

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656444

研究課題名（和文） 新規パルスレーザー堆積法による深紫外線発光素子の作製

研究課題名（英文） Development of a deep-UV light-emitting device by a novel pulsed laser deposition technique

研究代表者

中村 貴宏 (NAKAMURA TAKAHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50400429

研究成果の概要（和文）：

本研究では、薄膜作製法の一つであるパルスレーザー堆積法（PLD 法）に冷凍ターゲットと高強度フェムト秒パルスとを組み合わせ、新しい概念の PLD 法の開発と、その応用として高品質窒化硼素薄膜の作製を目的に研究を行った。専用の製膜装置を設計・製作したのち、冷凍ベンゼンターゲットを対象としたレーザー照射によって  $sp_3$  結合を含むダイヤモンド様炭素薄膜の作製に成功するとともに、深紫外発光素子にむけた窒化硼素薄膜作製のための要素技術を確立した。

研究成果の概要（英文）：

Fabrication of a high-quality boron nitride film for a deep-UV light-emitting diode by a novel pulsed laser deposition (PLD) technique combining high-intensity laser pulses with frozen target was investigated. A diamond-like carbon (DLC) film with high  $sp_3$  content was prepared by PLD using a frozen benzene target by a newly developed film formation system. Based on the results, a preparation technique of a high-quality boron nitride film for development of a deep-UV light-emitting diode was established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：薄膜プロセス，レーザー

## 1. 研究開始当初の背景

紫外域で発光する半導体として現在窒化ガリウムが実用化され、より短波長化と低廉化が期待できる酸化亜鉛のデバイス化が実証されつつある。しかしながら、情報記録のさらなる高密度化のためには、より波長の短い深紫外域で動作するデバイスの開発が不可欠である。窒化硼素の高圧相である立方晶窒化硼素 (c-BN) はそのバンドギャップが約 6.1-6.4 eV であり深紫外発光素子としての応用が期待されている。近年 Y. Kubota らによって、300  $\mu\text{m}$  程度の“六方晶”窒化硼素 (h-BN)

からの深紫外領域における発光に関する結果が報告された (Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi, Science, 317, 932-934 (2007)). h-BN は窒化硼素の常圧相でグラファイト構造を持ち、そのバンドギャップは 4.0-5.8 eV であるとされているため、高品質の c-BN 薄膜が実現できればさらなる深紫外領域での発光が期待できる。しかしながら、c-BN は共有結合性を有し、一般にその作製はダイヤモンドと同様困難であるとされている。

申請者はこれまでフェムト秒パルスレーザーを用いた PLD 法によりデバイスグレー

ドの c-BN 薄膜の作製を試みてきた。ピーク強度の高いフェムト秒レーザーを用いることで、PLD 法に広く用いられているナノ秒レーザーに比べ高エネルギーの励起種 (1 keV 以上) を容易に発生させることができるため、強いエネルギー (100-1000 eV) が必要な共有結合性を有する薄膜の作製が期待されたが、固体ターゲットを用いた場合、レーザー照射時のターゲット物質におけるミクロな吸収率の違いやターゲットの劣化によって生じる液滴 (デブリ) やターゲットの破片 (フラグメント) などの粗大粒子が発生し高品質薄膜作製の妨げになるため、照射レーザー強度を抑える必要があるといった矛盾が生じ、c-BN 薄膜の実現には至っていない。

## 2. 研究の目的

上述した背景に基づき、本研究では化合物薄膜の作製手法としては既に一般となっている PLD 法に、液体を凍らせた“冷凍ターゲット”ならびに“フェムト秒パルス”を用いることによって発生する高エネルギーの励起種とを組み合わせた新規 PLD 法を用いて深紫外発光素子の実現を目的とし研究を行う。レーザーを照射する物質として常温で液体であるボラジン ( $B_3N_3H_6$ ) を冷凍したものをを用いてデブリやフラグメントの発生を無視し、高強度フェムト秒パルスの照射により発生する高エネルギーの励起種を用いて共有結合を有する立方晶窒化硼素作製を作製する。この発想に基づき、薄膜合成のための専用チャンバーを設計・製作した後、それを用いて作製される薄膜の構造について詳細に検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) 新規 PLD 法による薄膜作製のための真空チャンバーの設計・製作

本研究ではまず、PLD 法に液体ターゲットと高エネルギー励起種とを組み合わせた新規 PLD 法のための専用チャンバーを設計・製作した。液体ターゲットを用いた PLD 法による薄膜の作製に関する結果は X. F. Xiao らのグループを中心に報告されている (X. W. Sun, R. F. Xiao, H. S. Kwok, *J. Appl. Phys.*, 84, (10) 5776-5779 (1998))。この手法では、固体ガリウムをチャンバー内に設置した後真空中に排気し、その後アンモニアガスを導入して融点 (303 K) 付近まで加熱したガリウムに対してレーザーを照射することで高品質の窒化ガリウム薄膜を作製している。ただし、これらの研究では液体ガリウムをアブレーションする目的でナノ秒レーザーを用いており、上述したような高エネルギーの励起種は必要とせずレーザー強度も高くない。本研究では最終的にターゲットとして常温で液体の

ボラジンを冷凍した冷凍ターゲットを用いる。ボラジンの分子構造は、ベンゼンと同様に六角形をした化合物であり窒素とホウ素が三つずつ交互に配置された構成になっている (図 1)。ボラジンターゲットを用いた実験概念図を図 2 に示す。ボラジンの融点は 215 K であるため、ボラジン液体をチャンバー内のターゲットフォルダーに導入した後 215 K 以下まで冷却し凍結した後チャンバー内を排気する。その後不活性ガスを導入することで製膜時の雰囲気ガス圧力を制御し、ターゲットの温度を融点付近に設定して液体ターゲットを用いた製膜を行う。ターゲットフォルダーの冷却・加熱のため、液体窒素導入口と抵抗加熱ヒーターを持つ特殊な機構が必要であり、さらに、PLD 法を用いた結晶性薄膜作製のためには一般に薄膜を堆積させる基板の種類と製膜時の基板温度が重要であるとされているため、基板フォルダーには温度制御のための加熱機構を備えた専用チャンバーを作製した。

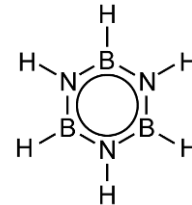


図 1 ボラジンの分子構造

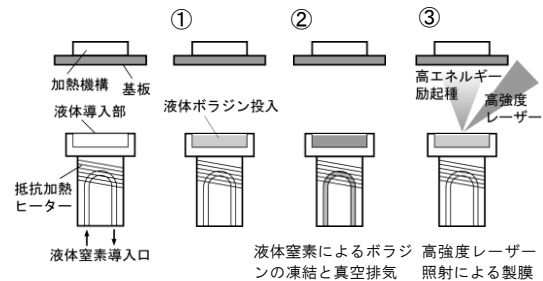


図 2 ボラジンターゲットを用いた製膜実験概念図

### (2) 高品質薄膜作製のための最適条件の検討

上述したように共有結合を有する c-BN 薄膜作製のためには、高いピーク強度を有するフェムト秒パルスレーザー照射による高エネルギー励起種の発生が必要不可欠であると考えられる。固体ターゲットを用いる場合、デブリやフラグメントなどといった粗大粒子が発生し高品質薄膜作製の妨げになるため、レーザーの照射強度をこれらの発生閾値以下に設定したり、ターゲットと基板との間に遮蔽板など設置して粗大粒子を取り除く手法 (例えば T. Maki, K. Okamoto, M. Sugiura,

T. Hosomi, T. Kobayashi, Appl. Surf. Sci., 197-198, 448-451 (2002)) などが提案されているが、いずれの場合も、発生する励起種のエネルギーが著しく低下するといった問題がある。これに対し、常温で液体の物質を冷凍した冷凍ターゲットを用いることで上述した問題を無視することができ、高エネルギーのフェムト秒パルスの照射が可能となる。そこで、フェムト秒パルスの高ピーク強度特性を最大限に活用するために、フェムト秒パルスビームを焦点距離が短く開口数の大きいレンズでターゲット上に強く集光・照射することで高エネルギーの励起種を発生させ、これを基板上に堆積することで共有結合性を有する c-BN 薄膜の作製を試みる。また、一般に PLD 法による窒化物薄膜作製の際には、ターゲット物質と薄膜との組成ずれを防ぐことを目的に補完ガスを導入する必要があるが、本研究においても、作製される薄膜の構造を評価した後、組成ずれが認められる場合には、雰囲気ガスとして窒素やアンモニアなどのガスをチャンバー内に導入し製膜を行う。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規 PLD 法による薄膜作製のための真空チャンバーの設計・製作

本研究遂行のための製膜チャンバーを設計・製作した。作製したチャンバーの概要をならびに概観を図 3 に示す。本研究では常温で液体の物質を冷凍した冷凍ターゲットを

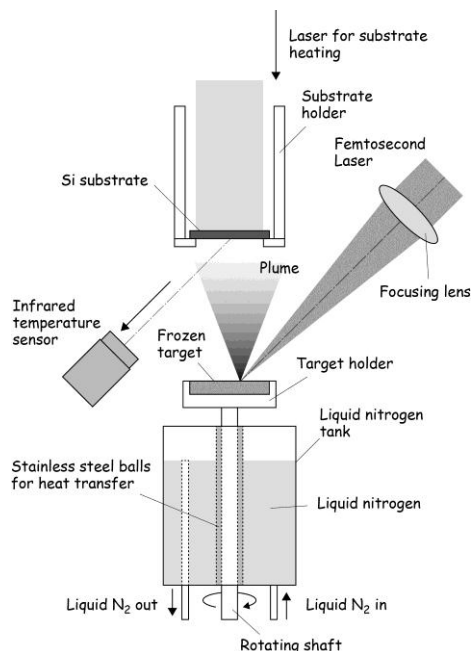


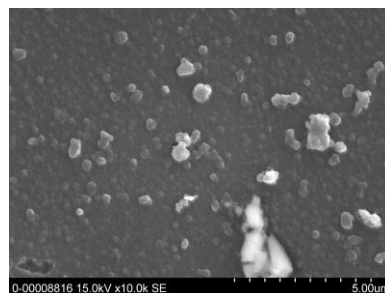
図 3 冷凍ターゲットを用いた PLD 法のための製膜システムの概観図。

用いるが、ターゲットフォルダーに液体を導入したのちに凝固する必要があるため薄膜堆積用の基板は垂直の位置関係とした。また冷凍ターゲットへのレーザー照射時には同じ場所が繰り返しアブレーションされるのを避けるためターゲットフォルダーに回転機構を備える必要がある。したがって、ターゲットフォルダー下部のタンクに液体窒素を導入し、タンクからの熱伝導によってターゲットフォルダーに保持した液体を冷凍するとともに、回転機構も併せ持つ液体冷凍機構を作製した。また製膜時の基板加熱には冷凍ターゲットに及ぼす熱の影響を最小限とするため、通常用いられる抵抗加熱ヒーターではなく、外部からの連続レーザー照射によるレーザー加熱機構を設けた。製膜時の基板温度についてはチャンバーに設置したゲルマニウム窓を通じて赤外線カメラによってリアルタイムにモニターすることができる。

##### (2) 高品質薄膜作製のための最適条件の検討

作製した製膜チャンバーを用いて高品質薄膜作製のための最適条件の検討を行った。ターゲットとしてはまずボラジンと構造が同じで取り扱いのより容易なベンゼンを用いた。冷凍ベンゼンをターゲットとして用いた PLD 法では場合には炭素薄膜が作製されることが予測されるが、 $sp^3$  結合によって構成されるダイヤモンド薄膜が作製される条件を探索することで、ボラジンを用いて c-BN

(a)



(b)

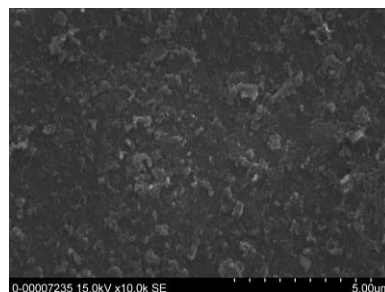


図 4 フェムト秒パルスレーザーを用いた PLD 法により作製した薄膜の SEM 像。(a) グラファイトターゲット、(b) 冷凍ベンゼンターゲット。

薄膜を作製する場合の指針になるものと考えた。液体ベンゼンをターゲットフォルダーに導入したのちフォルダー下部に設置しているタンクに液体窒素を導入し、機構間の熱伝導によりベンゼンを凝固することで冷凍ターゲットを作製したのち、チャンパー内を $10^{-3}$  Pa 程度まで排気した。チャープパルス増幅されたフェムト秒パルスレーザー（波長：800 nm，パルス幅：100 fs，エネルギー：5～6 mJ，繰り返し周波数：10 Hz，Spitfire Pro，Spectra Physics 社製）をチャンパーの外部から導入し、集光レンズ（焦点距離 350 mm）によってターゲット表面に集光照射した。この際、集光レンズとターゲット間との距離を調整することでターゲット表面における照射レーザーフルエンスをコントロールした。

炭素の固体ターゲットであるグラファイトターゲットを用いて作製した薄膜では、ターゲットに由来するマイクロメートルオーダーのフラグメントならびにドロップレット（液滴）が堆積しているが（図 4 (a)），冷凍ベンゼンターゲットに同じフルエンスのレーザーを照射して作製した薄膜では、ターゲット由来の素材粒子は確認されず平滑な薄膜が形成されていることが確認された。また作製された薄膜は  $sp_2$  結合のみで構成されるグラファイトではなく、 $sp_3$  結合を含むアモルファス構造のダイヤモンド様炭素（Diamond-like Carbon : DLC）薄膜となっていることが分かった（図 4 (b)）。平滑かつ  $sp_3$  結合の割合の高い薄膜を作製するための最

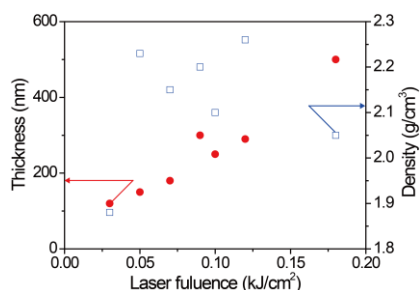


図 5 冷凍ベンゼンターゲットを用いて作製した薄膜の膜厚および密度と照射レーザーフルエンスとの関係。

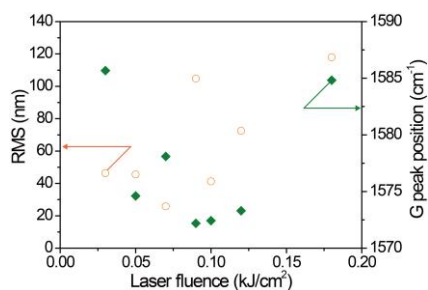


図 6 冷凍ベンゼンターゲットを用いて作製した薄膜の表面粗およびラマンスペクトルにおける G バンドピーク位置と照射レーザーフルエンスとの関係。

適製膜条件を検討するために照射レーザーフルエンスを変えて薄膜を作製した。その結果、作製される薄膜の膜厚はレーザーフルエンスの上昇に伴い増加することが分かったが、X 線反射率法を用いて測定した薄膜の密度は、一旦極大値をとったのち高フルエンス ( $180 \text{ J/cm}^2$ ) で減少した（図 5）。また、薄膜の表面粗さ（Root Mean Square : RMS）も多少のばらつきがあるもののレーザーフルエンスとともに上昇していたが、薄膜中に含まれる  $sp_3$  結合の割合の一つの指針であるラマンスペクトルの波数における G バンドのピーク位置は一旦極小値をとったのち再び増加することが分かった（図 6）。これらの結果から、冷凍ベンゼンを用いた PLD 法により平滑かつ共有結合性の薄膜を作製する場合には、ある閾値以上のフルエンスを必要とするが、さらなる高フルエンス条件では逆に薄膜の品質が損なわれることが示唆された。これはレーザー照射により発生する高エネルギープラズマに起因する薄膜の再スパッタリング現象によるものと考えている。すなわち、本研究では冷凍ターゲットを用いた PLD 法による高品質薄膜作製のためには最適レーザーフルエンス条件が存在するというを初めて明らかにした。得られた結果は現在論文にまとめ近日中に投稿予定である。

ここで得られた成果をもとに、冷凍ボラジンをターゲットを用いた PLD 法による BN 薄膜の作製を試みたが、適切に冷凍ボラジンをターゲットを作製することができなかった。これはボラジンの融点が 215 K であり、ベンゼンの融点 279 K に比べて低いため、ターゲット冷却機構を改良することで液体ターゲットをより効果的に冷却することが必要となった。これに対して、液体窒素チャンパーを改良しターゲットフォルダーまでの距離を短くすることで 173 K までの冷却を可能にした。改良したターゲット冷却機構を用いることでボラジンを冷凍し、作製した冷凍ボラジンターゲットへのレーザー照射により薄膜の作製を試みているが、炭素薄膜と異なりホウ素と窒素の蒸気圧の違いに起因する BN 薄膜の組成制御など新たな課題に取り組んでいるところである。しかしながら、本研究を通じて冷凍ターゲットを用いた高品質 BN 薄膜作製のための要素技術は確立することができ今後さらに発展していくものと考えている。

## 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 0 件）

〔学会発表〕（計 2 件）

1. 武井章生, 中村貴宏, 佐藤俊一, “冷凍ベンゼンをターゲットとして用いた PLD 法による DLC 薄膜の作製とレーザーフルエンス依存性”応用物理学関係連合後援会, 2011.3.16, 東京
2. 武井章生, 中村貴宏, 佐藤俊一, “冷凍ベンゼンをターゲットとして用いた PLD 法による a-C:H 薄膜の作製”応用物理学会東北支部学術講演会, 2010.12.2, 盛岡

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://satolab.tagen.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村貴宏 (TAKAHIRO NAKAMURA)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：50400429

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：