

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289256

研究課題名(和文) インテグレートッドパルスレーザー堆積法と深紫外発光デバイスへの応用

研究課題名(英文) Deep UV emission device by integrated pulsed laser deposition method

研究代表者

中村 貴宏 (Nakamura, Takahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：50400429

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではインテグレートッドパルスレーザー堆積法を提案し、それを用いて深紫外発光素子の創製を試みる。PLD法による深紫外発光素子作製のためには、粗大粒子の排除と高エネルギー励起種の発生ならびに異種原子ドーピングが必要不可欠である。本研究では、冷凍ボラジンターゲットと数mJの高強度フェムト秒パルスレーザー光を用いることで、高品質立方晶窒化硼素(c-BN)薄膜を作製し、薄膜への異種原子ドーピングも試みる。すなわち、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、冷凍ターゲットと高強度フェムト秒パルスならびにダブルレーザーアブレーション法を組み合わせることで深紫外発光素子の実現を図る。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at fabricating a high-quality cubic-type boron nitride (c-BN) thin films for a deep-UV light-emitting diode by integrated pulsed laser deposition method. A diamond-like carbon (DLC) films with high sp³ content and with very flat surface morphology were prepared by PLD using a frozen cyclohexane target. A thin film composed of c-BN and B₂O₃ was formed by PLD of a frozed borazine target with high intensity laser pulses. B₂O₃ was formed by laser ablation of a B(OH)₃ which was produced by chemical reaction of borazine with water molecules during laser irradiation.

研究分野：レーザープロセッシング

キーワード：パルスレーザー堆積法 冷凍ターゲット ワイドバンドギャップ半導体 薄膜

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、さらなる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、情報記録の層の高密度化をはじめ、高演色白色光源、紫外硬化樹脂などの化学産業、殺菌などの各種医療現場、公害物質の分解処理などといった幅広い分野での応用のために、より波長の短い深紫外域で動作するデバイスの開発が期待されている。このうち、高効率発光、デバイス化の実現や寿命等の観点から、現在までに窒化アルミニウムをはじめとした III 族窒化物半導体が有力であると考えられ様々な研究がおこなわれてきたが、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 (Y. Kubota et al., *Science*, 317 (2007) 932-934.) 注目された。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 $4.0\text{-}5.8\ \text{eV}$ であるとされているが、その高圧相である立方晶窒化硼素 (c-BN) はバンドギャップが約 $6.1\text{-}6.4\ \text{eV}$ であるため、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ことに加え、欠陥密度の低い高品位結晶の実現や異種原子ドーピングの困難さといった課題も残されている。

申請者はこれまで c-BN 焼結体多結晶ターゲットを対象とし、フェムト秒パルスレーザーを用いたパルスレーザー堆積法 (Pulsed laser deposition, PLD) 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、ナノ秒レーザーに比べ高エネルギーの励起種 ($1\ \text{keV}$ 以上) を容易に発生させることができるため、作製に強いエネルギーが必要な共有結合性を有する薄膜の形成を期待した。しかしながら固体ターゲットを用いた場合、レーザー照射によって発生する高エネルギーのブルームと呼ばれる励起種の他に、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、薄膜中や表面に堆積するなどしたため高品質 c-BN 薄膜の実現には至らなかった。これら粗大粒子の発生を抑えて高品質薄膜を作製するために、レーザーの照射強度を粗大粒子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, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 197-198 (2002) 448-451.) などが提案されているが、これらの手法では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ため、高エネルギーを必要とする薄膜の作製は困難となる。そこで本研究では、常温・常圧で液体状態の物質を冷凍した冷凍ターゲットを用いた PLD 法による薄膜作製手法に着目した。冷凍ターゲットを用い

た PLD 法による薄膜の作製では、固体物質由来の粗大粒子の発生を抑制しつつ、フェムト秒パルスレーザーの高ピークエネルギー特性を最大限に生かした製膜が可能となるものと考えた。同手法を用いた薄膜の作製に関する報告では、アセトン (W. Inoue et al., *Appl. Phys. A*, 79 (2004) 1457-1460.) や各種アルコール (M. Okoshi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (6) (2008) 4572-4577) を冷凍した各種ターゲットへのフェムト秒パルスレーザー照射によって、 sp^3 結合を有するダイヤモンド様炭素 (Diamond-like Carbon, DLC) 薄膜の形成が報告され、作製された薄膜にはターゲット由来の粗大粒子が存在せず平滑なものとなっていることが示されている。一方、PLD 法を用いた薄膜中への異種原子のドーピングは、ターゲット中にドーパントを混在した混合ターゲットを用いる手法や、製膜時にドーパントを含む雰囲気ガスを導入することでアブレーション反応によって発生するブルームと雰囲気ガスとの物理化学的反応を用いる手法などが一般となっているが、前者では、混合ターゲットを構成する物質の蒸気圧が異なることに依存してターゲットと作製される薄膜に組成ずれが生じるといった問題があり、後者では、製膜時のガス分圧を精密に制御することが難しいためドーパントの濃度を一定に保つことが困難であるといった問題がある。

2. 研究の目的

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、冷凍ターゲットと高エネルギーの励起種の発生、ダブルレーザーアブレーション法とを組み合わせたインテグレートドパルスレーザー堆積法を提案し、それを用いて深紫外発光デバイスを作製することを目的とし研究を行う。レーザーを照射するターゲットとして、常温・常圧で液体であるボラジン ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) を冷凍した冷凍ボラジンを用いることで粗大粒子の低減効果を示し、高強度フェムト秒パルス照射により発生する高エネルギーの励起種によって薄膜中の sp^3 結合の割合を制御して立方晶窒化硼素 (c-BN) 薄膜を作製する。c-BN 薄膜への異種原子ドーピングについては、製膜物質とドーパント物質の双方をレーザーアブレーションにより励起種として発生させるダブルレーザーアブレーション法を用いて行い、作製された薄膜中のドーパント濃度を評価することで最適条件について明らかにする。これらの手法を用いて深紫外で発光する電流注入型デバイスの実現を目指す。

3. 研究の方法

まず、PLD 法に冷凍ターゲットと高エネルギー励起種とを組み合わせることによってデバイスグレードの立方晶窒化硼素 (c-BN) 薄膜を作製する。さらに深紫外発光デバイス

実現のための異種原子ドーピングは、ダブルレーザーアブレーション法を用いて行う。まず冷凍ターゲットを用いた PLD 法のための製膜装置を製作し、フェムト秒パルスレーザーの照射条件や製膜時の基板温度などをさまざまに変化させ、最適製膜条件について検討を行う。その後ボラジターゲットを用いた製膜実験を行い、作製される薄膜の構造について詳細に評価する。異種原子ドーピングについてはダブルレーザーアブレーション法を用いて試み、深紫外発光デバイス実現を目指す。

4. 研究成果

(1). 冷凍ターゲットを用いた PLD 法のための製膜装置の製作

本研究では、冷凍ターゲットを用いた PLD 法のための製膜装置を製作した。製作した製膜装置の概念図を図 1 に示す。本研究では常温で液体の物質を冷凍した物質をターゲットとして用いる。そのため、ターゲット用のフォルダーを縦型に配置し、チャンバー内部をアルゴンガスで置換したのちに外部から液体を導入し、フォルダーに接続されている液体窒素タンクからの熱伝導によって冷却することで冷凍ターゲットを作製する。ターゲットフォルダーは 180 K 程度まで冷却可能とした。製膜時にはチャンバー内を 10^{-2} Pa 程度まで排気した。フェムト秒パルスレーザー (Ti:Sapphire, $\lambda=800$ nm, pulse width=100 fs, Spitfire Pro, Spectra Physics) をチャンバー外部から石英ガラス窓を通じて導入し、導入窓直前に設置した集光レンズを用いてターゲット表面に集光照射した。この時、集光レンズとターゲット間の距離を変えることでターゲット表面におけるレーザーフルエンスを制御する。照射時には同一カ所の照射を避けるためターゲット回転機構により 4 r/min で回転することができる。

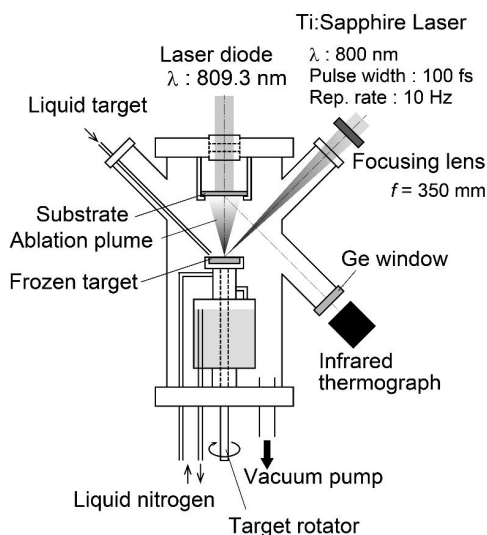


図 1 冷凍ターゲットを用いた PLD 法のための製膜装置

(2) 冷凍シクロヘキサターゲットを用いた PLD 法によるダイヤモンド様カーボン (diamond-like carbon, DLC) 薄膜の作製

製作したチャンバーを用いて、フェムト秒パルスレーザーの照射条件や製膜時の基板温度などをさまざまに変化させ、最適製膜条件について検討を行うことを目的に、常温常圧で液体のシクロヘキサン (C_6H_{12}) を冷凍した冷凍シクロヘキサターゲットを用いた PLD により DLC 薄膜の作製を試みた。照射レーザーフルエンスを変えて Si 基板上に作製した薄膜の SEM 像を図 2 に示す。これらの結果からいずれの場合においてもデブリやフラグメント等が存在しない平滑な薄膜が作成されていることが確認された。なお、基板を劈開したのち斜め方向から観察した薄膜の SEM 観察結果 (図 2 (h)) からは均一膜厚の薄膜が基板上に形成されていることが示唆された。作製した薄膜のラマン分光測定結果を図 3 に示す。また測定結果から得られた G バンドのピーク位置ならびに G バンドと D バンドピークの強度比を図 4 にまとめた。DLC のラマンスペクトルでは G バンドピーク位置が低波数側にあり、G バンドピークと D バンドピークの強度比 $I(D)/I(G)$ が低いことが DLC 内の sp^3 結合の割合が高くダイヤモンドに近い特性を有することが報告されている。すなわち、冷凍シクロヘキサターゲットを用いた PLD による DLC 薄膜の作製では、作製される薄膜の物性が照射レーザーフルエンスによって変化し、 sp^3 結合の割合が高い薄膜作製のための最適値が存在することが示された。

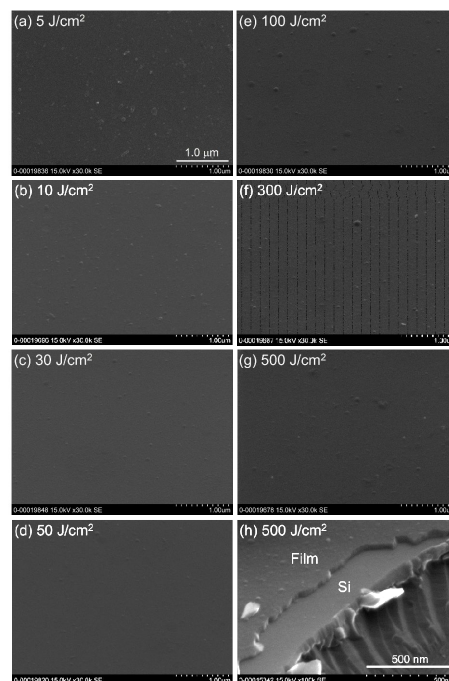


図 2 冷凍シクロヘキサターゲットを用いてレーザーフルエンスを変えて作製した薄膜の SEM 観察結果

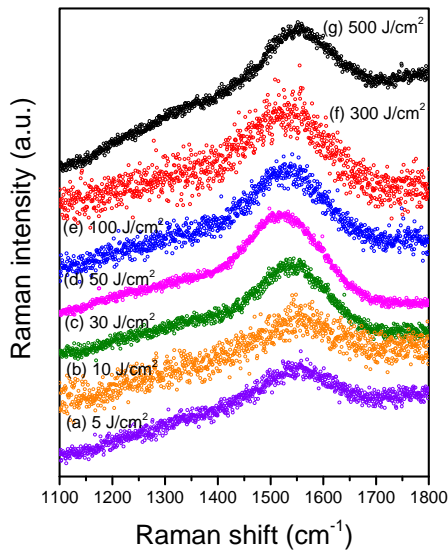


図3 冷凍シクロヘキサターゲットを用いてレーザーフルエンスを変えて作製した薄膜のラマン分光測定結果

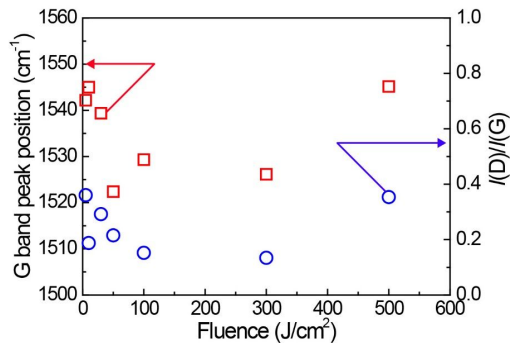


図4 ラマン分光測定結果から得られた G バンドピーク位置と D バンドピークと G バンドピークの強度比.

(3) 冷凍ボラジターゲットを用いた PLD 法による窒化ボロン薄膜の作製

冷凍シクロヘキサターゲットを用いた PLD 法による DLC 薄膜の作製から得られた知見をもとに、冷凍ボラジターゲットを用いた PLD 法により窒化ボロン薄膜の作製を試みた。まず、チャンバー内をアルゴンで置換したのちターゲットホルダーにボラジンを導入したのち、液体窒素でホルダーを冷却した。ボラジンの融点は 215 K であり、本機構を用いることでボラジンを冷凍して冷凍ターゲットを作製することに成功した。次に、チャンバー内を 10^{-2} Pa 程度まで排気した状態でターゲット表面にレーザー光を集光・照射した。作製した薄膜の SEM 像を図 5 に示す。薄膜の表面形態は冷凍シクロヘキサターゲットを用いた場合と異なり、凹凸が確認された。また、作製された薄膜の構造を XPS により評価した。作製した薄膜の XPS 測定結果についてボロンならびに窒素の結合状態をそれぞれ図 6 に示す。これらの結果から作製された薄膜中に c-BN が形成されていることが示唆された。この結果は、ボ

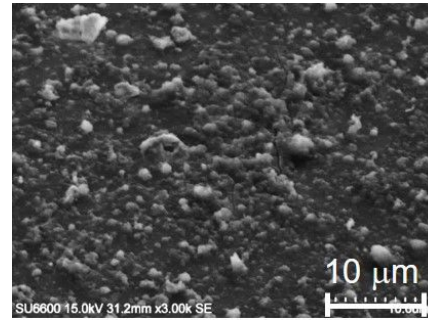


図5 冷凍ボラジターゲットを用いて作製した薄膜の SEM 観察結果

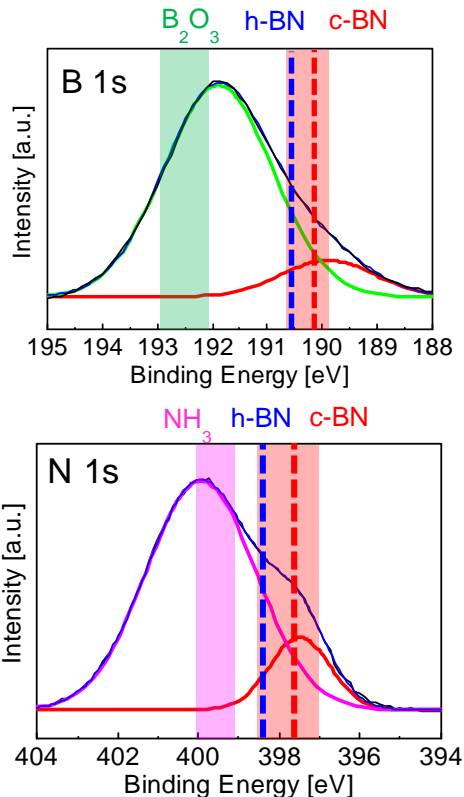
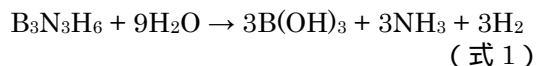


図6 冷凍ボラジターゲットを用いて作製した薄膜の XPS 測定結果

ラジンへの高強度レーザー照射により、一般には形成が困難であるとされる c-BN が作製されたことを示したものであり、世界初の結果である。一方、それぞれのスペクトルではホウ酸 (B_2O_3) ならびにアンモニアに起因する大きなピークも確認された。これは製膜中にボラジンがチャンバー内の水と反応することで水酸化ホウ素 ($B(OH)_3$) が形成され(式 1)、それに対してレーザーが照射されたためであると考えられる。



チャンバー内の不活性ガス置換、ベーキング等を行って水の除去を試みたが、現行システムを用いてボラジンの安定化には至らなかった。ロードロックシステム等を用いた製膜

環境のさらなる清浄化などによって改善されるものと期待される。一方、製膜中の異種原子ドーブについては冷凍シクロヘキサン中への窒素ドーブが可能であることが示唆されている。本研究をつうじて得られた知見から、より安定な炭化水素化合物のうちホウ素を含む液体の冷凍ターゲットを対象とした PLD 法により、c-BCN 薄膜の形成へと発展させることができるものとする。

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 6 件)

1. Muttaqin, Takahiro Nakamura, Yuta Nishina, Shunichi Sato, Chemical surface modification of graphene oxide by femtosecond laser pulse irradiation in aqueous suspensions, *Journal of Materials Research*, 32 (2016) 749-759. DOI: 10.1007/s10853-016-0368-8. (査読有)
2. Muttaqin, Takahiro Nakamura, Shinichi Sato, Proc. SPIE 9736, Laser-based Micro- and Nanoprocessing X, (2016) 9736-17-18. DOI: 10.1117/12.2211583. (査読有)
3. Takahiro Nakamura, Shunichi Sato, Green and facile synthesis of Pd-Pt alloy nanoparticles with fully tunable compositions by laser irradiation of aqueous solution, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15 (2015) 426-432. DOI: 10.1166/jnn.2015.8846. (査読有)
4. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato, Composition-controlled ternary Rh-Pd-Pt solid-solution alloy nanoparticles by laser irradiation of mixed solution off metallic ions, *Journal of Materials Research*, 29 (2014) 856-864. DOI: 10.1557/jmr.2014.62. (査読有)
5. 中村貴宏, 佐藤俊一, レーザー励起反応場における金属・合金ナノ粒子の創成, *金属*, 84 (2014) 879-885. (査読有)
6. 中村貴宏, 佐藤俊一, レーザー励起反応場でのナノ構造創成, *まてりあ*, 53 (2014) 533-536. (査読有)

[学会発表](計 7 件)

1. Muttaqin, Takahiro Nakamura, Shinichi Sato, Synthesis of platinum based catalyst for methanol oxidation reaction using nano-GO as capping agent by femtosecond laser pulse irradiation, 第 77 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 9 月 13-16 日, 朱鷺

メッセ(新潟県新潟市)

2. Muttaqin, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato, Stabilization of alloy nanoparticles on reduced graphene oxide for catalytic application: Utilization graphene oxide as a capping agent, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 11-14 日, 東工大岡山キャンパス(東京都目黒区)
3. Muttaqin, Takahiro Nakamura, Shinichi Sato, Photochemical reduction of graphene oxide (GO) by femtosecond laser irradiation, SPIE Photonics West, 2016 年 1 月 14-19 日, (Moscone Center, San Francisco, USA)
4. Muttaqin, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato, Chemical surface modification of graphene oxide (GO) by ultrashort laser irradiation, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13-16 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋)
5. 我妻由貴, 中村貴宏, 佐藤俊一, 冷凍シクロヘキサンターゲットを用いた fs-PLD 法により作製した DLC 薄膜の構造評価, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17-20 日, 青山学院大学(神奈川県相模原市)
6. 我妻由貴, 中村貴宏, 佐藤俊一, 冷凍シクロヘキサンターゲットを用いた fs-PLD 法による DLC 薄膜の作製, 第 68 回応用物理学会東北支部学術講演会, 2013 年 12 月 5-6 日, 山形大学(山形山形市)
7. 我妻由貴, 中村貴宏, 佐藤俊一, 冷凍シクロヘキサンターゲットを用いた PLD による DLC 薄膜の作製, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 9 月 16-19 日, 同志社大学(神奈川県厚木市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/nakagawa/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 連携研究者

佐藤 俊一 (SATO SHUNICHI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 30162431