄膜の作製, プラズマシンポジウム2009/第26回プラズマプロセッシング研究会, 2009年2月2日, 名古屋大学(名古屋市)

大場弘則, 佐伯盛久, 江坂文孝, 山田洋一, 山本博之, 横山淳, エキシマレーザー照射によるh-BNからのアブレーションプラズマの特性, 第49回真空に関する連合講演会, 2008年10月28日, くにびきメツ

セ（松江市）

大場弘則，佐伯盛久，江坂文孝，山田洋一，山本博之，横山淳，h-BN ターゲットから生成したアブレーションプラズマの特性，第 69 回応用物理学会学術講演会，2008 年 9 月 3 日，中部大学（春日井市）

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

大場 弘則（OHBA HIRONORI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：6 0 3 5 4 8 1 7

### (2)研究分担者（平成 1 9 年度）

横山 淳（YOKOYAMA ATSUSHI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主席

研究者番号：2 0 3 5 4 8 2 1

佐伯盛久（SAEKI MORIHISA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：3 0 3 7 0 3 9 9

山本博之（YAMAMOTO HIROYUKI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：3 0 3 5 4 8 2 2

### (3)連携研究者（平成 2 0 年度）

横山 淳（YOKOYAMA ATSUSHI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主席

研究者番号：2 0 3 5 4 8 2 1

佐伯盛久（SAEKI MORIHISA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：3 0 3 7 0 3 9 9

山本博之（YAMAMOTO HIROYUKI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：3 0 3 5 4 8 2 2