

レーザーとプラズマによる
ワイドギャップ半導体の成膜に関する研究

平成 26 年 9 月

胡桃 聡

目次

目次	i
略語・記号の一覧	iv
第 1 章 緒言	1
1.1. 研究の背景	1
1.1.1. ワイドギャップ半導体	1
1.1.2. 光デバイス	2
1.1.3. 光触媒材料	3
1.1.4. 炭素系デバイス	3
1.2. 本論文の特徴	4
1.3. 本論文の目的と構成	6
第 1 章の参考文献	7
第 2 章 レーザアブレーションプラームの特性および実験方法	10
2.1. レーザアブレーションの波長依存性	10
2.1.1. レーザアブレーション	10
2.1.2. レーザ波長と物質への光の浸入	10
2.1.3. アブレーションプラームの発光と分光測定	11
2.2. アブレーションプラームの拡散及び基板への堆積	12
2.2.1. アブレーションプラームの拡散	12
2.2.2. アブレーションプラームの基板への堆積	14
2.2.3. パルスレーザー堆積法	14
2.3. 光支援とプラズマ支援	14
2.4. PLD ターゲットの製作と成膜条件及び物性分析	16
2.5. イオン化蒸着法と集束イオンビーム加工	16
2.5.1. イオン化蒸着法	16
2.5.2. イオン化蒸着法による DLC の成膜	16
2.5.3. 集束イオンビーム加工	17
2.6. まとめ	18

第 2 章の参考文献.....	18
第 3 章 ワイドギャップ半導体：発光材料の薄膜作製.....	33
3.1. プラズマ支援 PLD 法による(LaO)CuS の成膜.....	33
3.1.1. レーザ光源の波長依存性.....	33
3.1.2. 基板温度依存性.....	33
3.1.3. 過剰混合による Cu および S の制御.....	34
3.1.4. プラズマ支援による O の制御.....	35
3.2. 赤外光支援パルスレーザ堆積法による ZnO の成膜.....	35
3.2.1. セラミックヒータによる基板加熱で作製した ZnO 薄膜.....	35
3.2.2. 赤外光支援 PLD 法で成膜した ZnO 薄膜.....	36
3.2.3. 赤外光・プラズマ支援 PLD 法で成膜した ZnO の成膜.....	37
3.3. まとめ.....	38
第 3 章の参考文献.....	38
第 4 章 ワイドギャップ半導体：光触媒薄膜作製.....	53
4.1. 可視光応答光触媒.....	53
4.1.1. プラズマ支援 PLD 法による可視光応答型 TiO ₂ の成膜.....	53
4.1.2. メチレンブルー水溶液分解による TiO ₂ の光触媒反応.....	53
4.2. 酸化チタン系水分解光触媒.....	54
4.2.1. PLD 法による Sr _x La _{1-x} TiO ₃ の成膜.....	54
4.2.2. 水分解光触媒反応.....	55
4.3. まとめ.....	56
第 4 章の参考文献.....	56
第 5 章 ダイヤモンド状炭素薄膜作製.....	65
5.1. PLD 法によるダイヤモンド状炭素 (DLC) の成膜.....	65
5.1.1. 赤外光レーザおよび紫外光レーザによる DLC 薄膜の成膜.....	65
5.1.2. 水素プラズマ支援による DLC の成膜.....	66
5.1.3. DLC 薄膜の電流-電圧特性および光電変換特性.....	66
5.1.4. プラズマ支援 PLD 法による DLC の成膜まとめ.....	66
5.2. イオン化蒸着法による DLC の成膜.....	67
5.3. DLC 薄膜への Ga イオン注入によるデバイス化.....	67

5.3.1. DLC 薄膜への Ga イオン注入.....	67
5.3.2. Ga イオン注入ダイヤモンド状炭素薄膜.....	68
5.3.3. Ga イオン注入 DLC 薄膜と電極の接触.....	68
5.3.4. Ga イオン注入 DLC 薄膜のドーズ量依存性.....	68
5.4. DLC 薄膜を用いたダイオード作製.....	69
5.4.1. pin ダイオードの電流-電圧特性.....	69
5.4.2. ショットキーダイオードの電流-電圧特性と考察.....	69
5.5 まとめ.....	72
第 5 章の参考文献.....	72
第 6 章 結言.....	89
謝辞.....	91

略語・記号の一覧

E_g	バンドギャップ
h	プランク定数
c	光速
λ	光の波長
PLD	Pulsed Laser Deposition (パルスレーザ堆積法)
DLC	Diamond Like Carbon (ダイヤモンド状炭素)
CVD	Chemical Vapor Deposition (化学気相成長)
T	絶対温度 [K]
k	ボルツマン定数
e	素電荷
ICP	Inductively Coupled Plasma (誘導性結合プラズマ)
I_0	入射光の強度
I_z	物質の深さ z における光の強度
α	光吸収係数
R	反射係数
I_m	ガウスビームの強度
$R(t)$	アブレーションルームの進展距離
ρ	雰囲気ガスの静止状態での密度
E_0	アブレーションルームの放出エネルギー
R_{max}	アブレーションルームの最大到達距離
τ	アブレーションルームの速度減速の時定数
FIB	Focused Ion Beam (集束イオンビーム)
XRD	X-ray Diffraction (X線回折分析)
EDX	Energy Dispersive X-ray (エネルギー分散型 X線分析)

PL	Photo Luminescence
RT	Room Temperature (常温 [°C])
wt %	weight % (重量パーセント)
IR	Infrared (赤外)
T_{SH}	セラミックヒータ加熱時の基板温度 [°C]
T_{IR}	赤外光加熱時の基板温度 [°C]
T_{PL}	プラズマ・赤外光加熱時の基板温度 [°C]
A_{MB}	メチレンブルーが吸収する光の割合 [%]
I_{MB0}	Xe 照射前のメチレンブルー水溶液の光の吸収強度
I_{MBn}	Xe 照射した各時間におけるメチレンブルー水溶液の光の吸収強度
SIM	Scanning Ion Microscopy (走査イオン顕微鏡)
V_T	ダイオードの立ち上がり電圧
V_B	ダイオードの降伏電圧
I_S	ショットキーダイオードの飽和電流
V_D	ショットキーダイオードに印加された電圧
n	理想係数
R_S	ショットキーダイオードの直列抵抗
A^{**}	リチャードソン定数
ϕ_B	ショットキー障壁電位
J	電流密度

第1章 緒言

1.1. 研究の背景

1.1.1. ワイドギャップ半導体

半導体を用いた電子デバイスは、現代の情報・通信技術の躍進的な発展において多大な功績をあげている。今後も半導体によって情報通信の高速化や大容量化させることはもちろん、環境調和や省エネルギー化に貢献することが求められている。しかし現在主流の半導体はシリコン (Si) であるが、これは物性上の制約や限界から今後の発展が希薄となっている。このような中で、ワイドギャップ半導体では、その優れた物性から Si 系半導体では成しえなかった低炭素排出性の光デバイスや電子デバイスが実現可能であり、近未来のエコ社会をささえる上で極めて重要な材料とされている。

ワイドギャップ半導体は、一般的にバンドギャップ (E_g) が Si の 1.2 eV より広い半導体とされている。 E_g は半導体デバイスを光デバイスに応用するときの発光および受光する波長 λ に直接的に関係している。半導体の価電子帯の最上端にある電子が伝導帯の最下端に励起するために必要な光の吸収端波長は次式で求められる。

$$E_g = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \text{ [eV]} \quad (1.1)$$

ただし、 h はプランク定数、 c は光速、 ν は光の振動数である。過去、ワイドギャップ半導体は絶縁用の素子に利用され、その代表例としては IV 族のダイヤモンド (Diamond, $E_g = 5.6 \text{ eV}$) や、避雷器として活用されている炭化ケイ素 (SiC, $E_g = 2\sim 3 \text{ eV}$) や酸化亜鉛 (ZnO, $E_g = 3.37 \text{ eV}$) があげられる。現在では、成膜技術の進歩によってワイドギャップ半導体を用いた電子デバイス化が可能となり、窒化ガリウム (GaN, $E_g = 3.4 \text{ eV}$) による青色 (波長: $\lambda \cong 450 \text{ nm}$) 発光ダイオード (LED) が赤崎や中村らによって実現^[1.1-1.3]されている。以下に、ワイドギャップ半導体の応用について、その種類と課題について述べる。

1.1.2. 光デバイス

(1) 発光素子

ワイドギャップ半導体では、GaN, ヒ化ガリウム (GaAs) といった III-V 族半導体をベースとした LED が有名であり、すでに光学デバイスとして応用されている。一方、温暖化問題の深刻化により省エネ照明光源として白色 LED が期待されているが、Ga 系の材料は資源が乏しく高価格化が予想されている。また、一般的にワイドギャップ半導体においては、不純物をドーピングしない状態で残留ドナーが多く n 型になりやすいため、p 型ワイドギャップ半導体を得ることが難しいという現状もある。

(2) ランタン銅オキシ硫化物(LaO)CuS

酸化ランタン (LaO) 硫化銅 (CuS) は LaO 層と CuS 層が c 軸方向に交互に堆積された構造^[1.4, 1.5]を有し、 $E_g = 3.1 \text{ eV}$ のワイドギャップ半導体^[1.6, 1.7]であり、p 型半導体となることが報告されている。CuS 層においてカルコゲン原子の S をセレン (Se), テルル (Te) に置換することで E_g が低下し^[1.8], 半導体の性質を示すようになる。(LaO)CuS は関沢等により^[1.9, 1.10]結晶性の高いバルクが固相反応法によって生成された。その後、細野等により高周波スパッタ法等によって薄膜化^[1.11]がなされた。しかし薄膜化には高結晶性のバルクをターゲットとしているため、組成比を調整することが困難である。

(3) ZnO

ZnO は $E_g = 3.37 \text{ eV}$, エキシトン発光波長: 380 nm, 励起子束縛エネルギー: 60 meV という特性を持ち、クラーク数は Ga よりも Zn の方が高いため GaN 系青色 LED の代替資源として期待されている^[1.12-1.14]。また、ZnO は酸素 O 欠損および格子間 Zn により n 型半導体になりやすく、p 型 ZnO の生成には結晶性の向上とアクセプタドーパが必要である^[1.15, 1.16]。ZnO のアクセプタドーパントとしては窒素 (N) が適しており、塚崎等^[1.16]によって N₂ 雰囲気下において PLD 法と高温アニール自己バッファ層技術および半導体レーザによる反復温度変調法を用いた技術によって p 型 ZnO 薄膜の形成が報告されている。しかしな

がら、これらの手法は高度な技術であるため実用化は困難であり、簡易的な手法が望まれている。

1.1.3. 光触媒材料

(1) 酸化チタン (TiO_2) 系光触媒

次世代のエネルギーとしてグリーンケミストリー材料を用いた太陽電池や水素燃料が注目されている。太陽電池は太陽光をエネルギー源とした発電方式で有名だが、夜間の発電はできない。水素燃料は化石燃料に代わるエネルギーで、炭酸ガス (CO_2) を排出しないため地球温暖化の抑制が期待されている。水素 (H_2) ガスは天然ガスの熱分解などで大量生成が可能だが、貯蔵が困難で、熱分解による放熱が地球温暖化対策の観点において適していない。そこで本研究では太陽光で水素の生成が可能な本多・藤島効果に着目した^[1.17]。これは TiO_2 の紫外光領域における光触媒反応を用いている。アナターゼ型の TiO_2 は $E_g = 3.2 \text{ eV}$ のワイドギャップ半導体^[1.18]で、 E_g 内に H_2O の酸化準位及び還元準位を網羅しているため、紫外光照射すると水分解反応を示す。太陽光照射による水分解反応で得られる水素の発生効率向上には、不純物ドーピングによる可視光応答型光触媒材料の生成や^[1.19, 1.20]複合酸化物系の新しい光触媒材料の発現^[1.21]などが必要とされる。

(2) チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)

SrTiO_3 は $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ^[1.22, 1.23]の水分解光触媒材料で、ドーピングにより光触媒機能が高効率化する^[1.24, 1.25]。結晶構造は層状構造を有するペロブスカイト型^[1.22]で H_2O を捕獲し易く水分解反応の高効率化が期待できる。さらに、La ドーピングや窒化処理による可視光応答化なども検討されている。しかし、光触媒の分野では、粉末状での生成例が多く報告されており、反応後の粉末の回収が困難なため基板上への成膜が望まれている。

1.1.4. 炭素系デバイス

(1) 高耐圧デバイス

高耐圧デバイスは電気エネルギー利用の高効率化を実現するための素子である。これは高耐圧で大電流を通電するパワーデバイスとして、電気エネルギー輸送や変換に利用可能なことから期待が集まっている。現在そのすべては Si で作製されており、省エネルギー化に貢献したが、性能限界が近い。そこで Si に代わる新たな材料として、ワイドギャップ半導体を用いた炭素系デバイスが着目されている。その中でも SiC^[1.26]を用いたショットキーバリアダイオードやサイリスタの開発が有名で、これらは高耐圧で大電流を流せるデバイスとして実用化されつつある^[1.27-1.29]。また、ダイヤモンドにおいては、小泉らにより pn 接合ダイオードによって紫外線発光が成遂げられ^[1.30, 1.31]、今後の発展が期待されている。しかし、ダイヤモンド薄膜はヘテロ接合が不可能なためダイヤモンド基板上へのホモエピタキシャル成長のみ実現している。

(2) ダイヤモンド状炭素

ダイヤモンド状炭素 (Diamond Like Carbon: DLC) は sp^2 結合と sp^3 結合の両方を有した炭素で構成される物質で、その結晶構造はアモルファス状態である^[1.32]。DLC は格子定数に関係なく異種基板に平滑かつ低摩擦な薄膜形成が可能であることや、高硬度・化学的安定性・高赤外線透過性などの優れた特性を持つ^[1.33, 1.34]。DLC は構造内の結合状態の割合によって多彩な物性を示し、導電性があるグラファイトからダイヤモンドに近い特性を示す可能性を有している^[1.35, 1.36]。この特徴を生かせば DLC は成膜プロセスによって E_g の制御が可能な新奇性半導体材料になるが、現状としては物性制御の難しさから主にドリル等の硬質コーティング分野のみ用いられている。

1.2. 本論文の特徴

ワイドギャップ半導体は電子デバイスの発展には欠かせない材料となっているが、デバイス化するために成膜技術の確立が必須となる。しかし、ワイドギャップ半導体は強い化学結合でできているため、一般的に融点が高い。したがって、現在主流の熱 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法や容量性結合プラズマ (Capacitively Coupled Plasma) CVD のエネルギーでは高い E_g を有する

物質の成膜が困難である。そこで本論文ではワイドギャップ半導体の成膜技術を確認するにあたり、現状の手法より高エネルギーかつ効率的な方法を提案している。本論文の特徴は下記の通りである。

(1) パルスレーザー堆積法

パルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法では、パルスレーザーを集光し、原材料となるレーザーターゲットへ照射する。その際に照射部分からアブレーションルームと呼ばれる粒子群が放出される。これらを対向させた基板に付着させることによって薄膜が生成される。PLD 法の特長は、高融点物質でも成膜が可能、レーザーターゲットとほぼ同一の組成の成膜が可能、などである。赤外光など長波長レーザーを選択すればレーザーターゲットは熱的に気化され基板に蒸着する。短波長レーザーを選択すれば、レーザーのエネルギーが高くワイドギャップ半導体の結合を光エネルギーで直接的に切断することができる。例えば 193 nm の ArF レーザを用いればそのエネルギーは 6.4 eV と高い。よって、ほとんどのワイドギャップ半導体においては、このレーザー光を吸収するため、アブレーションルームの中では、原子間の結合が断たれ、それらの原子により基板上で薄膜生成が行われる。

(2) 非焼成ターゲット

PLD 法で堆積させる薄膜の原材料はレーザーターゲットである。一般的に PLD 法においては、粉末結晶あるいは粉末を焼成処理したバルクや単結晶が用いられる。(LaO)CuS や SrTiO₃ などの多元素で構成される物質の場合、その結晶のターゲットは高価であるため実用性に乏しい。例えば、(LaO)CuS のレーザーターゲットの場合、原材料として La₂O₃, La₂S₃, Cu₂S などの粉末結晶を混合し、固相反応法で合成してバルクを作製する。しかしながら、この手法ではレーザーターゲット作製までの工程数が多く、コストが高くなると推察される。また固体状のバルクでは、そこに新たに不純物を混入させることが困難である。

そこで、本研究では非焼成ターゲットを用いた。これは粉末原材料を混合しプレスしただけの非焼成圧縮ペレットである。このターゲットの利点は作製が容易で、粉末結晶に不純物ドーピング用の粉末を混入させることができるなどあげ

られる。

(3) 光支援・プラズマ支援

本研究ではPLD法で成膜中に光およびプラズマによる結晶成長の支援機構を導入する。光支援はアブレーションルームに光を照射することでアブレーションルーム中の物質を再励起および再電離させる。プラズマ支援はプラズマの電子温度に依存した運動エネルギーによってアブレーションルーム中の物質を衝突電離させる。これらの支援によりアブレーションルームは高エネルギーを保有することができるため、ワイドギャップ半導体の成長に有効となる。

1.3. 本論文の目的と構成

本論文の目的は非焼成ターゲットを用いたPLD法およびイオン化蒸着法によるワイドギャップ半導体の成膜である。さらに、アブレーションルームの放出時に、物質固有の共鳴波長となる光や誘導性結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) を照射し、アブレーションルームと雰囲気ガスとの反応効率を向上させワイドギャップ半導体の生成を支援する。PLD法のレーザー光源、ICPのガス種、赤外光支援などの効果を実験的に検証することで、成膜する材料に適合させた薄膜作製技術の確立をする。また本手法によって発光半導体・光触媒材料・DLCの機能性を発現させる。これらの一連の研究成果によって、ワイドギャップ半導体の光デバイス・電子デバイス化に向けた指標を取得する。

本論文は6章で構成される。第1章では、研究の背景と目的について説明した。第2章ではPLD法の波長依存性、アブレーションルームの拡散と堆積、プラズマ・光支援の基本的性能、本研究の成膜方法について述べる。第3章ではワイドギャップ半導体の発光材料である(LaO)CuSとZnOについて着目し、成膜方法について検討を行った。(LaO)CuSでは非焼成ターゲットの混合比やプラズマ支援によって(LaO)CuS薄膜の組成比を制御し、それに依存する可視光領域の発光スペクトルの変化について説明する。ZnOでは光・プラズマ支援によって窒素ドーピングを促進させ、p型化に適合した成膜および支援機構を導入し

た結果について述べる。第 4 章では、ワイドギャップを有する光触媒材料について、まず窒素プラズマ支援 PLD 法によって得られた窒化された TiO_2 の膜質と、それに伴う可視光応答性について、メチレンブルー水溶液分解結果より検証する。そして、水分解光触媒材料の $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜について非焼成ターゲットを用いた PLD 法によって成膜し、その水分解作用について述べる。第 5 章では、炭素系材料の DLC をプラズマ支援 PLD 法およびイオン化蒸着法により成膜し、その結晶性および光学的特性について検討する。そして、ワイドギャップを有する DLC 薄膜に FIB によって Ga イオン注入し、DLC デバイスの試作を行い、その特性について考察する。第 6 章では本論文で得られた事項を章ごとにまとめ、総括する。

第 1 章の参考文献

- [1.1] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki: *J. Cryst. Growth*, **98**, 209 (1989).
- [1.2] S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2390 (1993).
- [1.3] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa: *J. Appl. Phys.*, **76**, 8189 (1994).
- [1.4] M. Palazzi, C. Carcaly, and J. Flahaut: *J. Solid State Chem.*, **35**, 150 (1980).
- [1.5] K. Ishikawa, S. Kinoshita, Y. Suzuki, S. Matsuura, T. Nakanishi, M. Aizawa and Y. Suzuki: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1166 (1991).
- [1.6] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2701 (2000).
- [1.7] K. Takase, M. Koyano, T. Shimizu, K. Makihara, Y. Takahashi, Y. Takano, and K. Sekizawa, *Solid State Comm.*, **123**, 531 (2002).
- [1.8] K. Ueda, H. Hosono and N. Hamada: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16** 5179 (2004).
- [1.9] Y. Takano, K. Yahagi, K. Sekizawa: *Physica. B*, **206 & 207**, 764 (1995).

- [1.10] Y. Takano, C. Ogawa, Y. Miyahara, H. Ozaki and K. Sekizawa, *J. Alloy. Compd.*, **249**, 221 (1997).
- [1.11] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 598 (2002).
- [1.12] H. Schulz, K. H. Thiemann: *Solid State Commun.*, **32**, 783 (1979).
- [1.13] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, *Solid State Commun.* **105**, 399 (1998).
- [1.14] D.C. Look, B. Claflin, Ya. I. Alivov, S. J. Park, *Phys. Status. Solidi. A*, **201**, 2203 (2004).
- [1.15] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 643 (2005).
- [1.16] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **4**, 42 (2005).
- [1.17] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- [1.18] R. Ashi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **61**, 7459 (2000).
- [1.19] A. K. Ghosh and P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1516 (1977).
- [1.20] Y. Matsumoto, J. Kurimoto, T. Shimizu and E. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1040, (1981).
- [1.21] A. Kudo, H.Kato and S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 571 (2000).
- [1.22] J. B. Goodenough, A. Hamnett, M. P. Dare-Edwards, G. Campet and R. D. Wright, *Surf. Sci.*, **101**, 531, (1980).
- [1.23] M. Cardona, *Phys. Rev.*, **140**, A651 (1965).
- [1.24] J. Wang, S. Yin, M. Komatsu, Q. Zhang, F. Saito and T. Sato, *J. Photoch. Photobio. A*, **165**, 149 (2004).
- [1.25] H. Kato and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5029 (2002).
- [1.26] H. Matsunami, S. Nishino and T. Tanaka, *J. Cryst. Grows*, **45**, 138 (1978).

- [1.27] T. Kimoto, T. Urushidani, S. Kobayashi and H. Matsunami, *IEEE Electron Device Lett.*, **14**, 548 (1993).
- [1.28] M. Noborio, J. Suda and T. Kimoto, *IEEE Electron Device Lett.*, **30**, 831 (2009).
- [1.29] X. Wang and J. A. Cooper, *IEEE Trans. Electron Devices*, **57**, 511 (2010).
- [1.30] K. Haenen, A. Lazea, J. Barjon, J. D'Haen, N. Habka, T. Teraji, S. Koizumi and V. Mortet, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 364204 (2009)
- [1.31] M. Liao, X. Wang, T. Teraji, S. Koizumi and Y. Koide, *Phys. Rev. B*, **81** 033304 (2010).
- [1.32] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski and R. Brenn, *J. Appl. Phys.*, **79**, 1416 (1996).
- [1.33] C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga and K. M. Knowles, *Phys. Rev., Lett.*, **80**, 3280 (1998).
- [1.34] M. Moseler, P. Gumbsch, C. Casiraghi, A. C. Ferrari and J. Robertson, *Science*, **309**, 1545 (2005).
- [1.35] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, H. J. Scheibe, S. Voellmar, B. Schultrich, A. Breskin, R. Chechik, E. Shefer, D. Bacon, R. Kalish and A. Hoffman, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 687 (1997).
- [1.36] G. Pearce, N. Marks, D. McKenzie and M. Bilek, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 921 (2005).

第2章 レーザアブレーションプルームの特性および実験方法

2.1. レーザアブレーションの波長依存性

2.1.1. レーザアブレーション

図 2.1 にレーザアブレーションプルーム発生 の概略図^[2.1]を示す。固体物質へある一定以上のエネルギー密度のレーザ光を照射すると電子励起または振動励起が活発に発生する。このレーザの光学的エネルギーが固体物質の表面で熱的・光学的・力学的にエネルギー変換される。その結果、中性原子・分子・正負のイオン・ラジカル・電子・光子・クラスタが固体物質表面から爆発的に放出され、固体の表面がエッチングされる。この現象をレーザアブレーションといい、爆発的に放出された粒子群をアブレーションプルームと呼ぶ。

2.1.2. レーザ波長と物質への光の浸入

物質に光が照射されると、図 2.2(a)のように光は物質表面で反射または透過し、残りは物質に吸収される。強度 I_0 の光が物質表面に照射されたとすると、物質表面での反射係数を R 、物質内部の光吸収係数を $\alpha \text{ cm}^{-1}$ とした場合、表面からの深さ z における光の強度 I_z はランベルト・ベール (Lambert-Beer) の法則^[2.2]より

$$I_z = I_0(1 - R) \exp(-\alpha z) \quad (2.1)$$

で与えられる。つまり物質内部では光の強度は指数関数的に減衰し、物質表面からの深さ z が $1/\alpha$ の位置で入射強度の $1/e$ になる (図 2.2(b))。

次に赤外光レーザ (レーザ波長 : 1064 nm) と紫外光レーザ (レーザ波長 : 266 nm) の実際のアブレーションプルームの光学写真を示す (図 2.3)。赤外光レーザの場合は物質表面から水滴状にアブレーションプルームが放出されている。それに対して、紫外光レーザは照射スポットを中心として円弧を描くような形状を示した。この照射した波長によるアブレーションプルームの形状違いについて検討するため、レーザの強度 I_m のガウスビームを物質に照射した際に、

吸収光が I_z となった時におけるビームの浸入深さ z について検討する。ガウスビームが物質表面で反射せず、すべて物質に吸収された場合、 z は(2.1)式より

$$z = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{I_z}{I_0} \right) \quad (2.2)$$

と表わされる。次に、ガウスビームの強度分布 $I(x, y, z)$ はビームの中心軸を z 軸にとった場合、次式の通りで示される^[2.3]。

$$I(x, y, z) = \frac{2I_m}{\pi\omega(z)^2} \exp \left[-2 - \frac{x^2 + y^2}{\omega(z)^2} \right] \quad (2.3)$$

ただし、 $\omega(z)$ はビーム半径である。

(2.2)式の I_0 へ(2.3)式の $I(x, y, z)$ を代入し、さらに光の波長に対する既知のGaAsの吸収係数 α ^[2.4]を引用すると、光の波長と z の依存性が導かれる。導出した結果を図2.4に示す。赤外光レーザー(830 nm)と短波長レーザー(440 nm)の z を比較すると、赤外光レーザーは短波長レーザーより約10倍以上物質内部に浸入する。したがって図2.5のように赤外光レーザーの場合、光の浸入が深くアブレーションルームは垂直方向に縦に長い水滴状になり大量のプルームが放出される。これに対して紫外光レーザーの場合は物質表面でほとんどの光の吸収がされるため、少量のプルームが物質表面から発生し、その形状は弧または球形を描く。

2.1.3. アブレーションルームの発光と分光測定

図2.6に赤外光レーザー(波長: 1064 nm, パルス幅: 65 ns)及び紫外光レーザー(波長: 266 nm, パルス幅: 16 ns)で発生させたアブレーションルームの分光測定結果を示す。レーザーターゲットはZnOの粉末を圧縮成型したペレットを用いている。赤外光レーザーの場合は、450 nmから赤外光領域にかけて650 nm付近で極大値を有するスペクトルが得られた。この波形に対し分光器の感度補正

を行うと、プランクの法則^[2.5]における黒体放射のスペクトルと良く一致しており (図 2.6(b)), アブレーションルームのガス温度は 1870 K と導出される。したがって、赤外光レーザでは、熱的影響を受けてアブレーションルームが放出される。続いて紫外光レーザの場合は 300 nm から 700 nm にかけて複数のピークを有したスペクトルを示した。これらのピークは紫外光レーザ照射によってレーザターゲットより解離した原子・分子・イオンの発光^[2.6]であり、これらは Zn または O 起因の発光に分離できる。図 2.7 に紫外光レーザによってアブレーションを発生させ、それを分光したスペクトルを示す^[2.7]。レーザターゲットは La_2O_3 , La_2S_3 , Cu_2S の粉末を混合し、圧縮成型したペレットを用いている。このスペクトルと既知である La, O, Cu, S 原子起因の発光波長^[2.6]と比較すると、分光したスペクトルには各原子起因の発光が含まれていることがわかる。例えば、スペクトル中の 316.8 nm, 466.2 nm は O の発光で、394.9 nm と 521.2 nm は La に起因する。同様に 529.2 nm が Cu で、630.5 nm, 639.8 nm は S 由来の発光である。1 光子のエネルギーは波長に反比例するため、波長が短い光ほど大きなエネルギーを保持することになる。よって紫外光レーザでは、光学的にレーザターゲットを解離させてアブレーションルームを放出させることが可能となる。

2.2. アブレーションルームの拡散及び基板への堆積

2.2.1. アブレーションルームの拡散

レーザ照射によって放出されたアブレーションルームは雰囲気ガスが真空であれば飛散するが、雰囲気ガスが存在する場合は衝突や反応を繰り返しながら拡散し、膨張する^[2.8]。図 2.8 に ArF レーザを TiO_2 粉末に照射した際のアブレーションルームの発生と拡散の過程を観察した高速度写真を示す^[2.9]。これらの写真は、パルスユニット (浜松ホトニクス社製: C4568) でレーザ発振後の遅延時間および露光時間を設定し、CCD カメラにて撮影した。レーザ照射後 5 ns 頃からレーザ照射領域に発光が見られる。55 ns 時の発光は最も強く、これが 360 ns においてアブレーションルームが柱状に進展し、910 ns 頃から拡散す

る様子がわかる。また 4000 ns 程度でこれらの発光は消失した。撮影した画像から、ターゲットにレーザが照射されてからアブレーションルームの進展距離 $R(t)$ を求め、その時間経過をグラフ化したものが図 2.9 である。アブレーションルームが発生した直後から 55 ns までは時間 $t^{0.43}$ に比例している。1000 ns 以降の時間では、 $R(t)$ は飽和傾向にある。

$R(t)$ を表すのにブラスト波モデルと抗力モデルが使われる。ブラスト波モデル^[2.10]では、エネルギー (E_0) がレーザ照射により瞬間的に一点で放出され、最終的に粒子群により押しつけられた雰囲気ガスの運動エネルギーに転換されると考えられる。アブレーションルーム内の圧力が雰囲気の初期圧力より十分高い時、 t と $R(t)$ の関係は次式^[2.11]の通りである。

$$R(t) \propto \left(\frac{E_0}{\rho}\right)^{1/5} t^{2/5} \quad (2.4)$$

ここで、 ρ は雰囲気ガスの静止状態での密度である。

一方、抗力モデル^[2.12]では、群を為したアブレーションルームが雰囲気ガス中を進むとき、速度に比例した抗力を雰囲気ガスから受けて、次第に減速し、時間経過とともに $R(t)$ は飽和すると考える。この場合には、 $R(t)$ は次式のように表わされる。

$$R(t) = R_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (2.5)$$

ここで R_{\max} は最大到達距離、 τ は速度減速の時定数である。

ブラスト波モデルと抗力モデルより算出した結果を図 2.9 中の実線または点線で示す。2つのモデルと実験値を比較すると、0 ns から 55 ns はブラスト波モデルで、55 ns 以降は抗力モデルと一致している。また、この時の抗力モデルにおいて $\tau = 390$ ns が得られた。図 2.9 より、 $\tau = 390$ ns の進展距離は約 15 mm であり、これは後述するパルスレーザ堆積法の基板間距離選定の指標となる。

抗力モデルではアブレーションルームが雰囲気ガスと反応しやすい環境下であることを示唆しており、これも後述する光・プラズマ支援をする際に適していると考えられる。

2.2.2. アブレーションルームの基板への堆積

図 2.10 にシュリーレン画像による YAG レーザで放出されたグラファイトのアブレーションルームの堆積の様子を示す。アブレーションルームは基板に到達すると茸雲状に広がるのがわかる。サブプランテーションモデル^[2.13]によれば、赤外光レーザで放出されたアブレーションルームにおいては、クラスターサイズが大きくルームの進展速度が遅いため基板へ到達する粒子の運動エネルギーは小さい。よって後続の粒子は、先に基板に成膜されている粒子群と衝突を起し、基板表面に留まる。それに対して紫外光レーザの場合はクラスターサイズが小さくルームの進展速度が速いため、後続の粒子が膜内部へ進入し、内部応力やマイグレーションが生じる。

2.2.3. パルスレーザ堆積法

図 2.11 にパルスレーザ堆積法 (Pulsed Laser Deposition : PLD 法) の装置模式図を示す。高真空排気可能なチャンバ内に成膜用の基板と原材料のターゲットを対抗するように配置する。このターゲットへ集光したパルスレーザ光を照射することでターゲットからアブレーションルームを放出させる。アブレーションルームを基板に付着堆積させることで薄膜が生成される。以上の成膜法を PLD 法という。

2.3. 光支援とプラズマ支援

PLD 法の実験パラメータ以外に、アブレーションルームと雰囲気ガスの反応を促進または抑制するために、アブレーションルームへ光やプラズマを照射することが有効である。光支援またはプラズマ支援 PLD 法の成膜装置図を図 2.12 に示す。

(1) 光支援

光支援は、物質固有の共鳴光を照射する手法である。図 2.13 に示すように、レーザー光などによって励起された電子が励起状態から下準位に遷移するとき、蛍光や燐光などの発光が生じる。基底状態から電離準位まで電子を励起させるには高いエネルギーが必要になるが、物質固有の共鳴光を照射すると、準安定励起状態から比較的低いエネルギーで再励起・再電離が可能となる。いくつかの原子・分子の共鳴波長^[2.14]を表 2.1 に示す。これらの共鳴波長の光を支援することで、アブレーションルームと雰囲気ガスとの反応を促進させることが可能となる^[2.15]。

(2) プラズマ支援

プラズマ支援は誘導結合性プラズマによって雰囲気ガスをプラズマ化させ高い電子エネルギー状態にし、アブレーションルームとガスの反応を向上または抑制させる。図 2.14 に誘導結合性プラズマ（放電出力：数十 W 程度）の電子エネルギー分布を示す^[2.16]。誘導結合性プラズマ中の電子エネルギーは 2 eV をピークとした正規分布に類似する。その中には 3 eV 以上の高いエネルギーを持つ電子が存在していることから、このプラズマでは複数の準位で再励起や再電離が可能となるため、酸化や還元などに有効である。

プラズマ支援時のアブレーションルームの発光写真を図 2.15 に示す。図 2.15(a)はプラズマ支援無しのアブレーションルームの発光の写真である。図 2.15(b)は ICP によって N₂ ガスをプラズマ化させ、これをアブレーションルームに照射した際の写真である。2つの写真を比較するとアブレーションルームの発光色が異なることから、拡散中のアブレーションルームと雰囲気ガスの反応が異なることが想定される。図 2.16 に、これらの発光を分光測定した結果を示す。プラズマ支援無しのアブレーションルームのスペクトルは、Zn と O の起因の発光が確認された。それに対して、プラズマ支援中のスペクトルは、Zn と O の発光と N₂ 分子の 2nd ポジティブシステムに起因する発光^[2.17]があり、さらに 400 nm と 404 nm に N の発光^[2.6]が観測された。特に N は ZnO や TiO₂ などのワイドギャップ半導体のアクセプタとして機能する。この結果より、プ

ラズマ支援では、ワイドギャップ半導体生成中において in-situ でキャリア注入が可能とされることを示唆している [2.15, 2.18]。

2.4. PLD ターゲットの製作と成膜条件及び物性分析

PLD 法で用いるレーザターゲットの原材料を表 2.2 に示す。レーザターゲットは、これらの原材料を型に入れ、プレス機にて 80 kN の力で 15 分間圧縮成型した非焼成圧縮ペレットを使用した。(LaO)CuS と $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ については、PLD 法で成膜後、真空中で 900 °C 9 h 焼成処理をした。成膜する物質ごとのレーザ照射条件を表 2.3 に、生成した薄膜の物性評価方法を表 2.4 にまとめた。

2.5. イオン化蒸着法と集束イオンビーム加工

2.5.1. イオン化蒸着法

図 2.17 (a)にイオン化蒸着装置の概略図を示す。イオン化蒸着法[2.19]では、高真空排気が可能なチャンバ内へ、直流イオンソース (図 2.17(b)) のイオン放出口と基板が対向するように配置する。直流イオンソースのフィラメントに直流電圧を印加し熱電子を放出させる。この熱電子がアノードによって加速され、雰囲気ガスと反応することで、比較的狭いエネルギー分布のプラズマが発生する。この時生成された正イオンがリフレクターによって指向性を持ち放出される。このイオンを基板上に堆積させることで薄膜が生成される。イオン化蒸着法は PLD 法と比較して電子エネルギーが低い。そのため基板に負パルスバイアスを印加によって正イオンを加速させることで、正イオンの運動エネルギーを制御し、ワイドギャップ半導体の成膜を試みる。

2.5.2. イオン化蒸着法による DLC の成膜

図 2.17(a)の実験装置で DLC 薄膜の成膜を行った。基板は、エタノールおよびアセトンで超音波洗浄した石英基板 (フルウチ化学 20 mm × 20 mm) または n 型 Si (フルウチ化学 (100)面) を用いた。成膜条件の詳細を表 2.5 にまとめた。

2.5.3. 集束イオンビーム加工

集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam: FIB) は、イオンを電界で加速し、レンズで極めて細く集束したイオンビームにして試料表面を走査することにより、発生した 2 次電子などを検出して顕微鏡像を観察、または試料の特定の部位の断面加工あるいは試料を薄片化することができる装置である。イオンビームは数百 nm～数 nm まで絞ることができるので、ナノオーダーの加工が容易に施される。また、金属を低エネルギーのイオンビームにして試料に蒸着させることが可能であり、半導体の金属配線などに応用されている^[2.20]。下記に FIB 装置の加工例をあげる。

(1) エッチング

イオンビームを照射することによってスパッタリング現象が発生し、物質表面をエッチングさせる。イオンビームの照射条件によってスパッタ原子の量を制御することで試料表面をマイクロスケールで部分的にエッチング加工が可能である。

(2) デポジション

イオンビーム照射すると、その領域近傍に 2 次電子が放出される。そこへ化合物ガスを吹き付けると、2 次電子と反応し固体物質が堆積される。堆積物は化合物ガスの種で決まり、代表的なものはフェナントレン ($C_{14}H_{10}$) タングステンヘキサカルボニル ($W(CO)_6$)、メチルシクロペンタジエニルトリメチル白金 ($C_9H_{16}Pt$) などがある^[2.21]。これらの化合物ガスによってそれぞれ炭素 (C)、タングステン (W)、白金 (Pt) 炭素など、電極材料がイオンビーム照射された近傍のみ反応・生成されるため、マスクレスにてミクロンスケールの電極形成を可能とする。

(3) イオン注入

集束イオンビームのイオン源において、低融点材料でイオン化が容易なガリウム (Ga) が良く用いられる。イオンビームの加速電圧を上げることで Ga イオンが試料に打ち込まれる。また Ga は Si 半導体や II-VI 族半導体の不純物として働く。単位面積当たりのイオン注入量 (ドーズ量) は FIB の印加電圧およ

び照射時間で制御することができる。

2.6.まとめ

本章では、PLD法におけるアブレーションプルームの発生から拡散までの一連の振舞について考察した。アブレーションプルームの発生についてランベルト・ベールの法則から検討したところ、赤外光レーザーでは、物質への光の侵入が深いため、アブレーションプルームは水滴状になる。それに対し、紫外光レーザーの場合においては、光の侵入が浅く、アブレーションプルームは円弧状に発生した。アブレーションプルームの分光測定結果から、アブレーションプルームは赤外光レーザーを光源とした場合、熱的に放出されていた。その時のガス温度はプランクの放射則から 1870 K であることがわかった。また、紫外光レーザーを光源とした場合のスペクトルにおいては、ターゲットに含まれる全元素のイオン線や中性原子線が観測された。このことから、アブレーションプルームは光子エネルギーによって物質の化学結合を直接的に切断することによって発生していることを明らかにした。アブレーションプルームの拡散距離と時間の関係について求めると、アブレーションプルームが発生した直後から 55 ns までは、拡散距離が時間 t の 0.43 乗に比例していることから、ブラスト波モデルにて説明できることがわかった。それ以降の時間においては、拡散距離は指数関数的な時間特性を示し、この特性は抗力モデルに一致した。抗力モデルの速度減速の時定数は 390 ns であり、この時のアブレーションプルームの進展距離は 15 mm であった。光支援・プラズマ支援の効果について検証し、プラズマ支援ではアブレーションプルームの発光に N 起因スペクトルが得られたことから、ZnO や TiO₂ の窒化に有効であることを明らかにした。光・プラズマ支援 PLD 法、イオン化蒸着法、集束イオンビーム加工の特徴と成膜方法について示した。

第 2 章の参考文献

- [2.1] 電気学会編：レーザーアブレーションとその応用，p. 77，コロナ社（1999）。
- [2.2] D. Calloway, J. Chem. Educ., **74**, 744 (1997)。

- [2.3] A. E. Siegman : Lasers, University Science Books, University Science Books (1986).
- [2.4] レーザー学会編 : レーザプロセッシング, p. 22, 日経技術図書株式会社 (1990).
- [2.5] 小林 洋志 著 : 発光の物理, p. 19, 朝倉書店 (2000).
- [2.6] A. N. Zaidel, "Table of spectral lines", Plenum Press New York and London (1970).
- [2.7] 胡桃 聡, 鈴木 薫, 光・量子デバイス研究会資料, OQD16, 9 (2007).
- [2.8] 電気学会編 : 最新レーザプロセッシングの基礎と産業応用, p. 174, オーム社 (2007).
- [2.9] 安藤 徹, 薄井 洋和, 胡桃 聡, 鈴木 薫, 升谷 滋行, 片山 一郎, 内田 博文, 廣瀬 英晴, 紙本 篤, 2007年放電学会年次大会予稿集, p. 94 (2007).
- [2.10] D. B. Geohegan, Appl. Phys. Lett., **60**, 2732 (1994).
- [2.11] 電気学会編 : レーザアブレーションとその応用, p. 103, コロナ社 (1999).
- [2.12] B. Y. Zel'dovich and P. Y. Raizer, Academic Press., **1**, 94 (1966).
- [2.13] Y. Lifshitz, S. R. Kasi and J. W. Rabalais, Phys. Rev. Lett., **62**, 1290 (1989).
- [2.14] 電気学会編 : レーザアブレーションとその応用, p. 80, コロナ社 (1999).
- [2.15] T. Hiraide, S. Kurumi and K. Suzuki, Appl. Phys. A, **110**, 963 (2013).
- [2.16] V. A. Godyak, R. B. Piejak and B. M. Alexandrovich, Plasma Sources Sci, Technol., **1**, 36 (1992).
- [2.17] R. Bleekrode and W. Bentem, J. Appl. Phys. **40**, 5274 (1969).
- [2.18] T. Uehara, S. Kurumi, K. Takase and K. Suzuki, Appl. Phys. A, **101**, 723 (2010).
- [2.19] 灘高 信雄 著 : 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, p. 162, サイエンスフォーラム (1989).
- [2.20] T. Kaneko, S. Kurumi and K. Suzuki, J. Nanoelectron. Optoelectron., **7**, 275 (2012).
- [2.21] N. Yao "Focused Ion Beam Systems Basics and Applications" Cambridge University Press, p. 207 (2007).

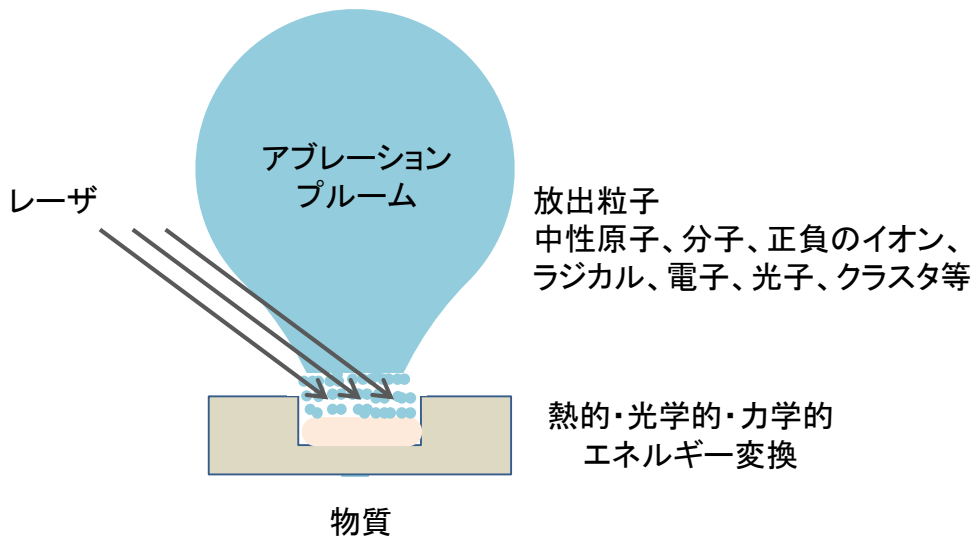


図 2.1 レーザアブレーションプルームの発生

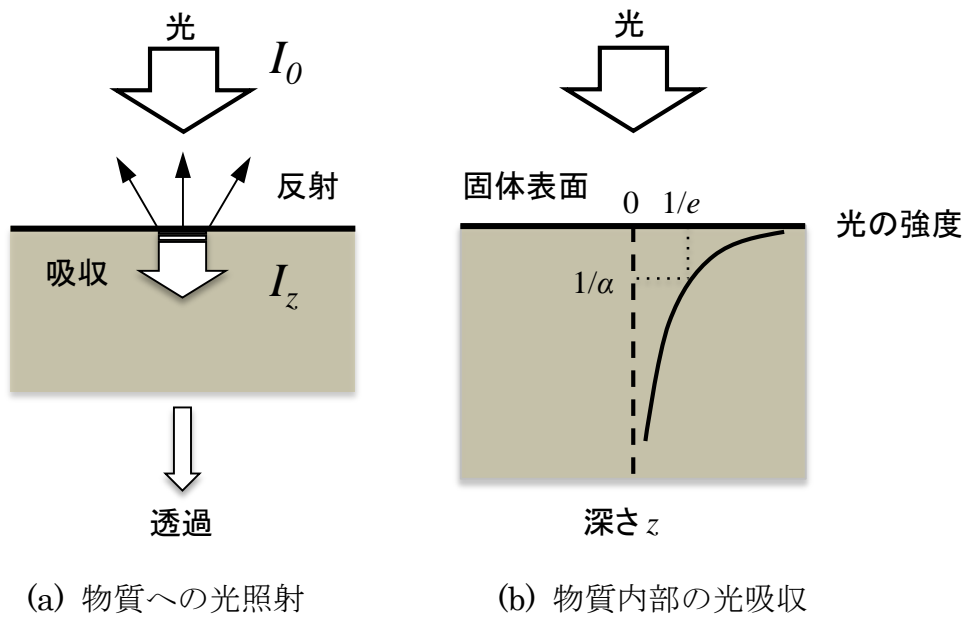
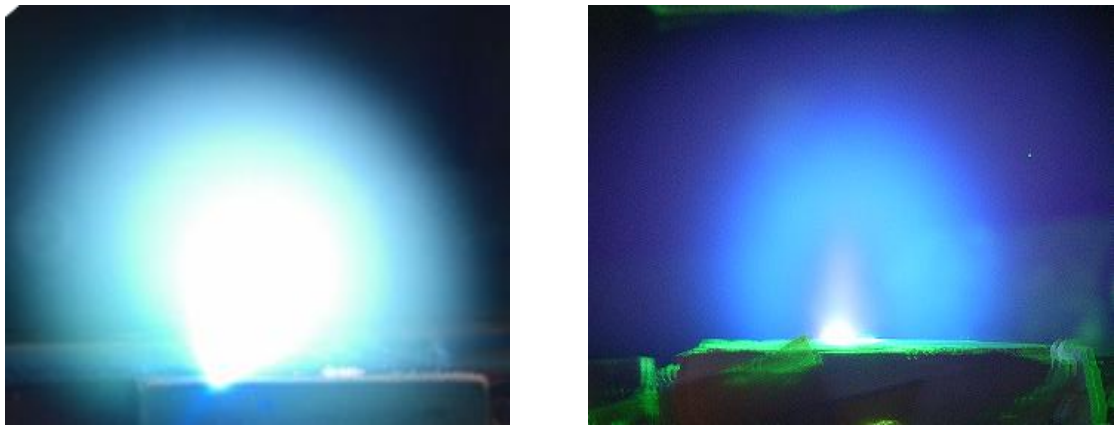


図 2.2 物質への光照射および物質内部の光吸収



(a) 赤外光レーザー

(b) 紫外光レーザー

図 2.3 アブレーションチャンセルの光学写真

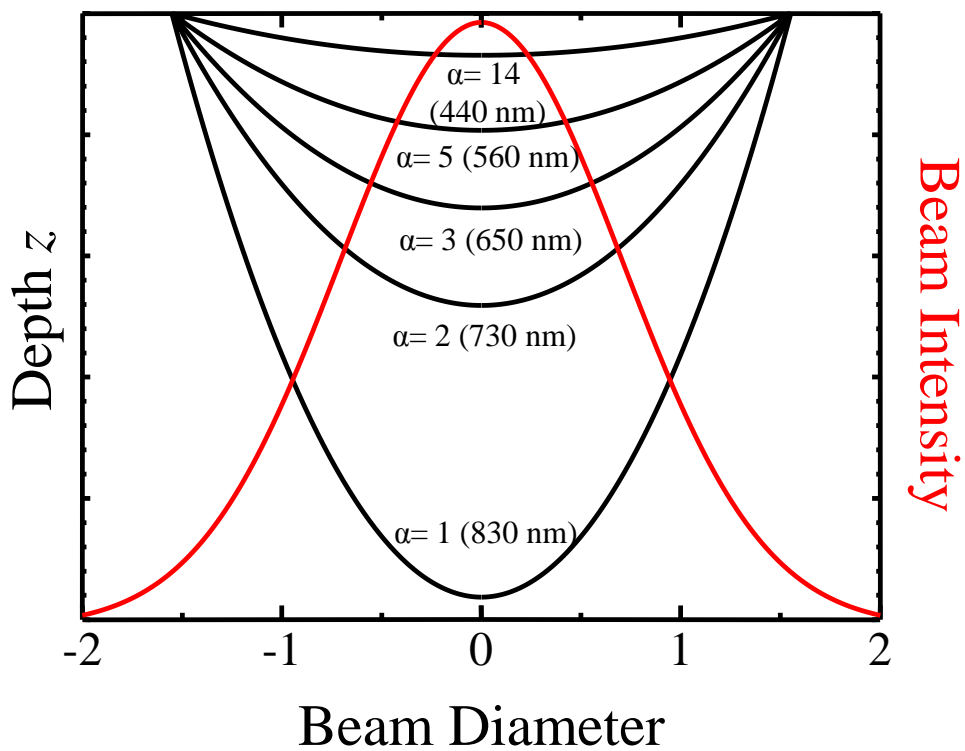
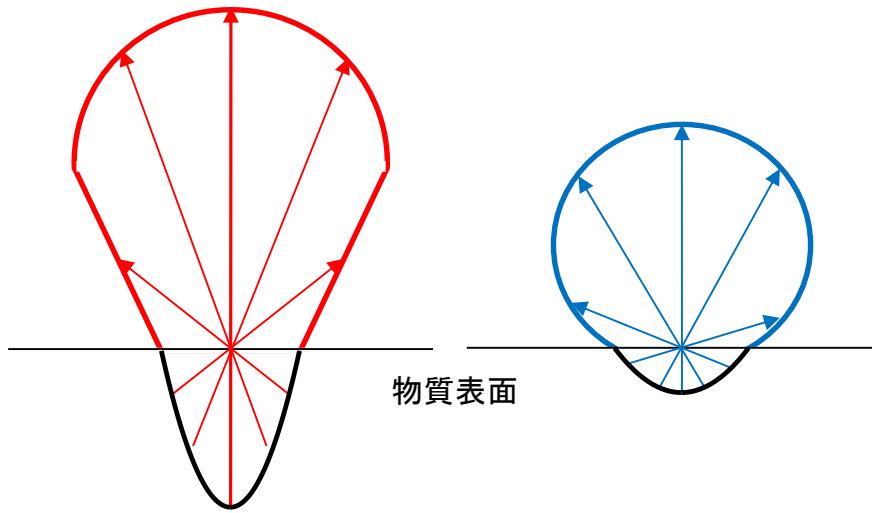


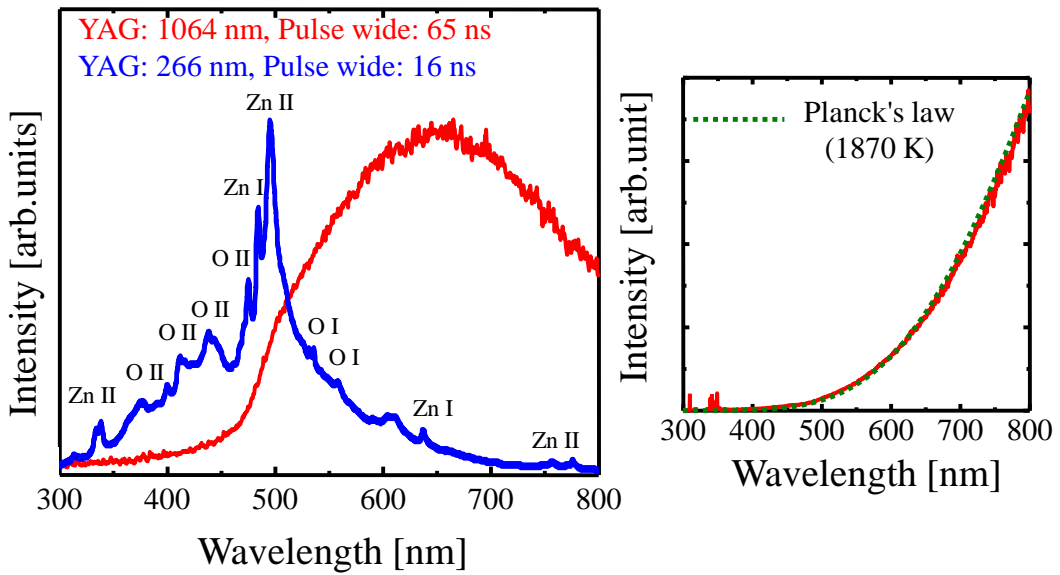
図 2.4 ガウスビームの浸入と波長依存性



(a) 赤外光レーザー

(b) 紫外光レーザー

図 2.5 レーザ波長とアブレーションプラズマの概略図



(a) 光源の差異

(b) プランクの放射則との比較

図 2.6 アブレーションプラズマの発光スペクトル

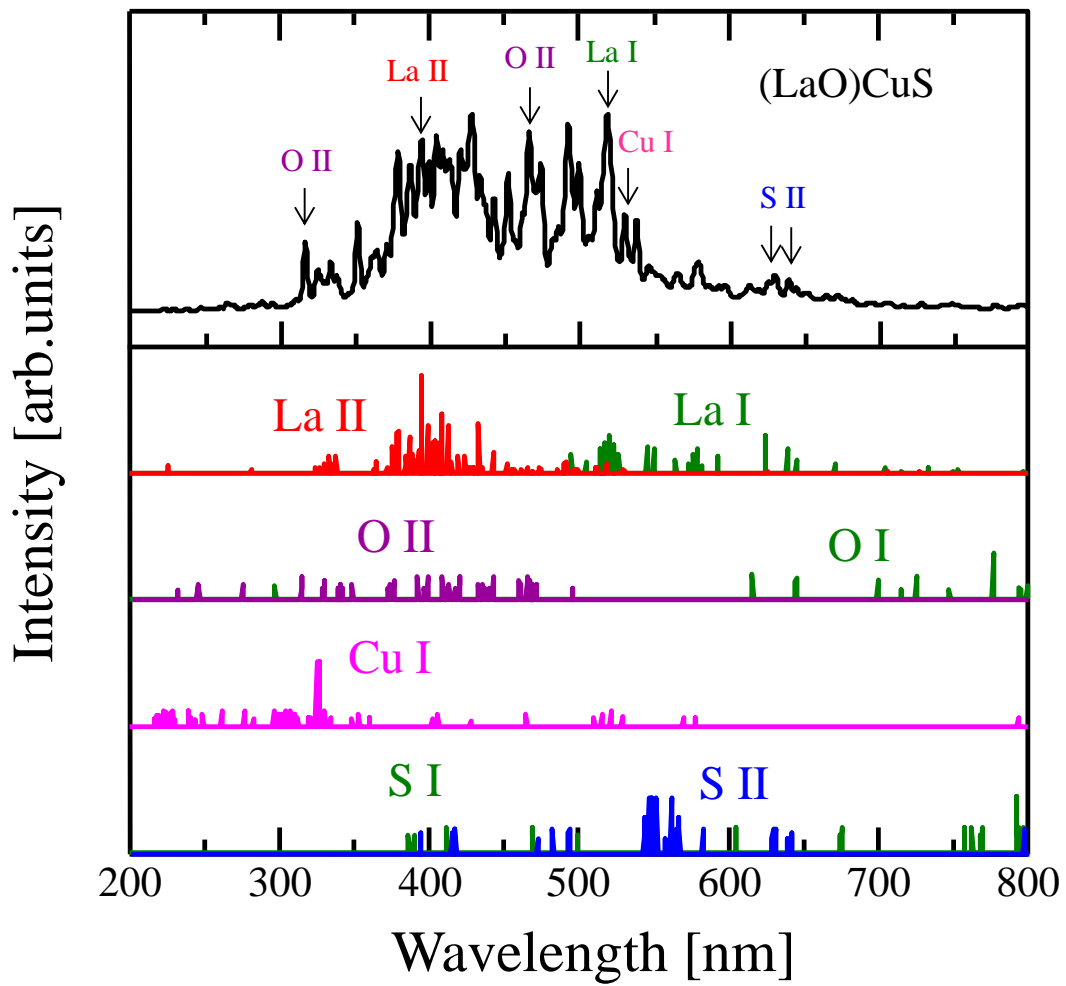


図 2.7 混合粉をレーザーターゲットとした
アブレーションプラズマの発光スペクトル

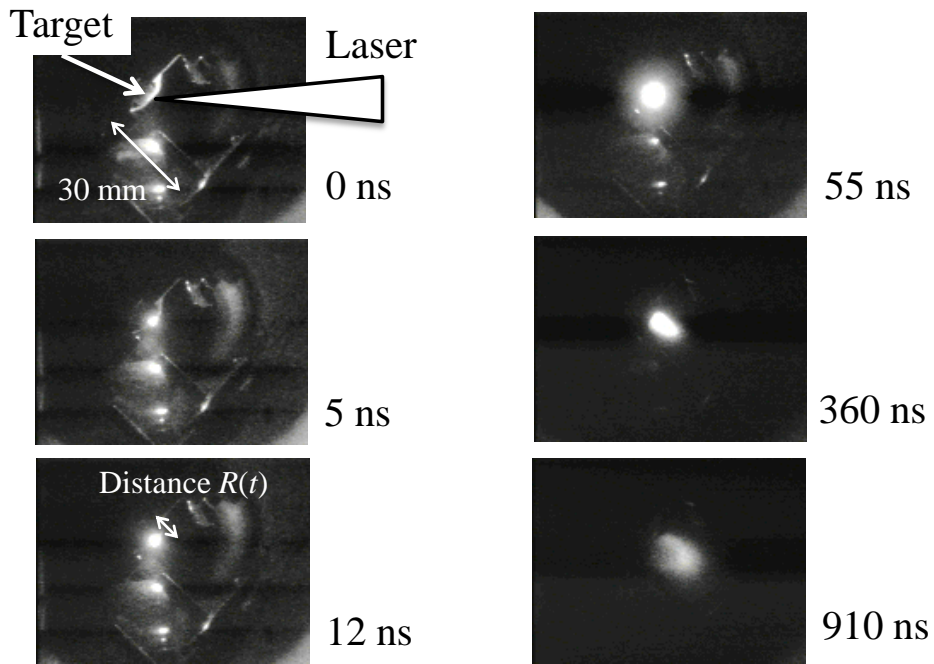


図 2.8 TiO_2 のアブレーションプラームの発光と拡散

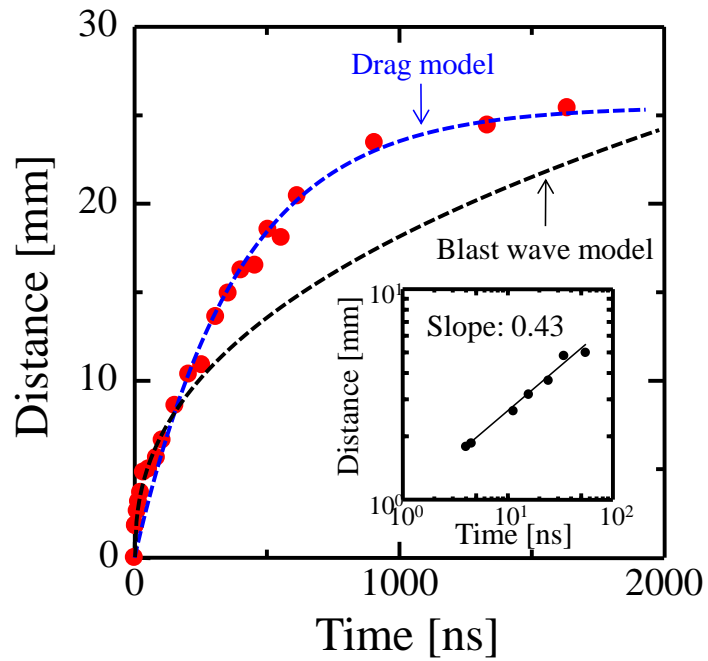


図 2.9 アブレーションプラームの時間に対する進展距離

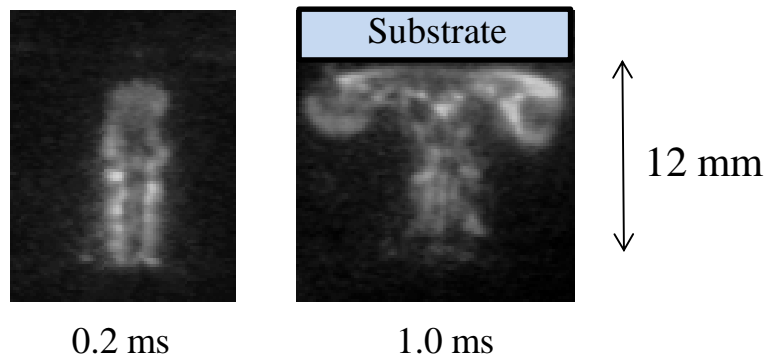


図 2.10 シュリーレン画像によるアブレーションプラームの基板への到達

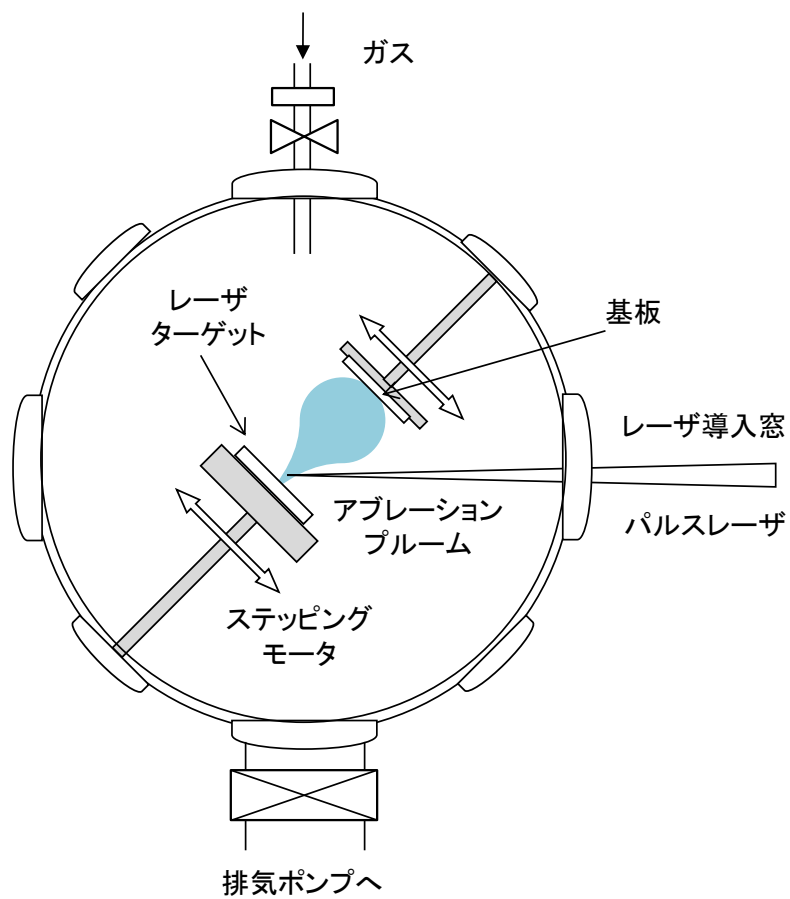


図 2.11 パルスレーザー堆積法の装置概略図

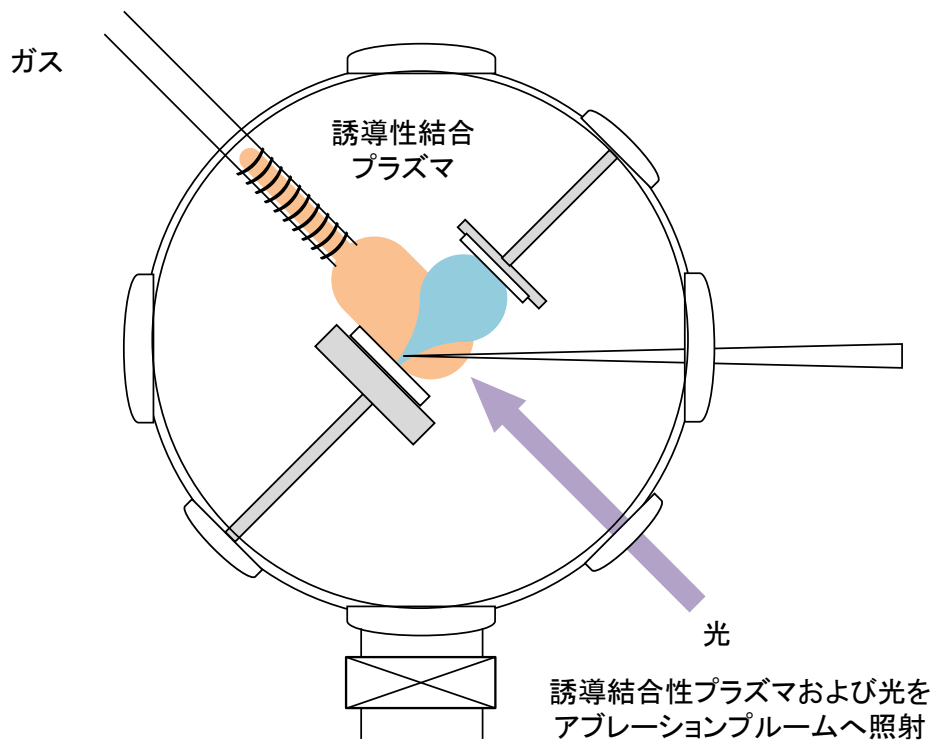


図 2.12 光支援・プラズマ支援パルスレーザー堆積法の装置概略図

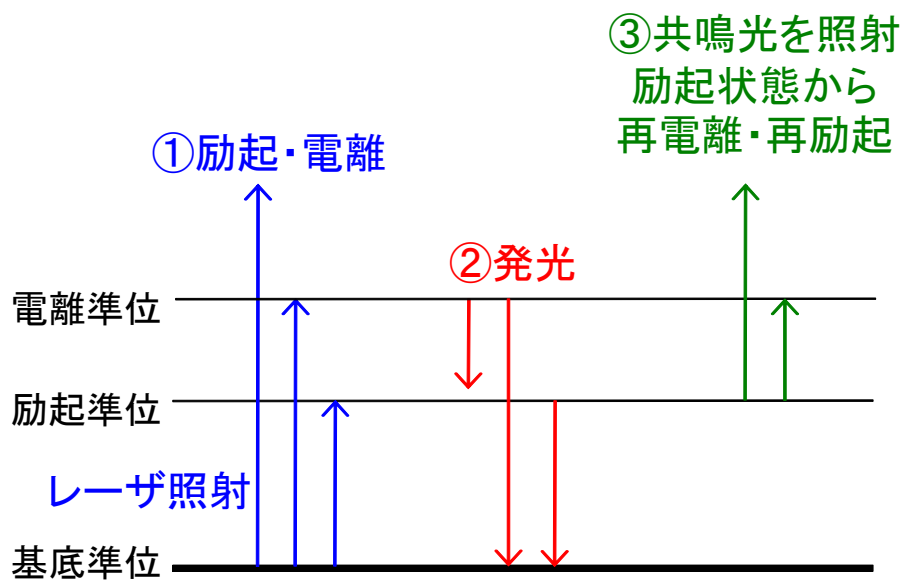


図 2.13 共鳴光による再励起および再電離

表 2.1 原子・分子の共鳴波長

原子	遷移	波長 [nm]	分子	遷移	波長 [nm]
Al	$^2P_{1/2}-^2S_{1/2}$	394.4	AlO	B-X	447
Ba	$^1S_0-^1P_1$	553.5	BaO	A-X	535.0
C	$^2S_{1/2}-^2P_{1/2}$	156.0	C ₂	d-a	516
Cu	$^2S_{1/2}-^2P_{1/2}$	327.4	CuO	A-X	643.0
Li	$^2S-^2P$	670.7	Si ₂	H-X	390.0
O	$^3P-^3S$	130.4	SiN	A-X	395.0
Y	$^2D_{3/2}-^2D_{1/2}$	414.9	TiO	B-X	615.0

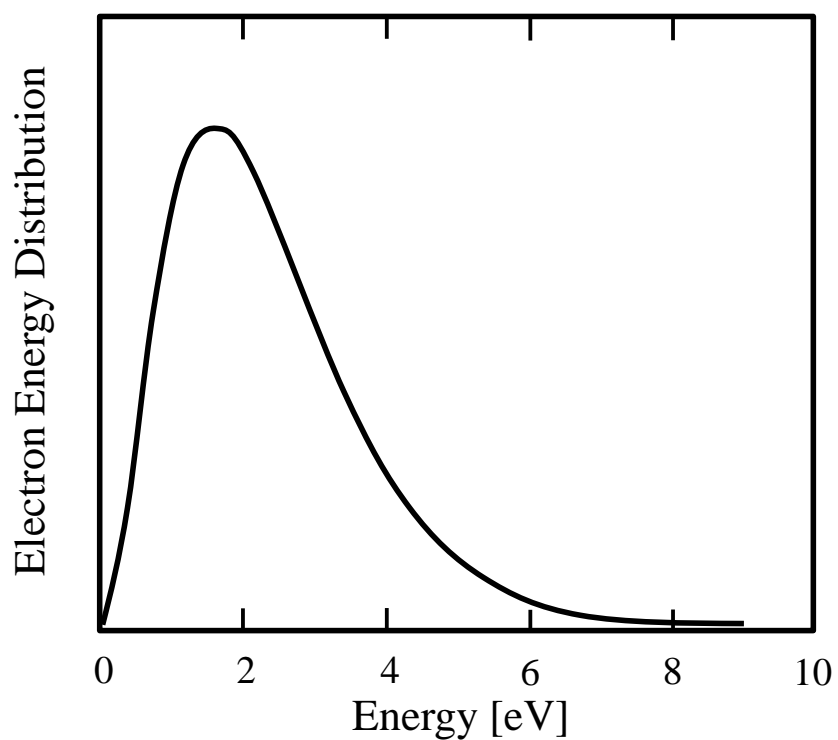
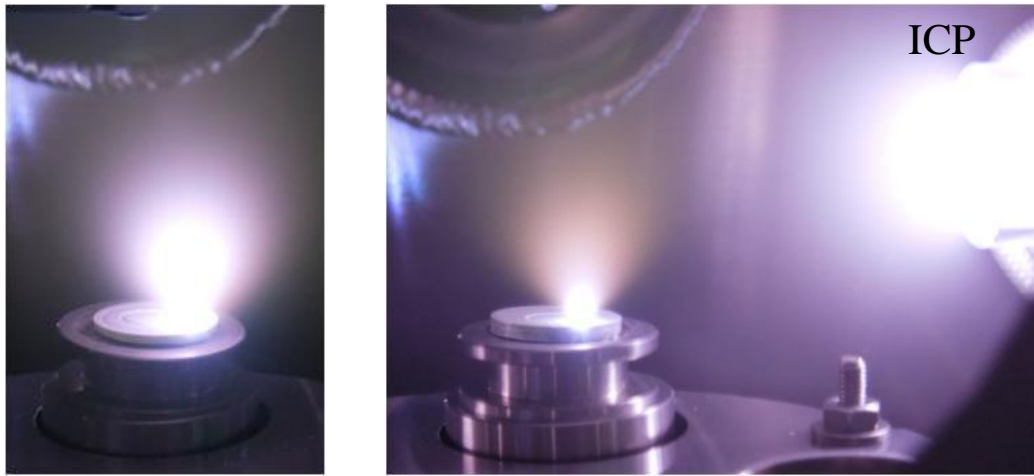


図 2.14 誘導結合性プラズマの電子エネルギー分布図



(a) プラズマ支援なし

(b) プラズマ支援あり

図 2.15 プラズマ支援されたアブレーションルームの比較

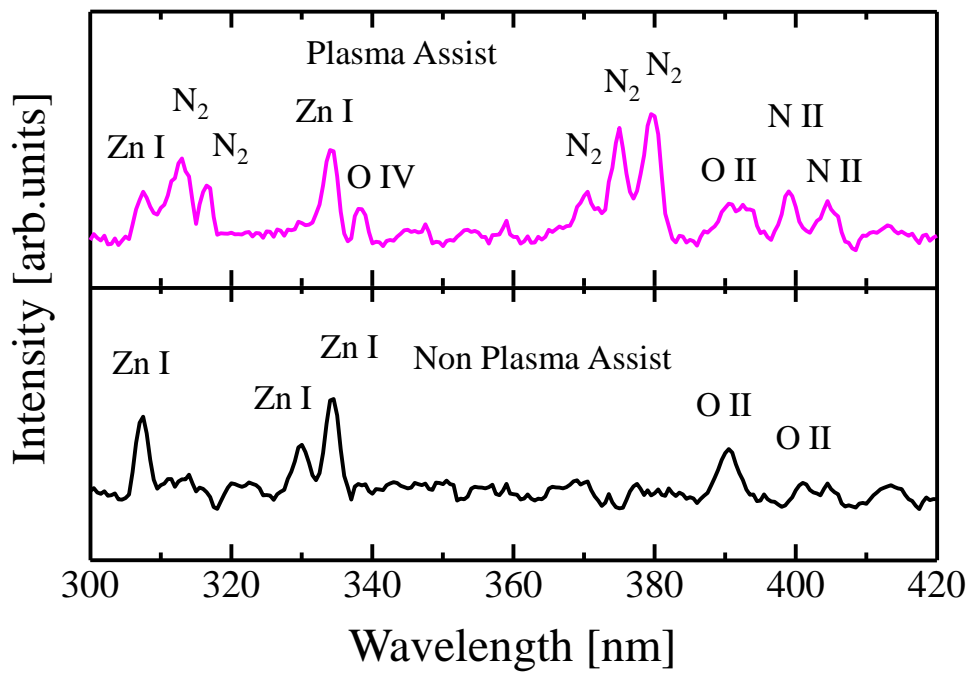


図 2.16 プラズマ支援されたアブレーションルームの発光スペクトル

表 2.2 レーザターゲットの原材料

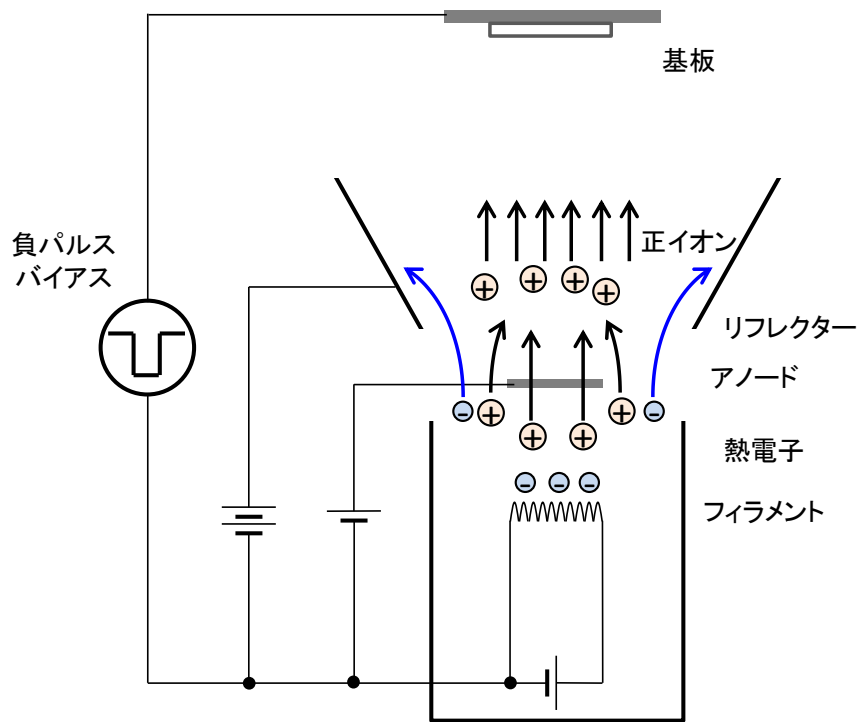
薄膜	ターゲット	基板	雰囲気
(LaO)CuS	La ₂ O ₃ (添川理化学, 99.999%) La ₂ S ₃ (添川理化学, 99.9%) Cu ₂ S (添川理化学, 99.5%) 化学量論比に従い混合	MgO (001) 面	Ar
ZnO	ZnO (添川理化学, 99.99 %)	Al ₂ O ₃ c面	N ₂
TiO ₂	アナターゼ型TiO ₂ (石原産業, ST-01)	石英	N ₂
Sr _x La _{1-x} TiO ₃	アナターゼ型TiO ₂ (石原産業, ST-01) La ₂ O ₃ (SIGMA-ALDRICH, 99.999 %) SrO (SIGMA-ALDRICH, 純度: 99.9 %) モル比率で配分	石英	N ₂
DLC	グラファイトC (Wako, 98.0 %) ボロン (Wako, 95-97 %) ボロンを1 weight % 混入	p-Si (100)面	Ar

表 2.3 パルスレーザー堆積法におけるレーザー照射条件

薄膜	光源	型番	レーザーフルエンス	パルス幅
(LaO)CuS	YAG: 1064 nm	Toshiba: LAY-616	3 J/cm ²	65 ns
	ArF: 193 nm	Lambda: COMPex201	100 mJ/cm ²	20 ns
ZnO	YAGレーザー第3高調波 355 nm	Lotis: LS2147	1.2 J/cm ²	20 ns
TiO ₂	ArF: 193 nm	Lambda: COMPex201	100 mJ/cm ²	20 ns
Sr _x La _{1-x} TiO ₃	YAGレーザー第4高調波 266 nm	Lotis: LS2147	300 mJ/cm ²	20 ns
DLC	YAG: 1064 nm	Toshiba: LAY-616	3 J/cm ²	65 ns
	ArF: 193 nm	Lambda: COMPex201	100 mJ/cm ²	20 ns

表 2.4 試料の物性評価装置

装置名	略語	Type	備考
X線回折分析 (X-ray Diffraction)	XRD	Rigaku: RINT2000	-
エネルギー分散型 X線分析 (Energy Dispersive X-ray)	EDX	EDAX: Genesis	-
フォトルミネッセンス測定	PL	He-Cdレーザ 金門製作所: IK525IR-C	励起光源 325 nm
		分光計器: Atras-25	分光器
ホール測定 (van der Pauw法)	-	東陽テクニカ: ResiTest8330	-
吸光度・透過測定	-	Stellar Net: SL-1, SL-3	光源 200~850nm
	-	Stellar Net: EPP2000UVN-SR	分光器
顕微ラマン分光装置	-	Renishaw: System-1000	-
ハイレジスタンスメータ		Advantest: R12702A	-
I-V測定(2短針法)	-	電圧・電流汎用ソースメータ Keithley: 2400	-
集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam)	FIB	SII: SMI2200	-



(a) 装置概略図



(b) 直流イオンソース

図 2.17 イオン化蒸着装置概略図

表 2.5 イオン化蒸着法による DLC 成膜条件

ソースガス	ベンゼン(C ₆ H ₆)
流量	10 sccm
フィラメント電流	DC: 30 A
アノード電圧	DC: 60 V
リフレクター電圧	DC: 20 V
負パルスバイアス	最大: 3kV, 周波数: 2.0 kHz Duty比: 30 %

第3章 ワイドギャップ半導体：発光材料の薄膜作製

3.1. プラズマ支援 PLD 法による (LaO)CuS の成膜

3.1.1. レーザ光源の波長依存性

レーザアブレーションの光源として赤外光レーザ (YAG レーザ) または紫外光レーザ (ArF レーザ) ^[3.1]を用いて (LaO)CuS の成膜をした。これらの薄膜の結晶評価を行った。

図 3.1 に ArF レーザと YAG レーザで成膜した (LaO)CuS 薄膜の XRD (X-Ray Diffraction) 測定結果を示す。ArF レーザで作製した薄膜では、(LaO)CuS のシミュレーション^[3.2]のピークが確認できるが、この他に $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ と Cu のピークが存在している。それに対して YAG レーザで作製した薄膜においては、(LaO)CuS のピークのみ確認され、単相であった。レーザターゲットの原材料の La_2O_3 , La_2S_3 , Cu_2S はすべて半導体で、その E_g がそれぞれ約 6 eV, 2.5 eV, 1.2 eV であるため、ArF の波長 193 nm の吸収率が異なり、各材料でアブレーションルームの飛散量に違いがあると推察される。そのため紫外光レーザの光学のプロセスより赤外光の熱的プロセスの方が適していると考えられる。したがって、(LaO)CuS の成膜では YAG レーザを PLD 法の光源とした。

3.1.2. 基板温度依存性

成膜時の温度依存性を確認するためにセラミックヒータで基板を加熱して成膜を行った。YAG レーザを光源として、基板温度を常温 (Room Temperature: RT), 200 °C, 300 °C, 400 °C と変化させた。作製した (LaO)CuS 薄膜の XRD 測定結果を図 3.2 に示す。すべての試料は (LaO)CuS のシミュレーションと一致し (LaO)CuS 薄膜が生成された。また、他の相の混在は認められなかった。

各試料の PL (Photoluminescence) 測定による発光スペクトル (図 3.3) では、図中(a)に示した 380~400 nm の領域に (LaO)CuS のエキシトン発光^[3.3]が確認された。可視光領域について、すべての試料から 500~600 nm に強い発光がみられる。この発光は基板温度が RT ではスペクトルはブロードだが、基板

温度が 300, 400 °C の時においては、発光が 550 nm でシャープなスペクトルになった。RT と 400 °C の試料は 750 nm から赤外光領域に、300 °C の試料は 600 nm から 700 nm の領域にブロードな発光が観測され、これらは (LaO)CuS の欠陥準位^[3.4]に起因すると考えられる。

表 3.1 の EDX (Energy Dispersive X-ray) 測定結果から、化学量論比で混合したターゲットよりも薄膜の O の割合が高く Cu, S の割合が低いことがわかる。これは、YAG レーザの場合は赤外光による熱の影響が強いため、ターゲットの混合粉の融点や沸点に差異があり、融点の低い Cu や S が消失し、酸化が促進したためと考えられる。また基板温度を上げると Cu, S の消失が顕著になった。

3.1.3. 過剰混合による Cu および S の制御

Cu や S を補填し、化学量論比ターゲットの配合について検討した。ターゲットは表 2.2 の原材料に対して Cu の粉末を 3, 5 weight (wt) %, S の粉末を 2, 4, 8 wt % を過剰に混入させた^[3.5]。

表 3.2 に S, Cu 過剰ターゲットで作製した薄膜の EDX 測定結果を示す。S を 2 から 8 wt% へと増加させることで薄膜中の S の割合が増し、欠損状態から過剰傾向になることがわかった。同様に Cu を過剰にしたターゲットで成膜した場合において Cu 5 wt% の試料は 28 % と最高値を示した。したがってターゲット中に S, Cu の量を調整することで薄膜中の S, Cu の量を変化させることが可能である。

図 3.4 に S, Cu 過剰ターゲットにより作製した (LaO)CuS 薄膜の XRD 測定結果を示す。ターゲット中に S と Cu を数 wt% 混入したため、他の結晶の混在が予想されたが、すべての試料が (LaO)CuS のシミュレーションと同等のピークのみ確認され、比較的不純物として生成されやすい La₂O₂S のような他の物質のピークは認められなかった。

図 3.5 に Cu, S 過剰ターゲット (LaO)CuS 薄膜作製結果を示す。すべてのスペクトルにおいて 380 nm 付近に (LaO)CuS のエキシトン発光(a)が確認される。可視光領域において 0 wt% の薄膜と S を 2 wt% 混入して作製した薄膜は 550 nm

付近の緑色発光(c)が支配的であり、4 wt%、8 wt%の薄膜は550 nmの発光が大幅に減少し、700 nmの発光(d)が顕著となった。これと同様にCuを3 wt%過剰にすることで700 nm付近の発光が強くなったが、5 wt%においては420 nm付近の青色発光(b)が発現し、可視光領域の全領域がほぼ均等に発光する白色発光状態を示した。

3.1.4. プラズマ支援によるOの制御

(LaO)CuSの酸素の組成比を制御するため、酸素または水素プラズマ支援で成膜をする^[3.6]。酸素および水素プラズマは、O₂またはH₂ガスをチャンバ内に流入し、15 mTorrの雰囲気圧で、放電出力100 Wにて発生させた。PLD法で堆積中にin-situでプラズマ支援した試料と、プラズマ支援せずに(成膜中はAr雰囲気)成膜後にプラズマを10 min照射するPostプラズマ処理した試料を製作した。プラズマ処理された薄膜を真空中で900 °Cで9 h焼成処理し、結晶化させた。

図3.6にXRD測定結果を示す。酸素および水素プラズマ処理をした薄膜は(LaO)CuSのピーク単相であり、Postプラズマ処理が(LaO)CuSの結晶化の抑制や他の物質成長に寄与されることはなかった。これに対してin-situ酸素および水素プラズマ支援した場合は、成膜後の膜の剥離が顕著で十分な結晶が得られなかった。表3.3にEDX測定結果を示す。プラズマ処理がされていない試料と比較すると、Postプラズマ処理によって酸素の割合が異なることがわかる。なお、in-situプラズマ支援で製作した試料は膜の剥離が原因でEDXの測定ができなかった。PL測定結果を図3.7に示す。Post酸素プラズマ処理では、発光特性に差異は認められないが、Post水素プラズマ処理によってエキシトン発光のみが観測され、欠陥発光が消失した。これは水素プラズマ処理による還元反応により水素終端の補償効果^[3.7]が得られたものと考えられる。

3.2. 赤外光支援パルスレーザ堆積法によるZnOの成膜

3.2.1. セラミックヒータによる基板加熱で作製したZnO薄膜

ZnO の p 型化のため、赤外光支援による PLD 法による ZnO の成膜を行った。まず、赤外光支援の効果を検証するために、比較対照としてセラミックヒータにて基板加熱して ZnO を成膜した^[3.8]。実験条件は、基板温度を $T_{SH} = RT, 200, 300, 400, 500$ °Cとし、ZnO のアクセプタ源としてチャンバ内を窒素雰囲気にした。図 3.8 に成膜した試料の XRD 測定結果を示す。RT で成膜した試料はアモルファス状態だが、 T_{SH} を上昇させると(002)が顕著となっていることからc軸に配向した ZnO 薄膜が得られたことがわかる。しかし窒素雰囲気中における PLD 成膜であったが、窒素ドーピングによるケミカルシフト^[3.9]は認められなかった。図 3.9 に成膜した試料の PL 測定結果を示す。 $T_{SH} = RT, 200$ °Cの試料では、明確な発光は確認されなかったが、 $T_{SH} = 300$ °Cから 500 °Cの試料は 380 nm 付近にエキシトン発光と、500 nm 付近にブロードなピークを持つ欠陥発光^[3.10]が得られた。欠陥発光は酸素空孔に起因し、さらに酸素空孔はドナーとして働くため van der Pauw 法によるホール測定結果^[3.11]では得られた試料のすべてが n 型を示した。

3.2.2. 赤外光支援 PLD 法で成膜した ZnO 薄膜

赤外光をアブレーションルームに照射して成膜を行った。赤外光照射によってチャンバ内の温度が上昇するため、基板裏面に熱電対を設置して $T_{IR} = 100, 200, 300, 400$ °C一定になるように赤外光源の出力を制御した。

図 3.10 に赤外光支援 PLD 堆積法によって窒素雰囲気中で堆積させた ZnO 薄膜^[3.12]の XRD 測定結果を示す。すべての試料に対してc軸配向した ZnO 薄膜が得られケミカルシフトは認められない。 $T_{IR} = 100, 200$ °Cの試料においては、複数の結晶面が確認されたが、 $T_{IR} = 300$ °Cの試料はピークの半値幅が狭くなっていることから不純物が少ないc軸配向した ZnO の結晶が成長していることがわかる。これに対して $T_{IR} = 400$ °Cでは(002)面の半値幅が広がった。これはアクセプタとなる N がドーピングされたことを示唆している。

図 3.11 に成膜した ZnO 薄膜の PL 測定結果を示す。すべての試料より 380 nm 付近の ZnO エキシトン起因の発光が確認された。 $T_{IR} = 400$ °Cで作製した試料

では、500 nm 付近の酸素欠陥起因による発光は低減された。

表 3.4 に van der Pauw 法より求めた ZnO 薄膜の抵抗率・キャリア密度・キャリア移動度・キャリアタイプの判定結果について示す。まずホール係数について $T_{IR} = 100, 200, 300^{\circ}\text{C}$ の試料はマイナスで n 型であるのに対して、 $T_{IR} = 400^{\circ}\text{C}$ で成膜した ZnO はプラスを示し p 型であることがわかった。キャリア密度においては、n 型の試料は 10^{18} から 10^{19} cm^{-3} オーダーであり、 T_{IR} が高ければ、その値も大きい。p 型の試料は 10^{16} cm^{-3} と低く、それに伴い移動度は $153 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と最も高い値を示した。

3.2.3. 赤外光・プラズマ支援 PLD 法による ZnO の成膜

前述の赤外光支援 PLD 法によって基板温度 400°C の時、p 型 ZnO を成膜できたが、ホールのキャリア密度は低いため、N ドーピングの高効率化が必要である。そこで赤外光支援とプラズマ支援を組み合わせた複合的アシストによって p 型 ZnO の成膜を試みた^[3.12]。実験条件は ICP で N_2 ガス（流量 50 sccm 、管内気圧 50 mTorr ）で 100 W の放電出力とした。基板温度を赤外光支援光の加熱によって $T_{PL} = 100, 200, 300, 400^{\circ}\text{C}$ とした。

図 3.12 に窒素プラズマ支援 PLD 堆積法により成膜した ZnO の XRD スペクトルを示す。すべての試料が(002)面に強いピークがあることから *c* 軸に配向性のある ZnO の成長が確認された。その半値幅は基板温度によって異なり、 $T_{PL} = 300^{\circ}\text{C}$ の(002)面のピーク位置は低角度側にシフトしている。 $T_{PL} = 400^{\circ}\text{C}$ では(002)面のほかに他の結晶面が得られた。これらは窒素プラズマによって、ZnO 薄膜に格子欠陥が生じたために、結晶配列の乱れが要因だと考察される^[3.13]。

図 3.13 に成膜した ZnO の PL 発光スペクトル結果を示す。 T_{PL} が $100, 200^{\circ}\text{C}$ の時、ZnO のエキシトン発光 (380nm) が確認されたが、 $T_{PL} = 300^{\circ}\text{C}$ 以上では消失した。 T_{PL} が $300, 400^{\circ}\text{C}$ では窒素過剰のドーピングが ZnO の O 欠損発光 (500 nm 付近) の低減に寄与することを期待したが所望の効果は得られなかった。

表 3.5 に成膜した ZnO の基板温度 T_{PL} と van der Pauw 法の測定結果を示す。

赤外光・プラズマ支援 PLD 法では p 型 ZnO 薄膜は得られなかった。ホール係数は 300 °C の時に $-2.94 \text{ cm}^3/\text{C}$ と小さく、キャリア密度は温度上昇に伴い 10^{16} から 10^{18} cm^{-3} オーダーへ増加した。

3.3.まとめ

本章では、ワイドギャップ半導体の発光材料の (LaO)CuS と ZnO を成膜し、その物性評価を行った。成膜した (LaO)CuS の組成比は非焼成ターゲットの化学量論比によって調整が可能であり、ターゲットの組成比を変えることにより (LaO)CuS の結晶性の高い単相の試料が得られた。フォトルミネッセンス測定では、(LaO)CuS の組成において Cu と S が欠損している場合には、550 nm 付近の緑色の発光が支配的であったが、S を過剰にすると 700 nm 付近の赤色発光が顕著となり、Cu を過剰にすると 450 nm 付近の青色発光が発現された。さらに、成膜した (LaO)CuS に水素プラズマ処理を施すと、水素終端効果によって欠陥準位の発光が減少し、紫外光である 390 nm 付近の (LaO)CuS のエキシトン発光が支配的になった。以上のことから、本成膜技術によって、(LaO)CuS は 390 nm のエキシトン発光と可視光領域の発光波長を制御することが可能であり、現行の発光素子には無い新規性のある発光特性が得られた。

ZnO では、その p 型化が非常に難しいとされているが、赤外光支援を導入したところ、基板温度 400 °C の時にキャリア密度が $1.86 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度が $153 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の p 型 ZnO 薄膜が得られた。現行の ZnO の p 型化の手法と比較して簡便な方法で成膜できることを明らかにした。プラズマ支援と光支援の複合的プロセスにおいては、エキシトン発光が消失し、ZnO の p 型化は得られなかった。

第 3 章の参考文献

- [3.1] 胡桃 聡, 高瀬 浩一, 鈴木 薫, 平成 18 年電気学会基礎・材料・共通部門大会
予稿集, p. 310 (2006).

- [3.2] M. L. Liu, L. B. Wu, F. Q. Huang, L. D. Chen and J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.*, **180**, 62 (2007).
- [3.3] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 23 (2000).
- [3.4] T. Takase, M. Koyano, T. Shimizu, K. Makihara, Y. Takahashi, Y. Takano, K. Sekizawa, *Solid. State. Commun.*, **123**, 531 (2002).
- [3.5] S. Kurumi, Y. Shimizu, S. Kobayashi, K. Takase and K. Suzuki, *Appl. Phys. A*, **93**, 741 (2008).
- [3.6] 胡桃 聡, 鈴木 薫, 光・量子デバイス研究会資料, *OQD16*, 9 (2007).
- [3.7] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani and H. Kuroda, *J. Appl. Phys.*, **64**, 1 (1988).
- [3.8] 上原 朋之, 胡桃 聡, 鈴木 薫, 平成 22 年電気学会基礎・材料・共通部門大会 予稿集, XI-4, p. 280 (2010).
- [3.9] 理学電機株式会社 X線研究所 編 : X線回折ハンドブック, p. 79, 理学電機株式会社 (2003).
- [3.10] X. M. Fan, J. S. Lian, Z. Z. X. Guo and H. J. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, **239**, 176 (2005).
- [3.11] J. Lange, *J. Appl. Phys.*, **35**, 2659 (1964).
- [3.12] T. Hiraide, S. Kurumi and K. Suzuki, *Appl. Phys. A*, **110**, 963 (2013).
- [3.13] E. C. Lee, Y. S. Kim, Y. G. Jin and K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, **64**, 085120 (2001).

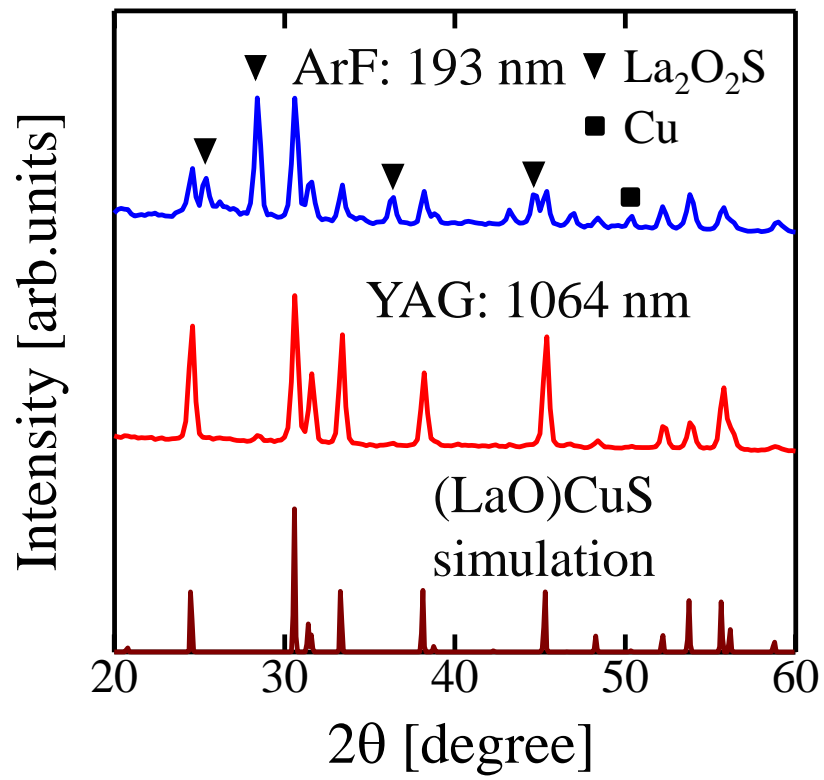


図 3.1 赤外光および紫外光レーザーで成膜した(LaO)CuS 薄膜の XRD 測定結果

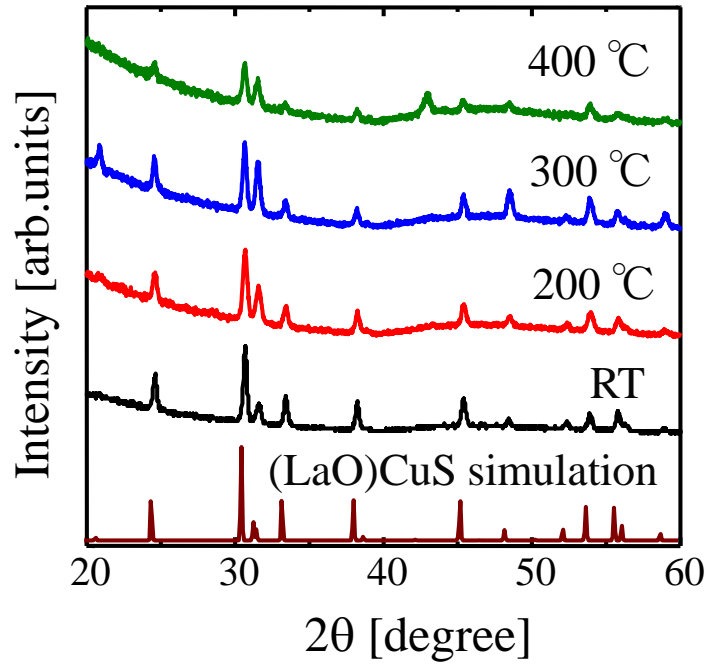


図 3.2 (LaO)CuS 薄膜の XRD 測定結果と基板温度依存性

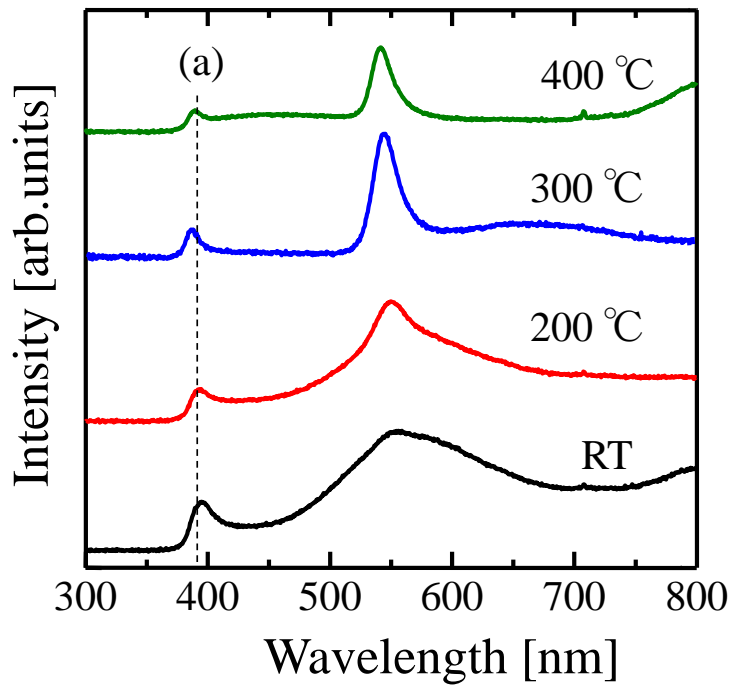


図 3.3 (LaO)CuS 薄膜の PL 測定結果と基板温度依存性

表 3.1 (LaO)CuS 薄膜の EDX 測定結果と基板温度依存性

Atomic %				
atomic %	La	O	Cu	S
RT	25	29	23	23
200°C	23	30	24	23
300°C	26	29	23	22
400°C	26	30	22	22

表 3.2 レーザターゲットの S, Cu を過剰にして成膜した (LaO)CuS 薄膜の EDX 測定結果

Atomic %				
	La	O	Cu	S
+0wt%	25	29	23	23
S:+2wt%	23	30	23	24
S:+4wt%	22	26	24	28
S:+8wt%	22	25	23	30
Cu:+3wt%	23	25	26	26
Cu:+5wt%	23	23	28	26

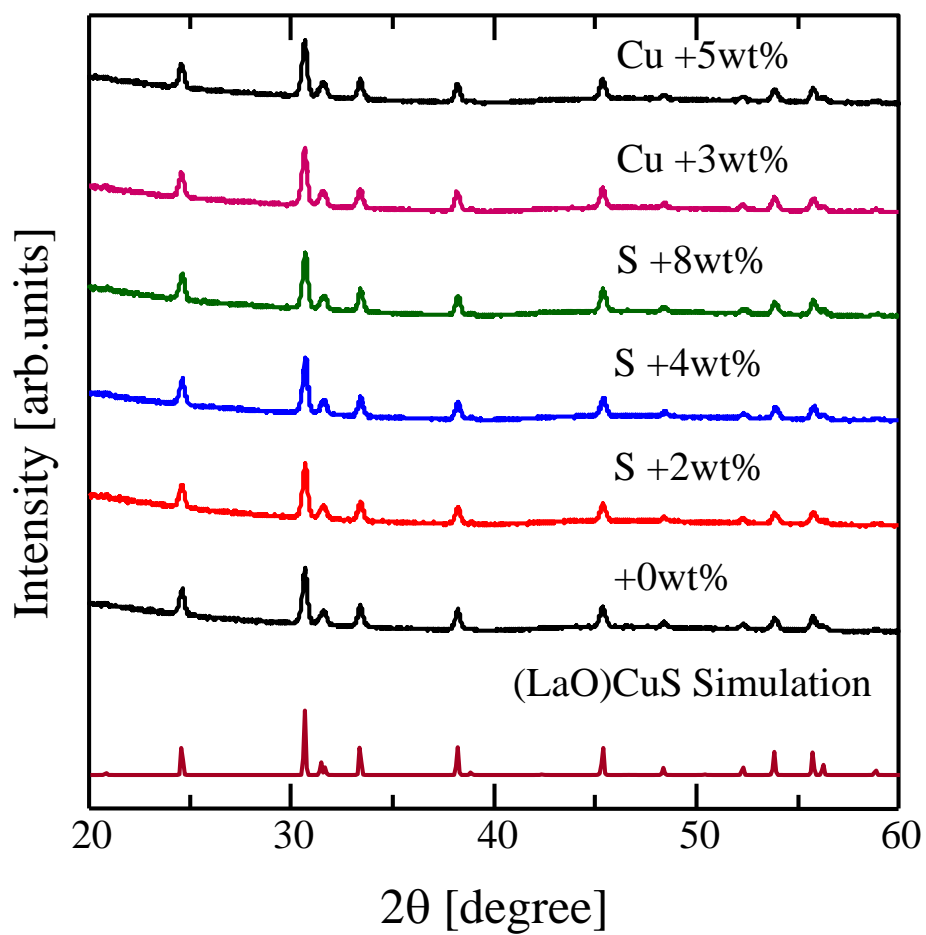


図 3.4 レーザターゲットの S, Cu を過剰にして成膜した (LaO)CuS 薄膜の XRD 測定結果

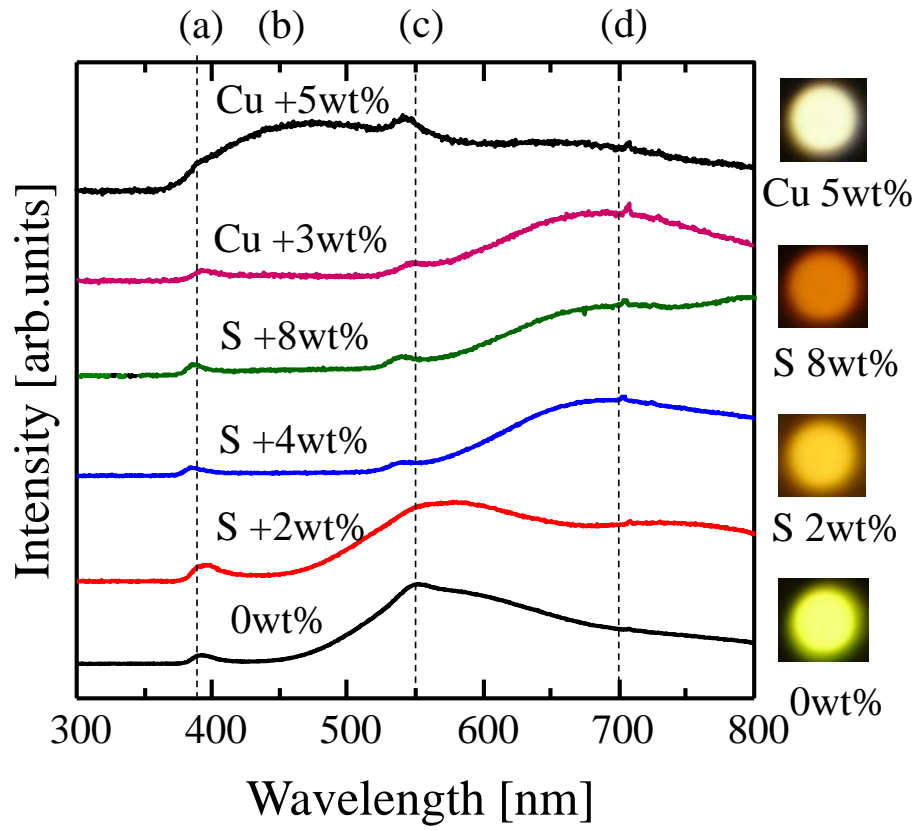


図 3.5 レーザターゲットの S, Cu を過剰にして成膜した (LaO)CuS 薄膜の PL 測定結果

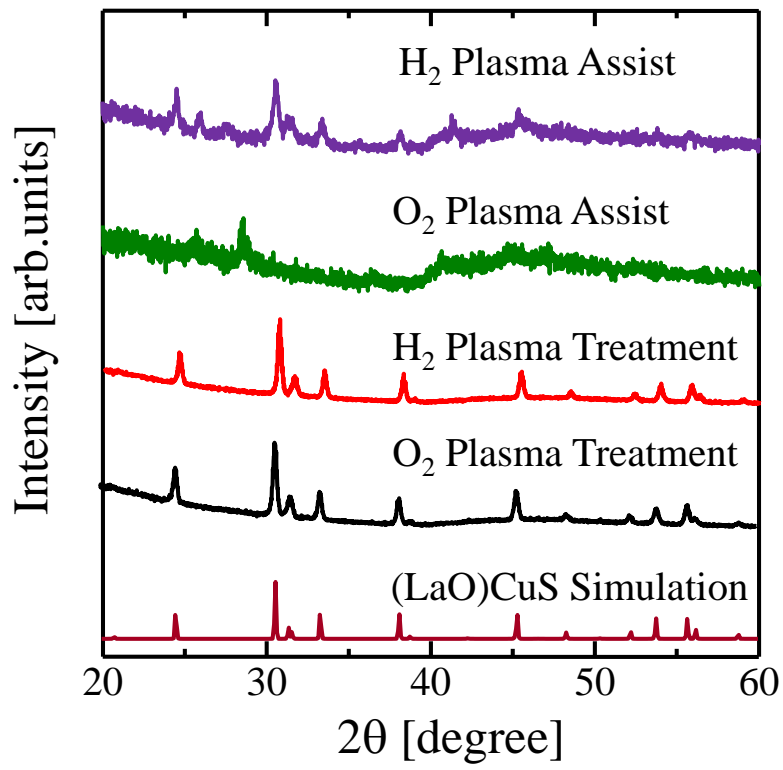


図 3.6 プラズマ支援された(LaO)CuS 薄膜の XRD 測定結果

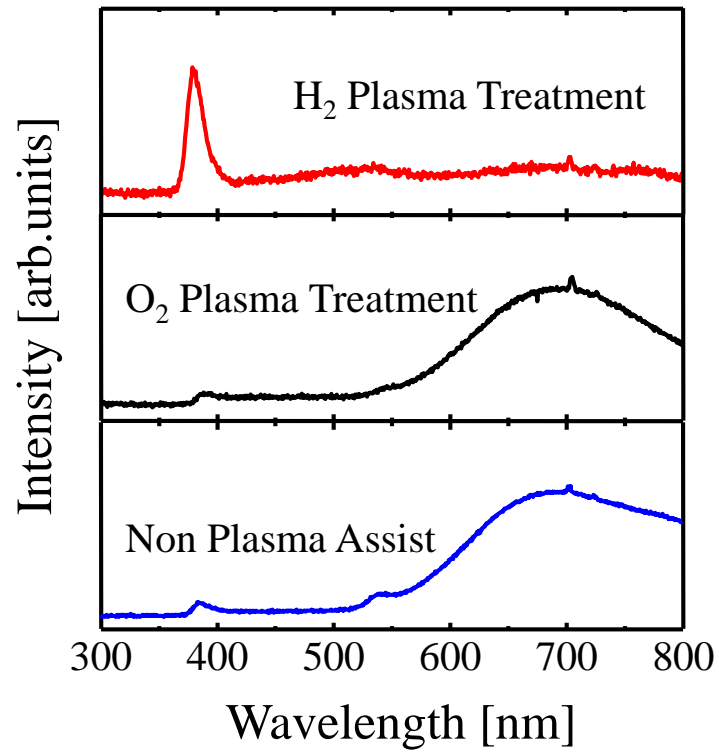


図 3.7 プラズマ支援された(LaO)CuS 薄膜の PL 測定結果

表 3.3 プラズマ支援された(LaO)CuS 薄膜の EDX 測定結果

atomic %	Atomic %			
	La	O	Cu	S
Non Plasma Assist	25	29	23	23
O ₂ Plasma Treatment	18	37	20	25
H ₂ Plasma Treatment	23	25	31	21

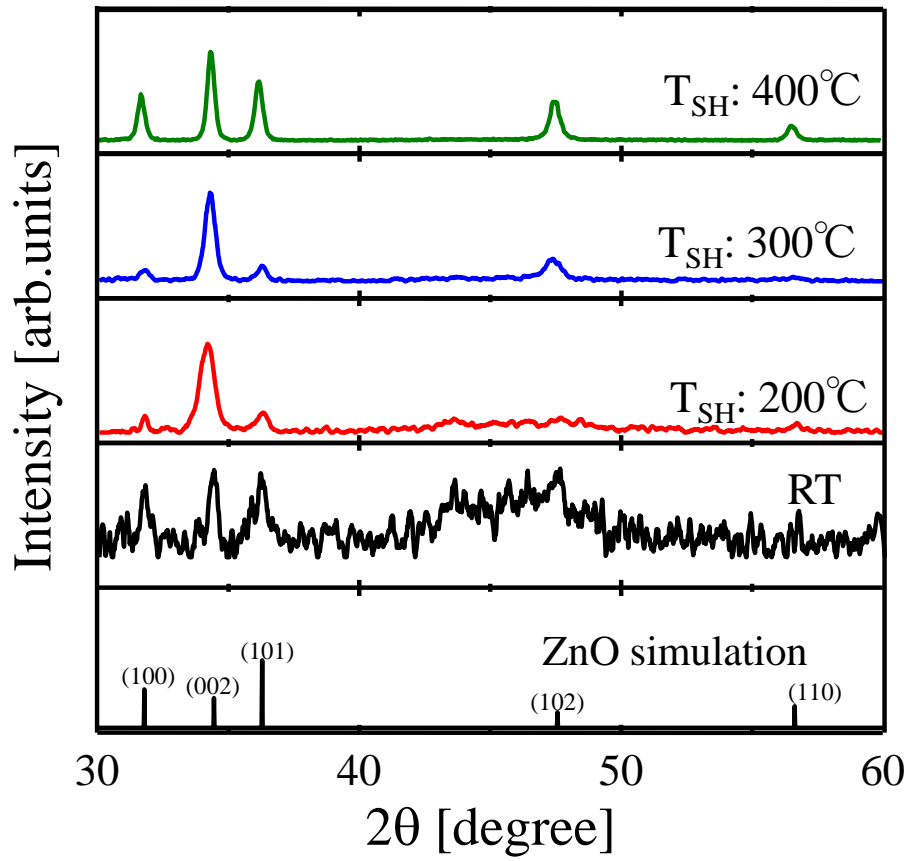


図 3.8 セラミックヒータで基板加熱した ZnO 薄膜の XRD 測定結果

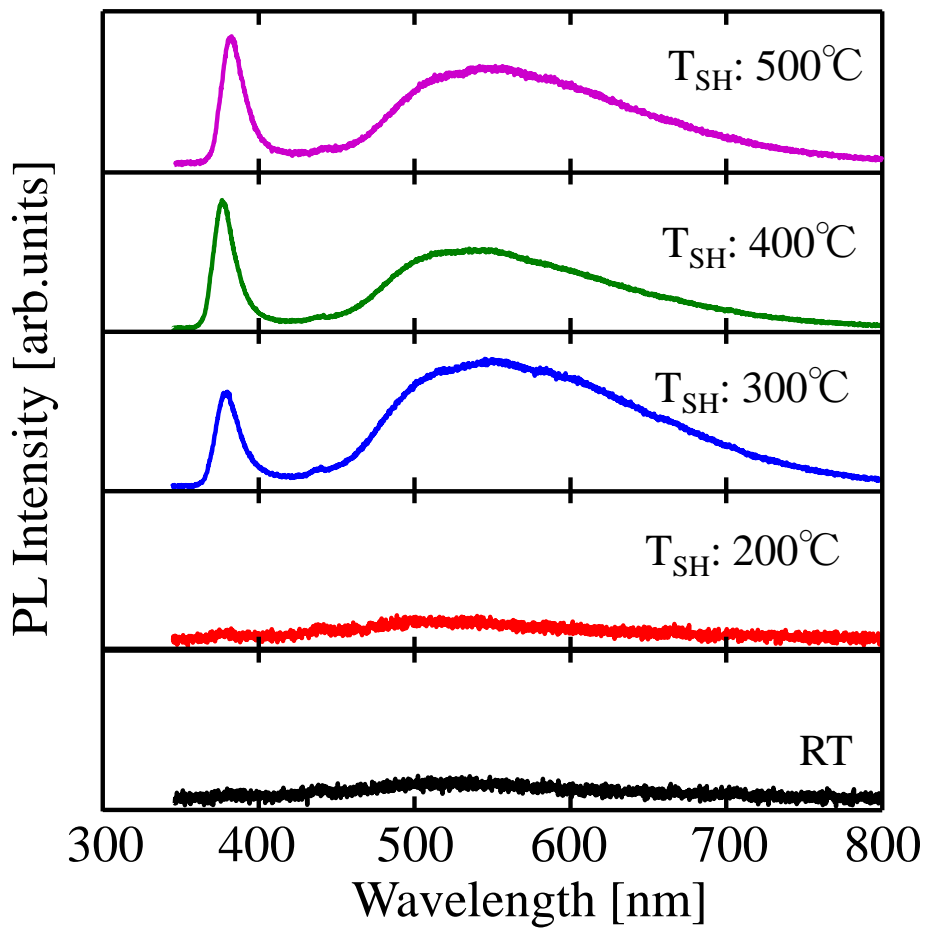


図 3.9 セラミックヒータで基板加熱した ZnO 薄膜の PL 測定結果

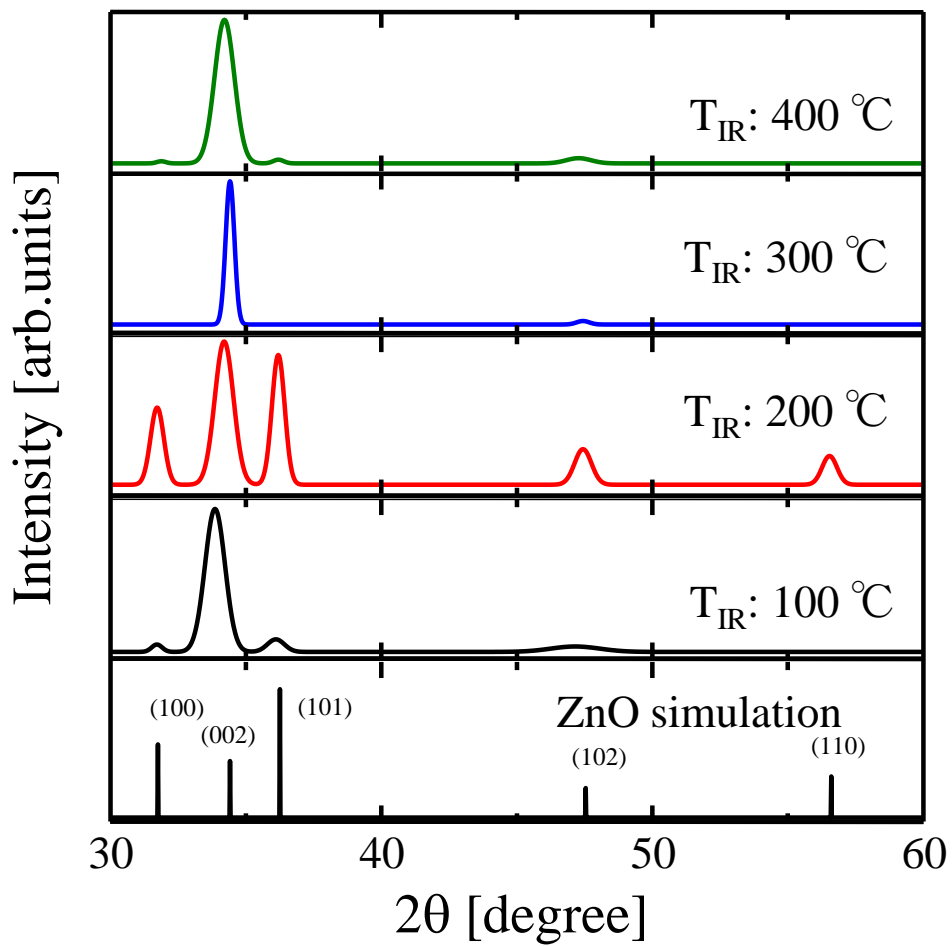


図 3.10 赤外光支援 PLD 法で成膜した ZnO 薄膜の XRD 測定結果

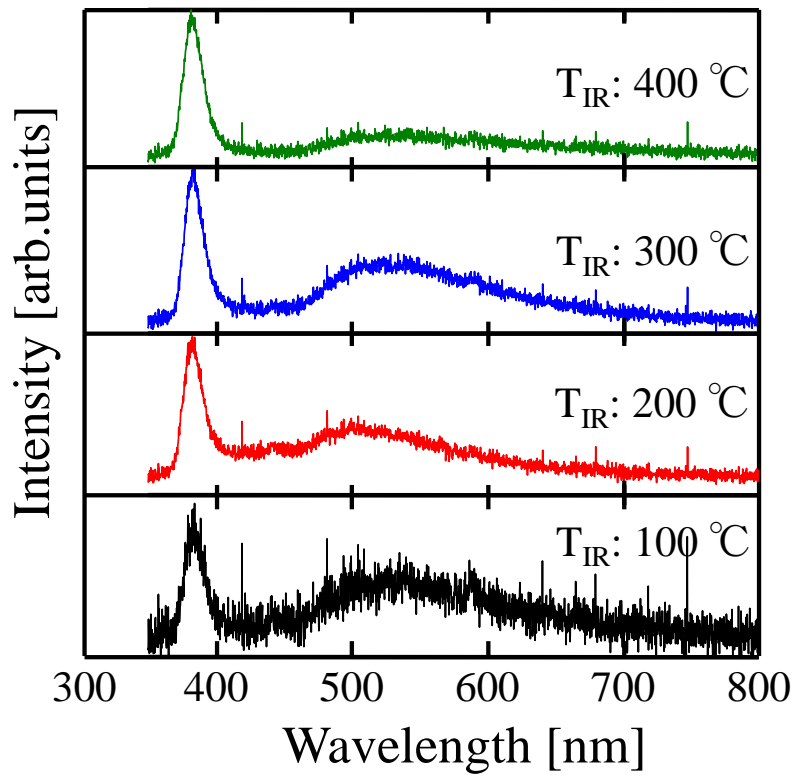


図 3.11 赤外光支援 PLD 法で成膜した ZnO 薄膜の PL 測定結果

表 3.4 赤外光支援 PLD 法で成膜した ZnO 薄膜のホール測定結果

温度 [°C]	ホール係数 [cm ³ /C]	キャリア密度 [cm ⁻³]	移動度 [cm ² /Vs]	抵抗率 [Ωcm]	キャリア タイプ
100	-2.59×10^{-1}	8.82×10^{18}	9.9	7.14×10^{-2}	n
200	-6.30×10^{-1}	9.91×10^{18}	17.9	3.52×10^{-2}	n
300	-2.38×10^{-1}	2.63×10^{19}	4.9	4.85×10^{-2}	n
400	3.36×10^2	1.86×10^{16}	153	2.20×10	p

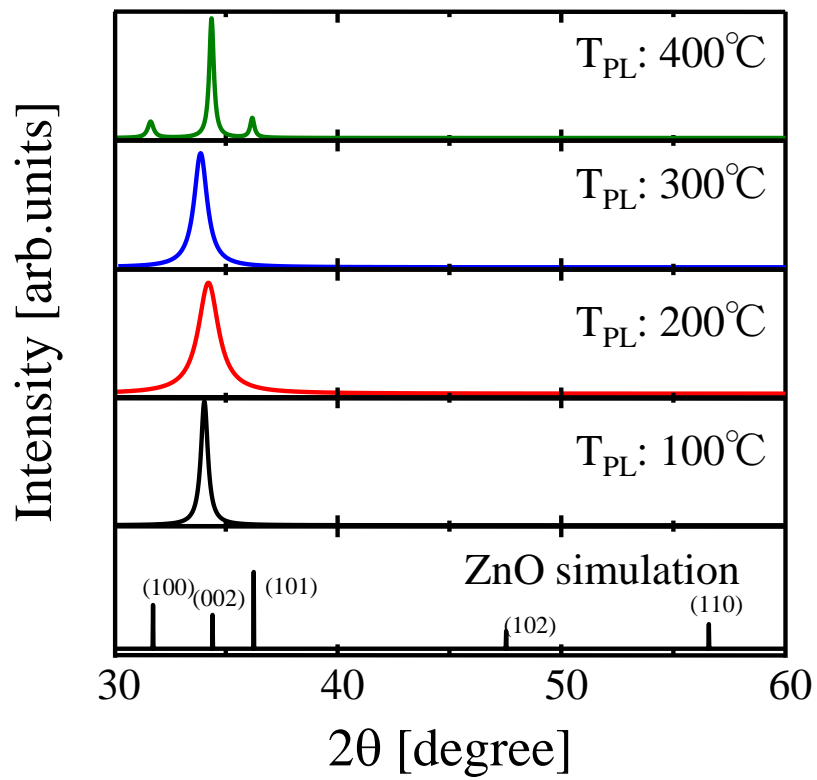


図 3.12 プラズマ支援 PLD 法により成膜した ZnO 薄膜の XRD 測定結果

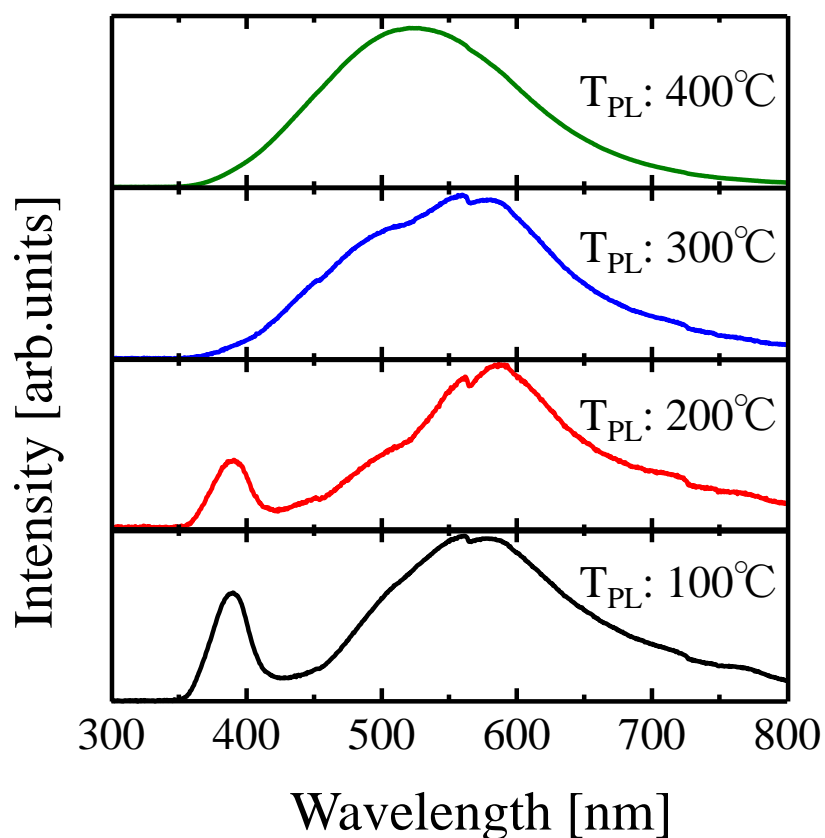


図 3.13 プラズマ支援 PLD 法により成膜した ZnO 薄膜の PL 測定結果

表 3.5 プラズマ支援 PLD 法で成膜した ZnO 薄膜のホール測定結果

温度 [°C]	ホール係数 [cm ³ /C]	キャリア密度 [cm ⁻³]	移動度 [cm ² /Vs]	抵抗率 [Ωcm]	キャリア タイプ
100	-4.28×10^2	1.46×10^{16}	1.24	3.45×10^2	n
200	-8.32	7.51×10^{17}	3.55	2.34	n
300	-2.94	2.12×10^{18}	0.726	4.05	n
400	-3.51	1.78×10^{18}	0.918	3.82	n

第4章 ワイドギャップ半導体：光触媒薄膜作製

4.1. 可視光応答光触媒

4.1.1. プラズマ支援 PLD 法による可視光応答型 TiO_2 の成膜

TiO_2 は紫外光しか吸収することができないため、その吸収を可視光領域に広げることができれば、効率良く光触媒反応が可能となる。そこで本研究では、プラズマ支援によって TiO_2 の窒化を行い^[4.1-4.4]、 E_g を低下させることで、可視光領域の光を吸収する TiO_2 の成膜を試みた。実験条件は放電出力 50 W, 100 W とし、プラズマ支援無しの試料と比較検討を行った。 TiO_2 を光触媒として扱う場合、アナターゼ型の結晶が利用されているが、熱的影響によってルチル型に転移^[4.5]してしまう。これを避けるためレーザ光源は ArF レーザ (193 nm) とした。

図 4.1 に成膜した TiO_2 の顕微ラマン分光測定結果を示す。すべての試料において 144, 198, 395, 514, 636 cm^{-1} 付近にピークが確認された。これらはアナターゼ型の TiO_2 に起因するピーク^[4.5]である。また、450 cm^{-1} 付近にある微小なピークはルチル型の TiO_2 起因であるため、薄膜中に 2 つの相が混在しており、アナターゼ型の TiO_2 が支配的である。

図 4.2 に TiO_2 薄膜の E_g を Tauc プロット^[4.6]で導出した結果を示す。プラズマ支援なしの試料の E_g は 3.0 eV を示した。これは前述の顕微ラマン分光測定結果より、薄膜はアナターゼ型の TiO_2 の結晶が得られていることから、 TiO_2 のアナターゼ型に由来した吸収である。窒素プラズマ支援をすることで E_g は 2.1 eV 程度へ低下し、窒化の効果が確認された。また放電出力 50 W と 100 W では E_g に差異はなかった。

4.1.2. メチレンブルー水溶液分解による TiO_2 の光触媒反応

光触媒活性評価として有機化合物のメチレンブルーの分解特性^[4.7]を時間推移で行った。石英セルの中 (10 mm × 10 mm × 45 mm) に作製した薄膜を入れ、そこにメチレンブルー (Wako: 275-07895) 水溶液 (100 $\mu\text{mol/L}$) を注ぐ。光

触媒反応用の光源としてキセノン (Xe) (Luxte L: CL300BFUAI, 出力 200 mW/cm²) を 10 h 試料に照射した。メチレンブルーは 665 nm に吸収端が存在することから、1 時間毎にメチレンブルー水溶液の 665 nm の光の吸収強度を分光高度計で測定し、メチレンブルーが吸収する光の割合 (吸収率 A_{MB}) を求めた。

$$A_{MB} = \frac{I_{MBn}}{I_{MB0}} \times 100 [\%] \quad (4.1)$$

ただし、 I_{MB0} は Xe 照射前のメチレンブルー水溶液の光の吸収強度、 I_{MBn} は Xe 照射した各時間におけるメチレンブルー水溶液の光の吸収強度である。

図 4.3 に成膜した TiO₂ メチレンブルー分解評価結果を示す。吸収率が 100 % から e^{-1} (36 %) まで減衰するのに必要な到達時間で比較してみるとプラズマ支援なしの試料が 3.8 h, 50 W が 4.2 h, 100 W が 4.7 h となっており, Xe 光源照射のみ (10 h 以上) よりも速く分解されることが確認された。これは TiO₂ の光触媒反応が寄与していると考えられる。その一方で, プラズマ支援によって窒化された TiO₂ 薄膜は, 他の薄膜と比べ, メチレンブルーの分解速度が向上すると期待したが, プラズマ支援有無の試料間で差異は認められなかった。

そこで光源に 395 nm 以下の紫外光をバンドパスフィルターによって遮光した Xe を用いて同様の測定を行った。この結果を, 前述と同様に吸収率 100 % から e^{-1} までの到達時間で比較すると (図 4.4), プラズマ支援がされていない薄膜が 7 h であるのに対して, プラズマ支援された試料は 5 h であった。この結果から, 窒素プラズマ支援 PLD 法によって TiO₂ が in-situ で窒化されたことで, 紫外光がない雰囲気化であっても光触媒反応を有する可視光応答型 TiO₂ の成膜に成功した。

4.2. 酸化チタン系水分解光触媒

4.2.1. PLD 法による Sr_xLa_{1-x}TiO₃ の成膜^[4.8, 4.9]

図 4.5 に PLD 法で作製した Sr_xLa_{1-x}TiO₃ の XRD 測定結果を示す。すべての薄膜について SrTiO₃ のピークが得られた。x = 1.0, 0.9, 0.7, 0.5 の薄膜は SrTiO₃

のメインピーク(110)面の半値幅が狭いため結晶性が高い。 $x = 0.3, 0.1$ の時は、半値幅が広がり結晶性の低下が確認される。

図 4.6 に作製した $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜の E_g と Sr 量 x 依存性を示す。 $x = 1.0$ の薄膜では、 SrTiO_3 の $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ^[4,10] が得られている。また、 E_g は x が減少することで 3.2 eV から徐々に減少し、 2.9 eV まで低下した。これは、La が SrTiO_3 に不純物準位を形成させ、可視光領域の光吸収を可能にしたことを示唆している。

4.2.2. 水分解光触媒反応

水分解反応評価は脱気された純水で満たされた石英セル ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$) に試料を入れ Xe ランプ (200 mW/cm^2) を 1 時間照射した。Xe 照射によって試料表面から気泡が発生するため、この量を CCD カメラで観察し、体積を導出した。同時に、試液のイオン濃度を pH メーター (TOA: HM-5S) で測定した。

図 4.7 は作製した $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜の水素発生量と pH 値を測定した結果である。すべての薄膜についてガスが発生し、液体の濃度が塩基性を示している。これは H_2O が分解されて H^+ が結合して水素が発生し^[74]、 OH^- の濃度が増加^[75] したと推察される。それに伴い、La のドーピング量が過剰な $x = 0.1, 0.3$ の薄膜においては、ガス発生量が少なく、pH 値は 7.5 前後と中性に近い。 $x = 0.5 \sim 0.9$ の薄膜では、ガス発生量および pH 値が上昇していることから水素の発生効率が高く、その発生量の最大値は $x = 0.7$ の時に $16 \mu\text{l/cm}^2\text{h}$ であった。この結果と前述の XRD 測定結果及び E_g を比較すると、 $x = 0.1, 0.3$ の試料は E_g の低下によって、可視光領域の光吸収が可能となるため、高効率な水分解反応が期待された。だが、この薄膜の結晶性が乏しいため水素発生の高効率化に不適であった。また、 $x = 0.5 \sim 0.9$ では結晶性の良い薄膜が得られており、さらに可視光領域の光吸収特性を有していることから、水素発生量が向上したと考えられる。なお、発生したガス種については、水素ガス検知管によって測定した結果、水素ガスであることを確認している。この発生量を質量で換算すると、成膜した

試料は 1 g 当たり約 3500 $\mu\text{mol/h}$ である。一般的に水分解光触媒の研究で用いられる粉末試料は数千 $\mu\text{mol/h}$ であり、同等の発生量が得られた。さらに、粉末結晶の場合では、水分解反応後に結晶の回収が困難である。それに対して本手法では、基板上に成膜させた試料であるため、回収が容易であり、応用上の利便性の向上が期待される。

4.3.まとめ

プラズマ支援 PLD 法によって TiO_2 を窒化させることで可視光応答 TiO_2 の成膜を行った。また PLD 法によって水分解光触媒 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ の成膜と、その物性評価を行った。

プラズマ支援 PLD 法によって成膜した TiO_2 はアナターゼ型の結晶が支配的であり、その E_g は窒素プラズマ支援によって 3.0 eV から 2.1 eV まで低下した。Xe の紫外光をフィルターで遮断した光源下でメチレンブルーの分解反応を検証したところ、プラズマ支援で作製した試料の分解効率が高いことを示した。このことから、プラズマ支援によって可視光応答型 TiO_2 が生成可能であることを明らかにした。

SrTiO_3 に La を置換した水分解光触媒材料 ($\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$) を PLD 法によって石英基板上に成膜した。 E_g は La 置換によって、3.2 eV から 2.9 eV に低下した。水分解効率については $x = 0.7$ の試料で $16 \mu\text{l/cm}^2\text{h}$ が得られ、水素ガス検知管による水素発生を確認した。

第 4 章の参考文献

- [4.1] 若松 隆, 鈴木 薫, 升谷 滋行, 片山 一郎, 内田 博文, 西山 實, 廣瀬 英晴, 紙本 篤, 平成 28 年電気学会基礎・材料・部門大会資料, p. 356 (2006).
- [4.2] 安藤 徹, 薄井 洋和, 胡桃 聡, 鈴木 薫, 升谷 滋行, 片山 一郎, 内田 博文, 廣瀬 英晴, 紙本 篤, 2007 年放電学会年次大会予稿集, p. 94 (2007).
- [4.3] 安藤 徹, 胡桃 聡, 鈴木 薫, 平成 20 年電気学会全国大会予稿集, p. 123 (2008).
- [4.4] 胡桃 聡, 安藤 徹, 鈴木 薫, 升谷 滋行, 関 啓介, 中田 智子, 廣瀬 英晴, 紙本 篤, 平成 22 年電気学会基礎・材料・共通部門大会予稿集, XI-1, p. 273 (2010).

- [4.5] K. H. Yoon, J. S. Noh, C. H. Kwon, and M. Muhammed: *Mater. Chem. Phys.*, **95**, 79 (2006).
- [4.6] J. Tauc, *Mat. Res. Bull.*, **3**, 37 (1968).
- [4.7] W. S. Kuo and P. H. Ho, *Chemosphere*, **45**, 77 (2001).
- [4.8] T. Kurihara, S. Kurumi, K. Seki, T. Nakada, A. Kamimoto, H. Hirose, S. Masutani and K. Suzuki, *Abstracts of 7th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications*, P62 (2010).
- [4.9] S. Kurumi, M. Saito, T. Kurihara and K. Suzuki, *Applied Mechanics and Materials*, **481**, 125 (2014).
- [4.10] M. Cardona, *Rhys. Rev.*, **140**, A651 (1965).
- [4.11] 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会 編: 水素・燃料電池ハンドブック, p. 723, オーム社 (2006).
- [4.12] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6750 (2002).

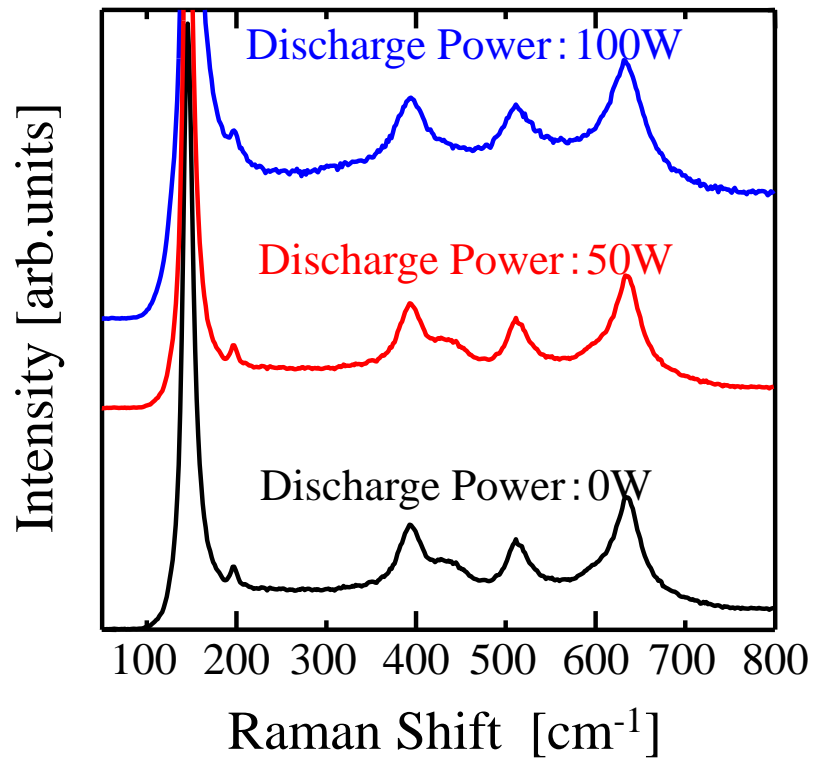


図 4.1 プラズマ支援 PLD 法により成膜した TiO₂ 薄膜の
顕微ラマン分光測定結果

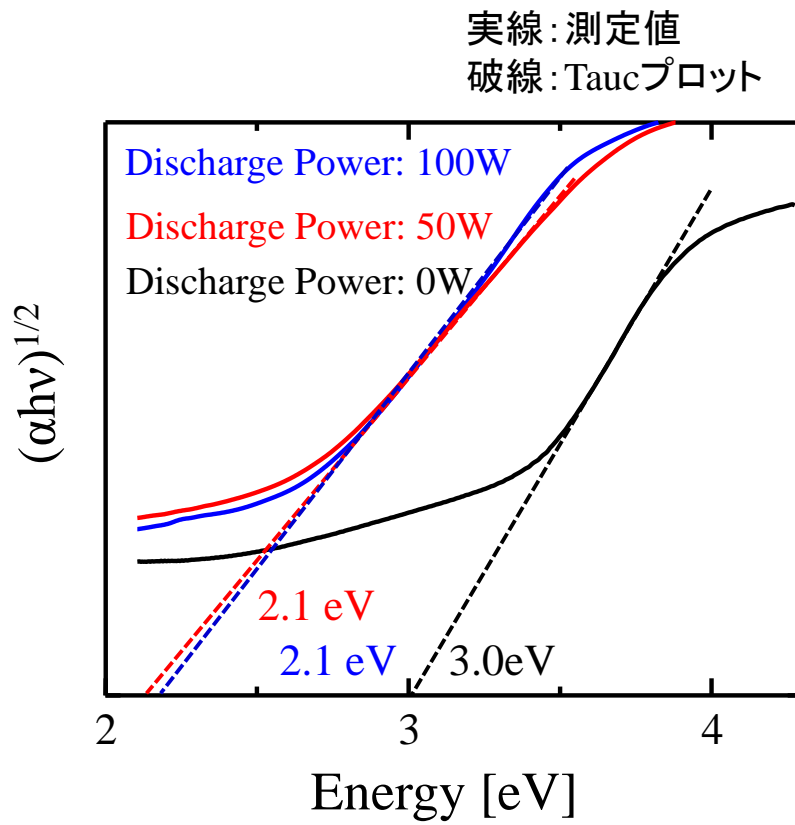


図 4.2 プラズマ支援 PLD 法により成膜した TiO_2 薄膜のバンドギャップ

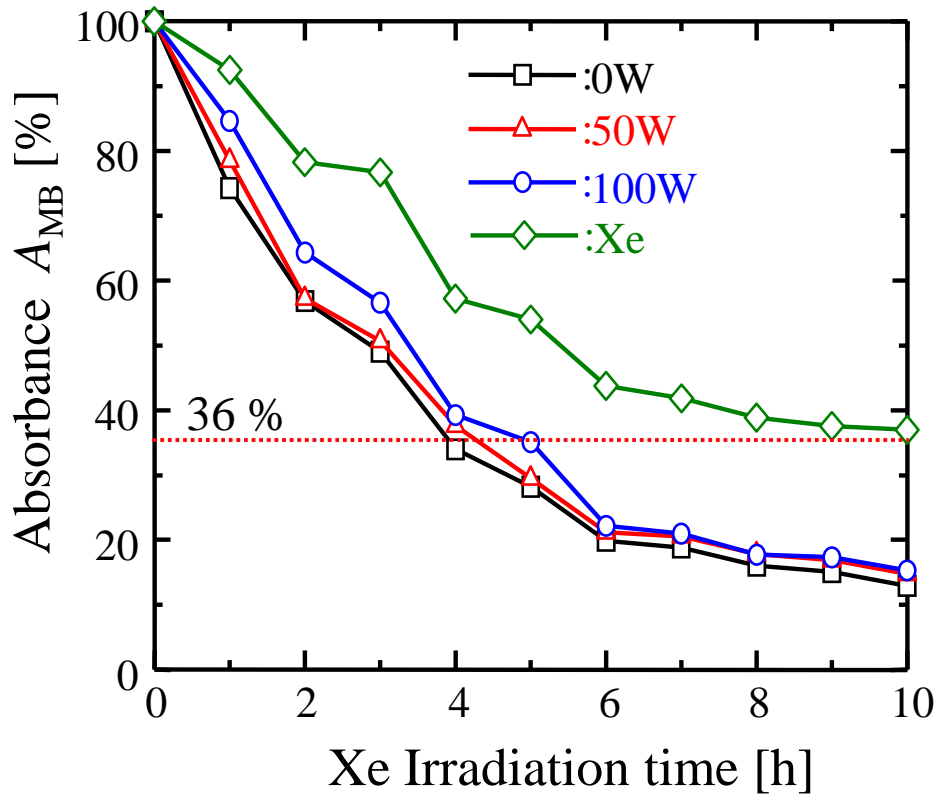


図 4.3 Xe 照射による TiO_2 薄膜のメチレンブルー分解特性

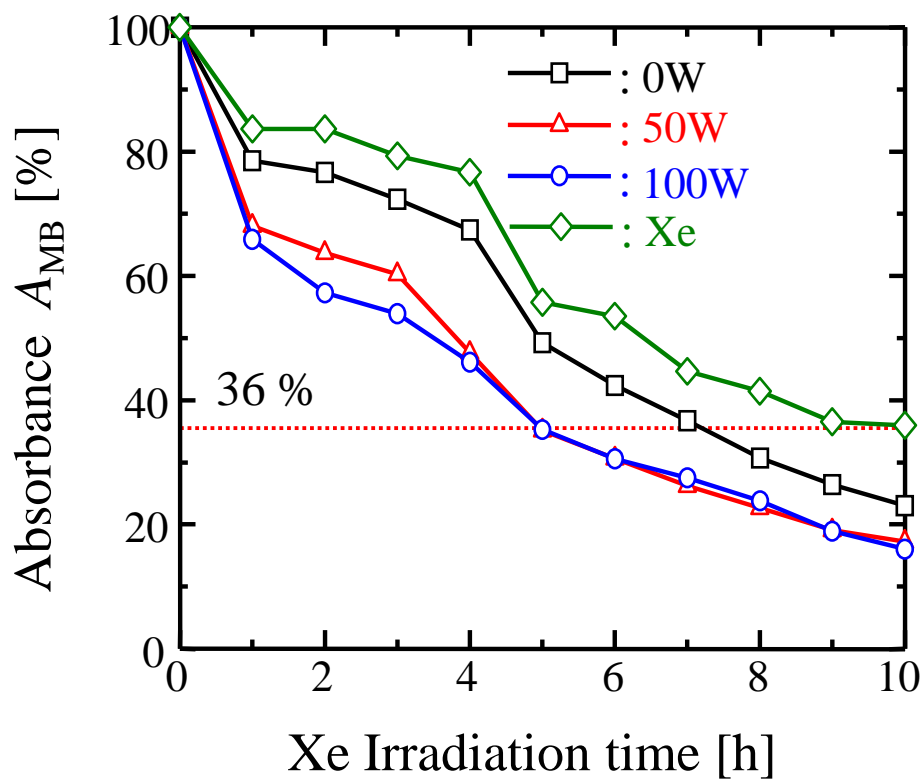


図 4.4 紫外光カット Xe 照射による TiO_2 薄膜のメチレンブルー分解特性

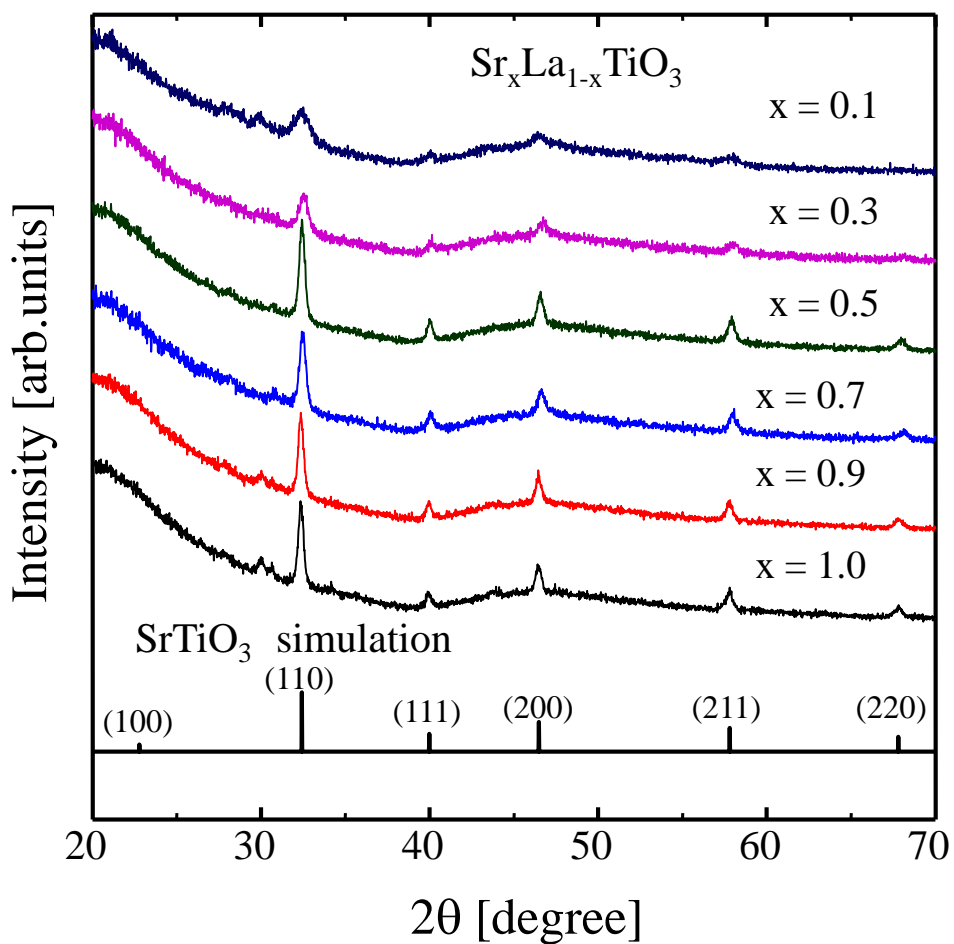


図 4.5 PLD 法で作製した $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD 測定結果

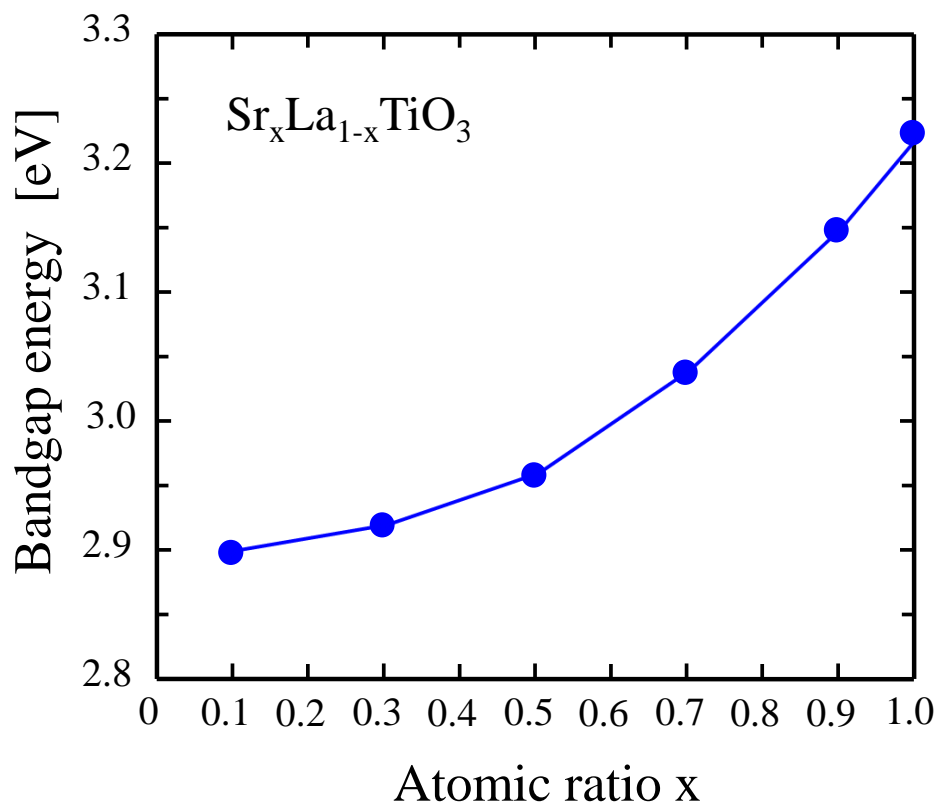


図 4.6 PLD 法で作製した $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜の
バンドギャップおよび Sr 量 x 依存性

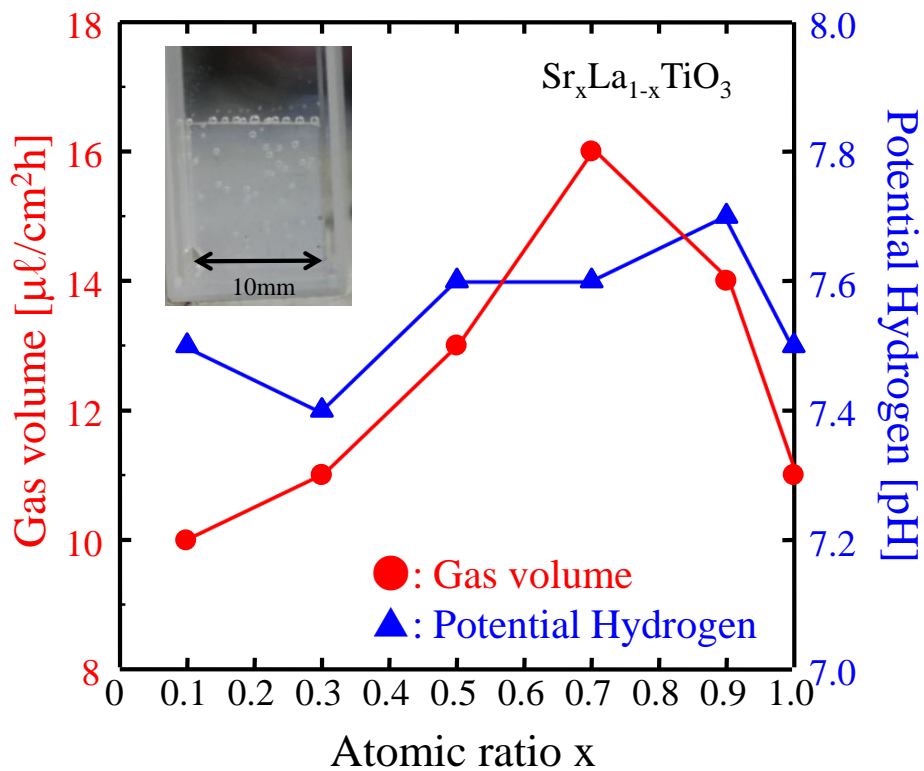


図 4.7 PLD 法で作製した $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜の水分解光触媒反応

第5章 ダイヤモンド状炭素薄膜作製

5.1. PLD 法によるダイヤモンド状炭素 (DLC) の成膜

5.1.1. 赤外光レーザーおよび紫外光レーザーによる DLC 薄膜の成膜

(1) YAG レーザによって成膜した DLC 薄膜

YAG レーザを光源として PLD 法により DLC を成膜した^[5.1, 5.2]。実験条件はセラミックヒータ加熱によって基板温度を 100, 200, 300, 400 °C とした。

図 5.1 に成膜した試料の顕微ラマン分光測定結果を示す。得られたスペクトルは、DLC 特有のブロードなピークを示した。このスペクトルを 4 成分分離法^[5.3, 5.4]により、1560 cm⁻¹ 付近に sp² 結合のグラファイトに起因する G ピーク、1360 cm⁻¹ 付近に sp³ 結合を所有する崩れた (Disordered) グラファイト起因の D ピーク、1150 cm⁻¹ の C-C 一重結合に由来するピーク、1500 cm⁻¹ 付近の C=C 二重結合に起因するピークに分離する。すべての試料から G ピークと D ピークが確認され、これらのピーク強度が基板温度によって異なることがわかる。

図 5.2 に D ピークの強度 $I_{(D)}$ と G ピークの強度 $I_{(G)}$ の強度比 $(I_{(D)}/I_{(G)})$ と E_g について、成膜時の基板温度依存性を示す。なお、 E_g は Tauc プロットから求めている。D ピークと G ピークの強度比は基板温度上昇に対して約 1.4 から 0.7 まで減少した。これは、薄膜が導体のグラファイト化が進んでいる事を意味している。薄膜の E_g はグラファイト化に依存するように 1.0 から 0.6 eV に低下し、これらは Si の E_g (1.2 eV) 以下であった。

(2) ArF レーザによって成膜した DLC 薄膜

ArF レーザを光源として DLC を成膜した。実験条件は基板温度を 100, 200, 300 °C とした。成膜した DLC 薄膜^[5.5]の顕微ラマン分光測定結果と E_g の導出結果を図 5.3 に示す。D ピークと G ピークの強度比 $I_{(D)}/I_{(G)}$ は基板温度に依存なく約 0.5 程度であり、前述の YAG レーザによって成膜した試料よりグラファイト化している。作製した試料の E_g は基板温度増加に対して 0.7 から 0.3 eV と減少し、これらの試料も Si の E_g より低く、ワイドギャップ半導体の DLC は得られなかった。これはサブプランテーションモデルによると、先に成膜されていた

粒子群表面に、後続の粒子が膜内部に進入する。基板加熱によってマイグレーションが発生する。その際の内部応力の解放が E_g の低下に寄与する^[5.6]と考えられる。

5.1.2. 水素プラズマ支援による DLC の成膜

水素プラズマによって Si 基板の表面酸化膜のエッチングやチャンバ内の残留酸素の除去、DLC 薄膜の水素終端の効果^[5.7]を狙い、プラズマ支援下で成膜を行った^[5.5]。水素プラズマの発生条件は、水素ガスの流量を 50 sccm, チャンバ内雰囲気 を 15 mTorr, 放電出力を 100 W とした。成膜は YAG レーザを光源とし、アブレーションルームに水素プラズマを直接照射している。

表 5.1 に DLC 薄膜の顕微ラマン分光測定結果より導出した G ピークと D ピークの強度比と E_g を示す。水素プラズマ支援のスペクトルにおいても G ピーク、D ピークを有し、 $I_{(D)}/I_{(G)}$ は共に 0.7 と同程度であった。プラズマ支援無しで成膜した試料は、 E_g が 0.8 eV に対して、プラズマ中成膜では 0.7 eV と差異はなく、還元反応による水素化の効果は認められなかった。

5.1.3. DLC 薄膜の電流-電圧特性および光電変換特性

図 5.4 に YAG レーザで作製した DLC 薄膜の (n-DLC/p-Si) 電流 I – 電圧 V 特性を示す。電極は n-DLC に Au, p-Si に Pt をそれぞれスパッタリング法で成膜した。Xe 照射有無で短絡電流 I_{sc} と開放電圧 V_{oc} が確認された (図 5.4(a))。その短絡電流 I_{sc} は基板温度の増加に対して約 7.5 μ A から 50 μ A へ増加し、 V_{oc} は 0.1 から 0.4 V の範囲でばらつきのある値を示した (図 5.4(b))。既出のアーク放電法およびプラズマ CVD で作製した DLC 光電変換素子^[5.8, 5.9]の特性と比較すると、文献では、 V_{oc} は数百 mV と同程度であったが、 I_{sc} が数 mA 得られており、これらは本実験で作製した試料より光電変換効率に優れていた。

5.1.4. プラズマ支援 PLD 法による DLC の成膜まとめ

PLD 法で作製した DLC 薄膜の E_g は Si の 1.2 eV 以下となり、光電変換の能力は既存の素子以下であった。この原因として、レーザターゲットがグラファイトであったため、グラファイトの sp^2 結合からダイヤモンドの sp^3 結合に転移するためのエネルギー欠如があげられる。水素プラズマ支援によって基板の表面酸化膜のエッチングや残留酸素を除去し、成膜環境を整えたが、得られた薄膜は E_g 向上などの有益な効果は認められなかった。

5.2. イオン化蒸着法による DLC の成膜

図 5.5 にイオン化蒸着法で作製した薄膜の E_g 測定結果を示す^[5.10]。バイアス電圧の増加に対して E_g 値は減少した。バイアス電圧によって炭素イオンが加速して運動エネルギーを得ることで、ワイドギャップ半導体を得られることを予想していたが、それに反した結果になった。 E_g の最大値はバイアス電圧が低い 0.5 kV 時に 1.45 eV であった。DLC では、過剰なエネルギー粒子が基板に堆積すると、 sp^3 結合の破壊やマイグレーション時の応力解放などによってグラファイト化が進み、それに起因して E_g が低下すると考えられる。

5.3. DLC 薄膜への Ga イオン注入によるデバイス化

5.3.1. DLC 薄膜への Ga イオン注入^[5.11]

図 5.6 に集束イオンビーム (FIB) による DLC 薄膜への Ga イオン注入および電極加工図を示す。まず、イオン化蒸着法によって DLC を石英基板上 (20 mm × 20 mm) に成膜した。次に、成膜された DLC 上に電極材料 (Al: 真空蒸着法, Pt: マグネトロンスパッタ法) を DLC に堆積させ、フォトリソグラフィによって電極をパターニングした。最後に、FIB によって Ga イオンを電極間に注入した。電極構成および Ga イオンビーム照射条件等を検討するために、以下の実験を行った。

(1) 電極の作製

Al 電極サンプル, Pt 電極サンプルの 2 種類を作製した。電極間距離を 450 μm とし、Ga イオンビームを注入幅 50 μm , 注入距離 450 μm の領域に照射した。

(2) ドーズ量依存性

Pt 電極について、電極間距離を 100 μm とし、Ga イオンビームを Pt 電極間距離 100 μm 、幅 20 μm の領域に照射した。照射時間およびビームスキャン時間を制御することによってドーズ量を $10^{12} \sim 10^{17} \text{ Ga}^+/\text{cm}^2$ とした。

5.3.2. Ga イオン注入ダイヤモンド状炭素薄膜

Ga イオン注入後の DLC 薄膜の結晶性の評価を行った。図 5.7 に i-DLC と Ga イオンを注入された DLC (DLC: Ga⁺) の顕微ラマン分光測定結果を示す。イオン注入前後で D ピークと G ピークの強度比 $I_{(D)}/I_{(G)}$ について、i-DLC の $I_{(D)}/I_{(G)}$ は約 0.7 に対して、DLC: Ga⁺ は約 0.9 と値が大きい。これは DLC 薄膜中の結合力の弱い sp^2 結合からなるグラファイトがイオン注入による運動エネルギーによって破壊され、 sp^3 結合を有する D ピークが相対的に増加したと考えられる。

5.3.3. Ga イオン注入 DLC 薄膜と電極の接触

図 5.8 に DLC: Ga⁺ に Pt および Al 電極をそれぞれ接続させた場合における $I-V$ 特性の測定結果を示す。5.48 eV の仕事関数を有する Pt 電極では線形性を示し、オーミック接触であることがわかる。これに対し、4.30 eV の Al 電極を使用した場合には非線形特性を示したことから、ショットキー接触であった。

5.3.4. Ga イオン注入 DLC 薄膜のドーズ量依存性

電気抵抗率は 2 探針法によって $I-V$ 特性から抵抗値を求め、イオン注入範囲とイオン注入深さ (DLC: Ga⁺ の場合) ないしは膜厚 (i-DLC の場合) から算出した。イオン注入の深さはモンテカルロシミュレーションより見積もっている [5.12]。図 5.9 にイオン注入前後の SIM (Scanning Ion Microscopy) 像を示す。イオン注入後の画像では Pt-Pt 電極間がナノ細線で架橋されており、この領域の画像コントラストが高い。SIM 像は Ga イオンビーム照射によって試料表面を走査し、発生した二次電子を検出して画像を取り込む。そのため、導電性の

高い領域では、二次電子放出量が多く、画像コントラストが上がる。したがって Pt 間に架橋された領域はイオン注入によって電気抵抗率の低下を意味している。

図 5.10 に電気抵抗率とイオン注入量特性を示す。イオン注入前の DLC の電気抵抗率は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ だが、ドーズ量を増やすことで減少する傾向にある。特に $10^{16} \cdot 10^{17} \text{Ga}^+/\text{cm}^2$ においては、電気抵抗率が $2 \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下した。これはアクセプタとなる Ga の注入量が増加することで単純にキャリアの発生数が増加したことを示唆している。

5.4. DLC 薄膜を用いたダイオード作製

5.4.1. pin ダイオードの電流-電圧特性^[5.13]

DLC: Ga^+ による p 型層, *i*-DLC 薄膜による *i*型層, n-Si 基板による n 型層からなる pin 接合ダイオードの製作を行った。構造および電極構成については図 5.11 および表 5.2, 5.3 の通りである。試料の *I* – *V*特性は図 5.12 となり、ダイオードの特性を示したことから pin 接合ダイオードができた。また、順バイアス時の立ち上がり電圧 V_T は 3.0 V であり、逆バイアス側での降伏電圧 V_B は 6.0 V が観測された。

5.4.2. ショットキーダイオードの電流-電圧特性と考察

DLC: Ga^+ と接触させる電極を Pt (オーミック接触) と Al (ショットキー接触) にすることで、DLC ショットキーダイオードの製作を行った^[5.13]。DLC ショットキーダイオードの構成を図 5.13 に示す。Ga イオン注入条件と電極サイズは表 5.4 と表 5.5 にそれぞれまとめた。試料の *I* – *V*特性は図 5.14 となり、整流作用が確認されたことからショットキー接触ダイオードが形成された。また、順バイアス時の立ち上がり電圧 V_T は 7.0 V であり、逆バイアス側での降伏電圧 V_B は 17.0 V が観測された。このダイオードをバリスタとして着目した場合、そのバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}$ は 14.2 V と現行のチップバリスタと同等程度であった。

次に S. K. Cheung らによって考案^[5.14]された、整流方程式とリチャードソン=ダッシュマンの式を用いて、作製したショットキーダイオードの評価を行った。整流方程式^[5.15]は次式で与えられる。

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{eV_D}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (5.1)$$

ただし、 I_S はショットキーダイオードの飽和電流、 e は素電荷、 V_D はショットキーダイオードに印加された電圧、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 n は理想係数である。

ここで、常温下において $V_D > 3kT/e \cong 78 \text{ mV}$ の時は $\exp(eV_D/kT) > 20.09$ となるため、(5.1)式の -1 を無視することができる。またショットキーダイオードの直列抵抗 R_S の電圧降下を考慮すると、 $V_D = V - IR_S$ で表わされる。したがって(5.1)式は

$$I = I_S \exp\left[\frac{e(V - IR_S)}{nkT}\right] \quad (5.2)$$

となる。次にリチャードソン=ダッシュマンの式^[5.16]は次式で与えられる。

$$I_S = SA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{kT}\right) \quad (5.3)$$

ただし、 S は断面積 ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$)、 A^{**} はリチャードソン定数、 ϕ_B はショットキー障壁電位である。次に、(5.3)式を(5.2)式に代入し、電流密度 $J (= I/S)$ として整理すると

$$V = R_S J + n\phi_B + \frac{n}{\beta} \ln\left(\frac{J}{A^{**}T^2}\right) \quad (5.4)$$

となる。ただし、

$$\beta = e/kT \quad (5.5)$$

とする。さらに(5.4)式を微分し(5.6)式を導出する。

$$\frac{d(V)}{d\{\ln(J)\}} = R_s S J + \frac{n}{\beta} \quad (5.6)$$

よって、作製したショットキーダイオードの $I-V$ 特性において I を J に変換し、 $d(V)/d\{\ln(J)\}$ と J の特性を求めることで、その切片より n が導かれる。

次に、 ϕ_B の導出のために $H(J)$ を定義する。

$$H(J) = V - \frac{n}{\beta} \ln\left(\frac{J}{A^{**}T^2}\right) \quad (5.7)$$

(5.7)式から(5.4)式を変形すると、

$$H(J) = R_s S J + n\phi_B \quad (5.8)$$

となる。つまり、ショットキーダイオードの $I-V$ 特性値を(5.7)式に代入し、その特性の切片と(5.8)式を比較、計算する事で ϕ_B が導かれる。

図 5.14 の $I-V$ 特性より導出した $\beta \cdot d(V)/d\{\ln(J)\}$ と J の特性を図 5.15 に示す。近似線の切片から $n = 11$ が求まった。ダイオードにおける理想値は $n = 1$ であり、 $n > 1$ になることは、DLC 薄膜が一定の結晶構造を持たないアモルファス構造であるため単結晶のものと比較して欠損が多く含まれることや、Al 電極と DLC: Ga⁺の界面に絶縁層が存在することなどが考えられる。

図 5.16 に(5.7)式より求めた $H(J)$ と J の特性を示す。この特性の切片の値は 11.3, 理想係数 n の値は 11 であるから, 障壁電位 ϕ_B は 1.0 eV と導出された。以上の結果より, 本成膜手法で得られたショットキーダイオードは, 理想型数が 11 と高いため, 整流ダイオードとして実用性は乏しい。それに対して, これをバリスタとして着目した場合, そのサイズは 1/1000 小型化でありながら現行のバリスタ電圧 V_{1mA} と同等の値が得られた。よって今後 DLC バリスタとして応用に寄与する結果を得た。

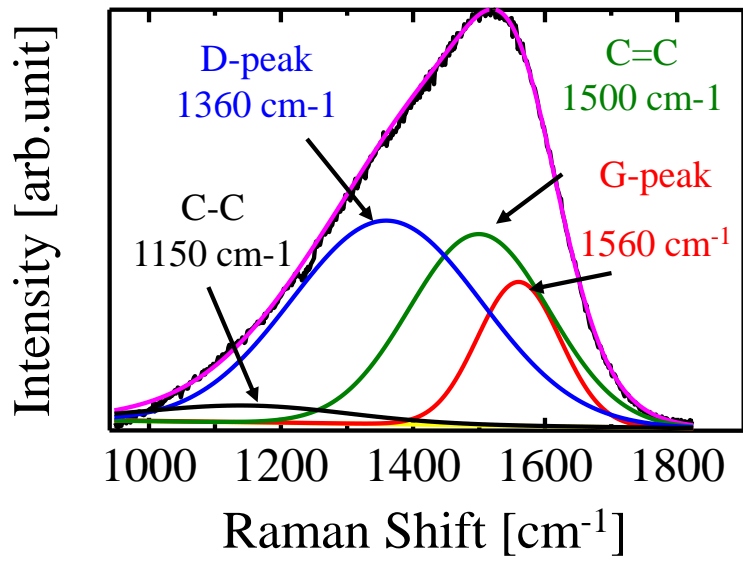
5.5.まとめ

PLD 法およびイオン化蒸着法によって DLC の成膜をした。また得られた DLC 薄膜にイオン注入しダイオードの作製を試みた。DLC の成膜については, PLD 法で作製した薄膜の E_g はすべて 1.2 eV 以下であるのに対して, イオン化蒸着法で成膜した DLC 薄膜においては, 最大で $E_g=1.4$ eV が得られた。イオン化蒸着法で成膜した DLC に FIB によって Ga イオンを注入した。イオン注入された DLC 薄膜では, 顕微ラマン分光測定結果よりピーク比 $I_{(D)}/I_{(G)}$ が増加し sp^2 結合の割合が減少した。また, イオン注入前の電気抵抗率は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ だが Ga イオンのドーズ量 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ Ga}^+/\text{cm}^2$ において電気抵抗率が $2 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。イオン注入された DLC を用いて pin ダイオードおよびショットキーダイオードを作製したところ, それぞれダイオード特性を示した。ショットキーダイオードにおいては, 理想係数 $n = 11$, 障壁電位 $\phi_B = 1.0$ eV を導出した。

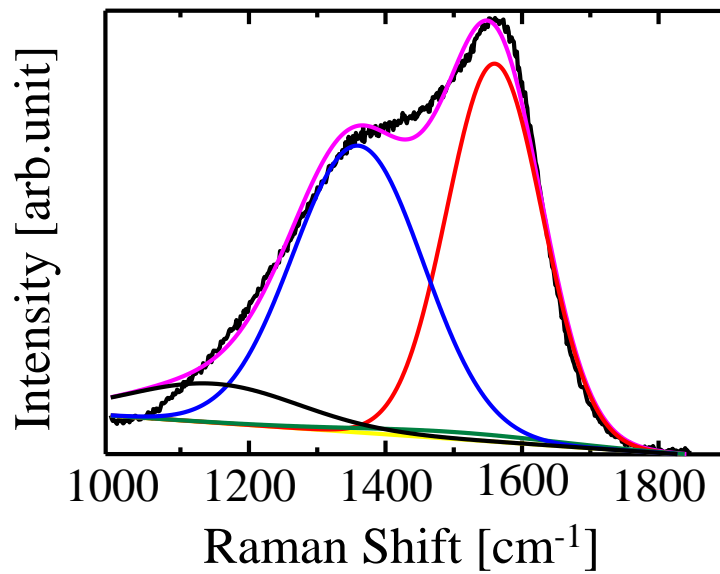
第 5 章の参考文献

- [5.1] S. Kurumi, S. Yonekawa and K. Suzuki, Abstracts of the 12th Asia Pacific Physics Conference, A3-PTh-10, p. 1050 (2013).
- [5.2] S. Yonekawa, S. Kurumi and K. Suzuki, Abstracts of 11th International Conference on Laser Ablation, PTU-209, p 143 (2011).
- [5.3] 吉川 正信, 材料科学, **28**, 13 (1991).
- [5.4] M. Iwaki, J. IEE, Japan, **118**, 690 (1998).

- [5.5] 田中慶彦, 鈴木 薫, 光・量子デバイス研究会資料, OQD-04-9, p. 47 (2004).
- [5.6] T. Yoshitake, T. Nishiyama, H. Aoki, K. Suizu, K. Takahashi and K. Nagayama, T. IEE Japan, **119-A**, 1147 (1999).
- [5.7] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani and H. Kuroda, J. Appl. Phys., **64**, 1 (1988).
- [5.8] Z. Q. Ma and B. X. Liu, Sol. Energ. Mat. Sol. C., **69**, 339 (2001).
- [5.9] M. Umeno and S. Adhikary, Diam. Relat. Mater., **14**, 1973 (2005).
- [5.10] 金子 貴慶, 胡桃 聡, 鈴木 薫, 平成 22 年電気学会基礎・材料・共通部門大会予稿集, X-2, p. 269 (2010).
- [5.11] T. Kaneko, S. Kurumi and K. Suzuki, J. Nanoelectron. Optoelectron., **7**, 275 (2012).
- [5.12] T. Ishitani and H. Tsuboi, Scanning, **19**, 489 (1997).
- [5.13] Y. Takahara, T. Kaneko, S. Kurumi and K. Suzuki, International Abstract of Conference on Diamond and Carbon Materials 2013, P2.049 (2013).
- [5.14] S. K. Cheung and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., **49**, 85 (1986).
- [5.15] W. Schockley, Bell Syst. Tech. J., **28**, 435 (1949).
- [5.16] S. Dushman, Rev. Mod. Phys., **2**, 381 (1930).



(a) 基板温度 100°C



(b) 基板温度 400°C

図 5.1 PLD 法で作製した DLC 薄膜の顕微ラマン分光測定結果と
基板温度の依存性 (YAG 1064 nm)

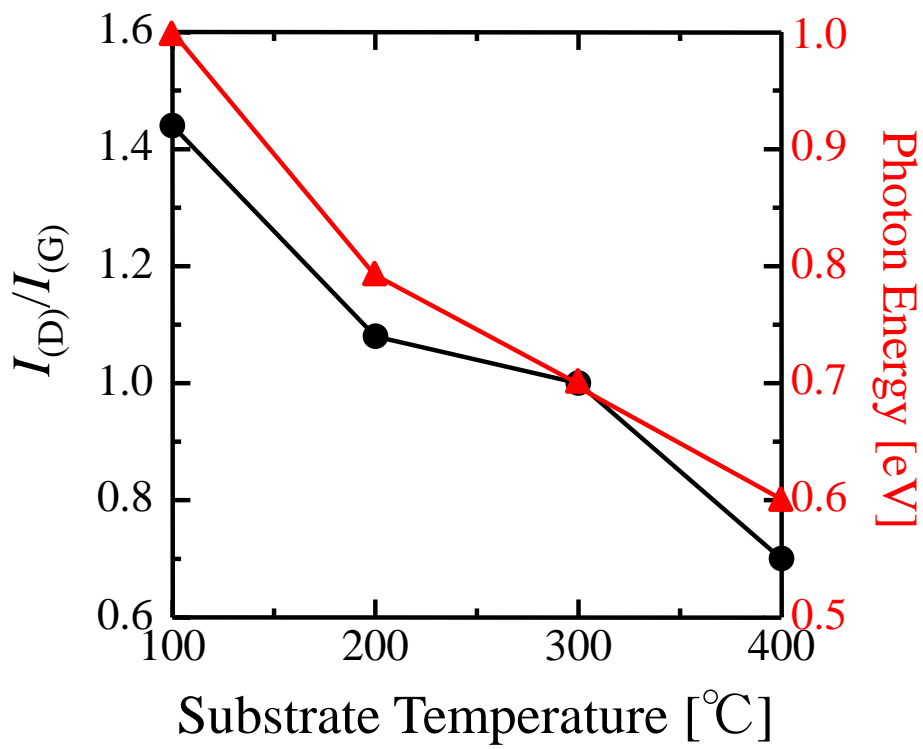


図 5.2 D ピークと G ピークの強度比とバンドギャップの
基板温度依存性 (YAG 1064 nm)

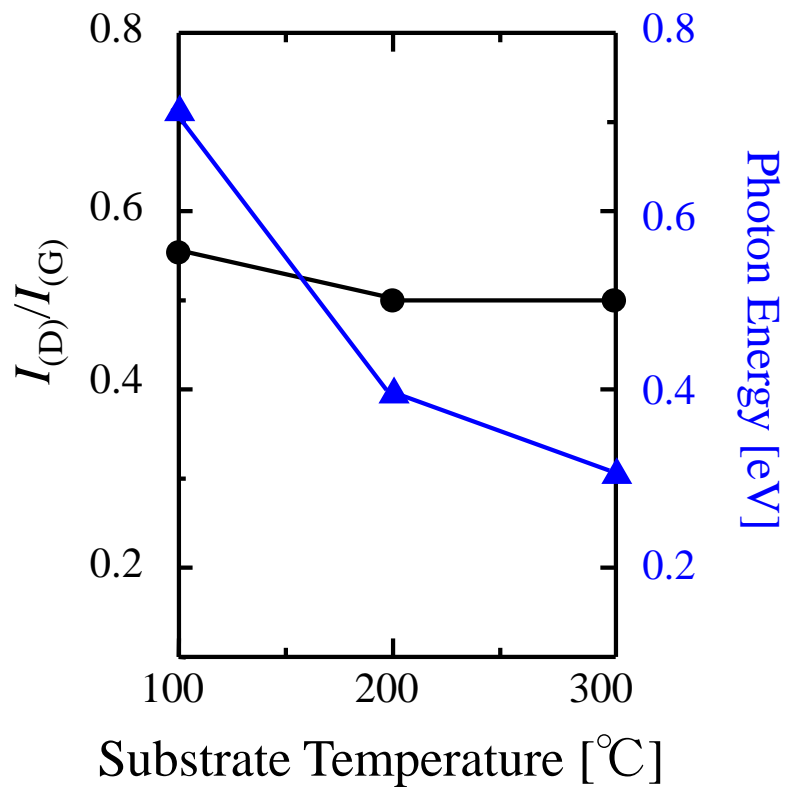
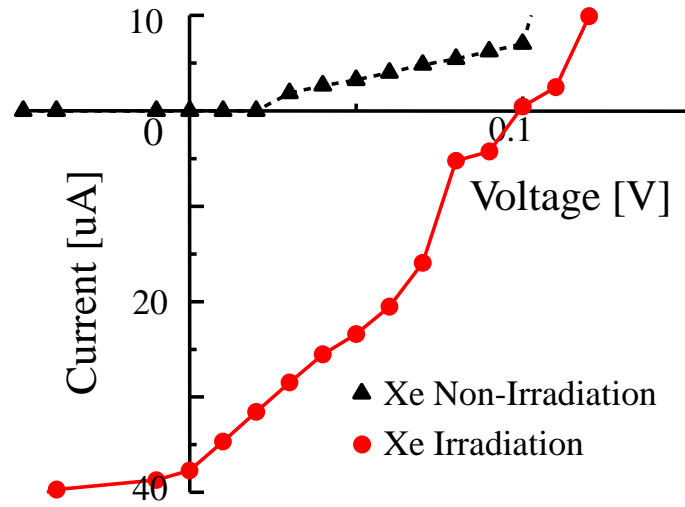


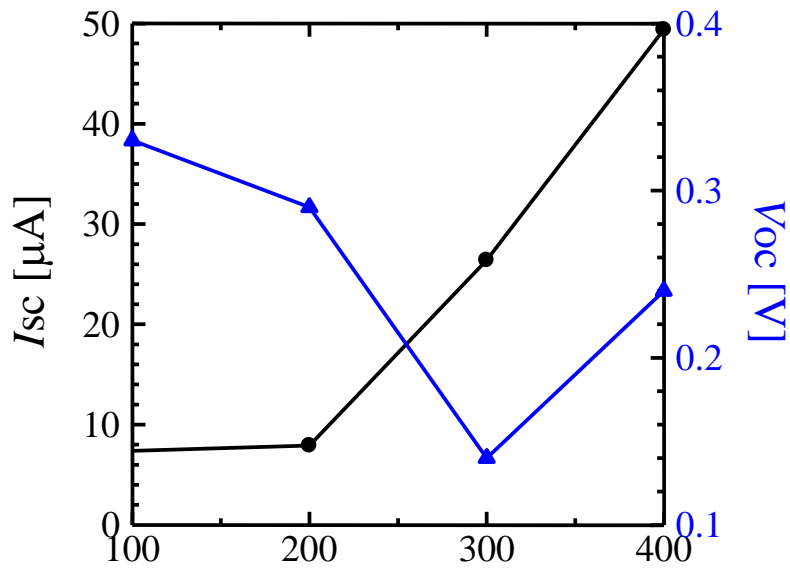
図 5.3 D ピークと G ピークの強度比とバンドギャップの
基板温度依存性 (ArF193 nm)

表 5.1 水素プラズマ支援による D ピークと G ピークの強度比と
バンドギャップの変化 (YAG1064 nm)

	$I_{(D)}/I_{(G)}$	E_g [eV]
PLD	0.7	0.8
Plasma Assisted PLD	0.7	0.7



(a) 基板温度 400°Cの光電変換特性



(b) 基板温度依存性

図 5.4 n-DLC/p-Si の光電変換特性と基板温度依存性

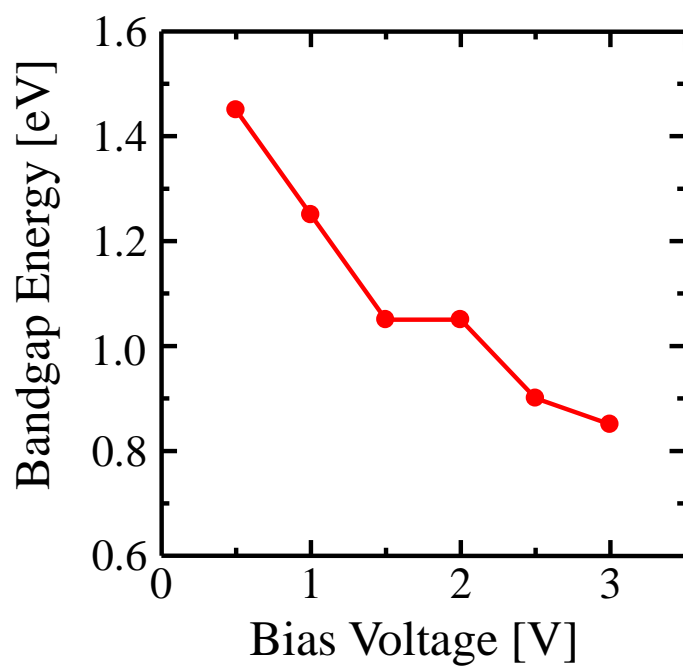


図 5.5 イオン化蒸着法によって成膜した DLC の
バイアス電圧に対するバンドギャップ依存性

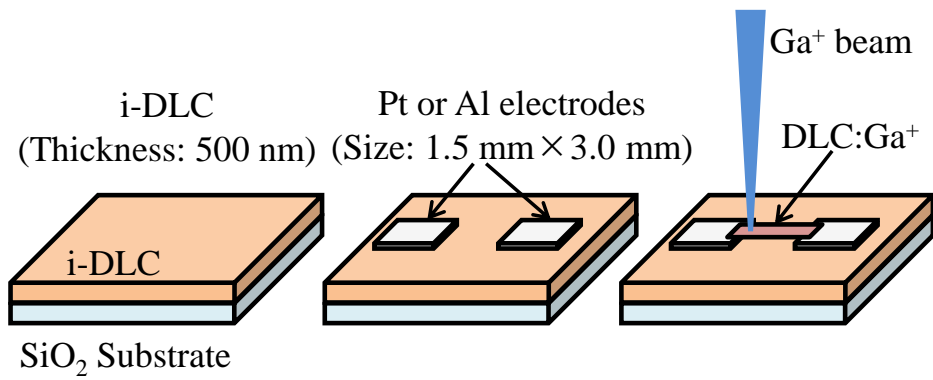


図 5.6 FIB による DLC 薄膜へのイオン注入加工図

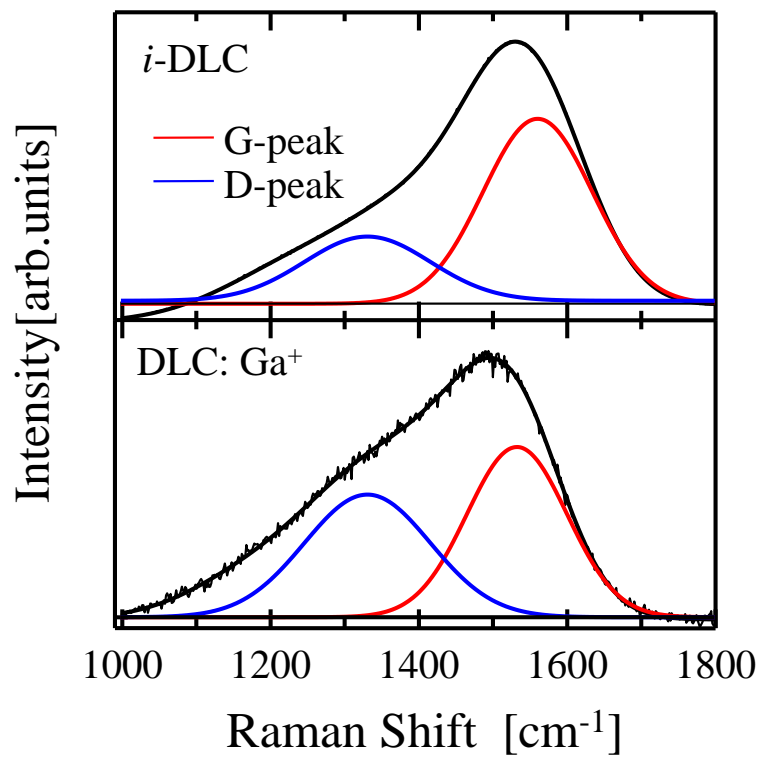


図 5.7 イオン注入された DLC 薄膜の顕微ラマン分光測定結果

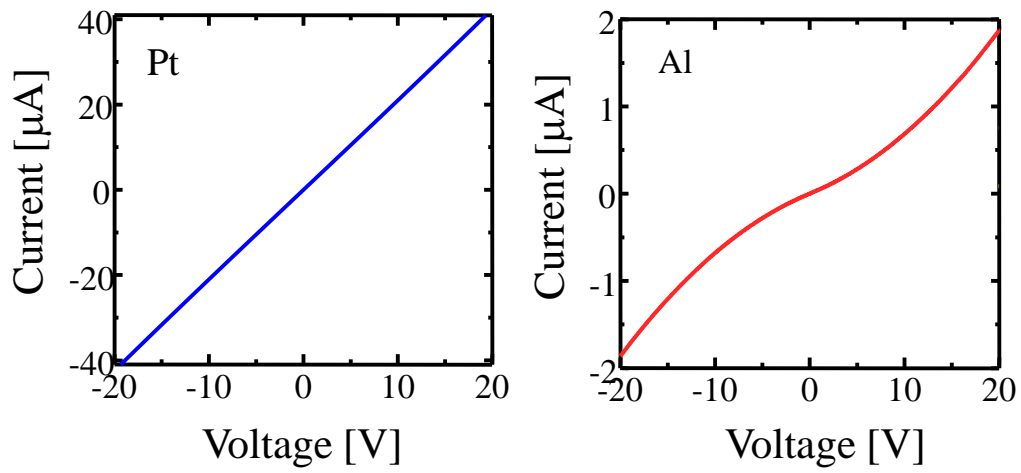
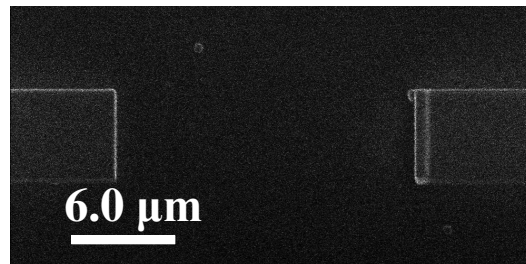
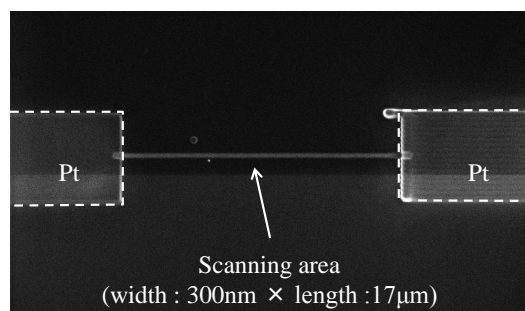


図 5.8 各電極における DLC 薄膜の電流-電圧特性



(a) イオン注入前



(b) イオン注入後

図 5.9 FIB によって微小領域にイオン注入された DLC 薄膜の SIM 像

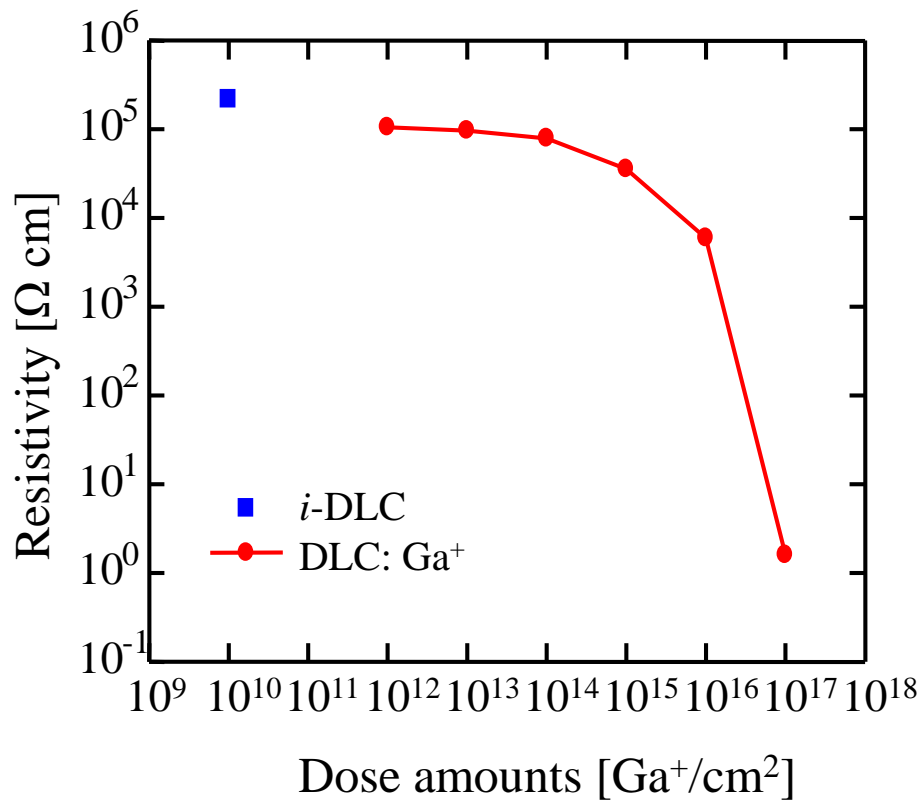
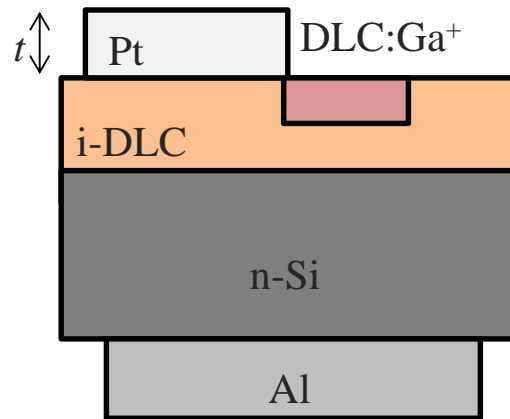
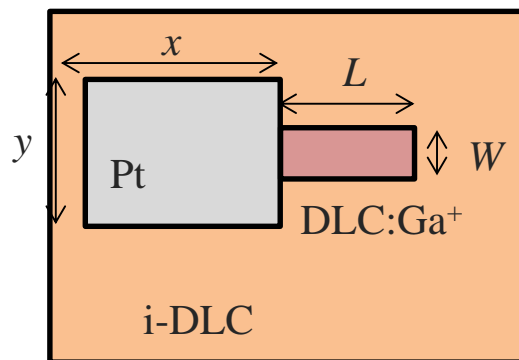


図 5.10 DLC 薄膜へ注入した Ga イオンのドーズ量と電気抵抗率の依存性



(a) 断面図



(b) 上面図

図 5.11 DLC pin ダイオードの構造

表 5.2 DLC pin ダイオード Ga イオン注入条件

ビーム電流	5.2 nA
注入幅 : W	50 μm
Dose量	$1.0 \times 10^{17} \text{ Ga}^+/\text{cm}^2$
注入長 : L	450 μm

表 5.3 DLC pin ダイオードの電極サイズ

	Al電極	Pt電極
縦幅 y	190 mm	200 μm
横幅 x	190 mm	700 μm
膜厚 t	200 nm	100 nm

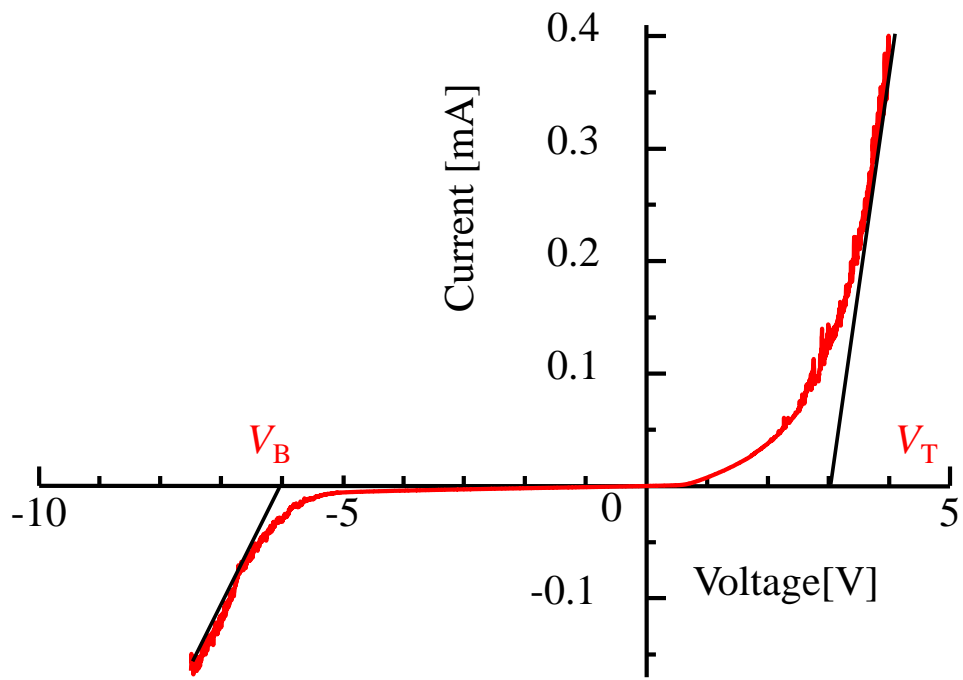
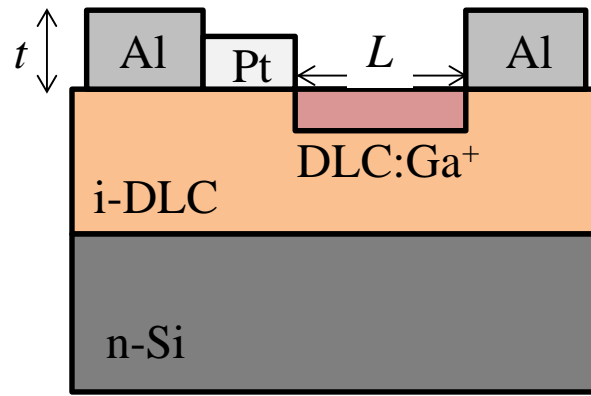
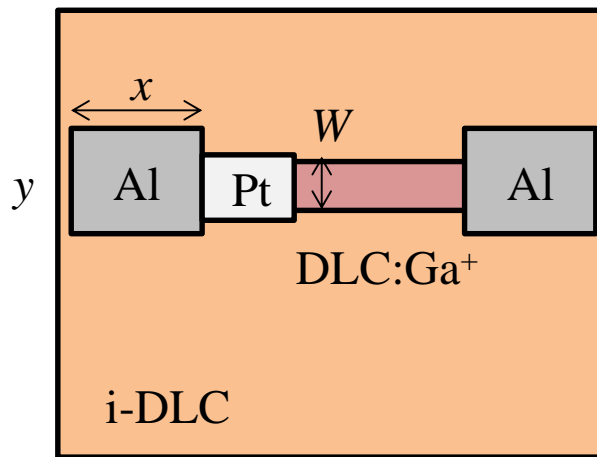


図 5.12 DLC pin ダイオードの電流-電圧特性



(a) 断面図



(b) 上面図

図 5.13 DLC ショットキーダイオードの構造

表 5.4 DLC ショットキーダイオード Ga イオン注入条件

ビーム電流	5.2 nA
注入幅 : W	50 μm
Dose 量	$1.0 \times 10^{17} \text{Ga}^+/\text{cm}^2$
注入長 : L	450 μm

表 5.5 DLC ショットキーダイオードの電極サイズ

	Al電極	Pt電極
縦幅 y	200 μm	75 μm
横幅 x	700 μm	60 μm
膜厚 t	200 nm	100 nm

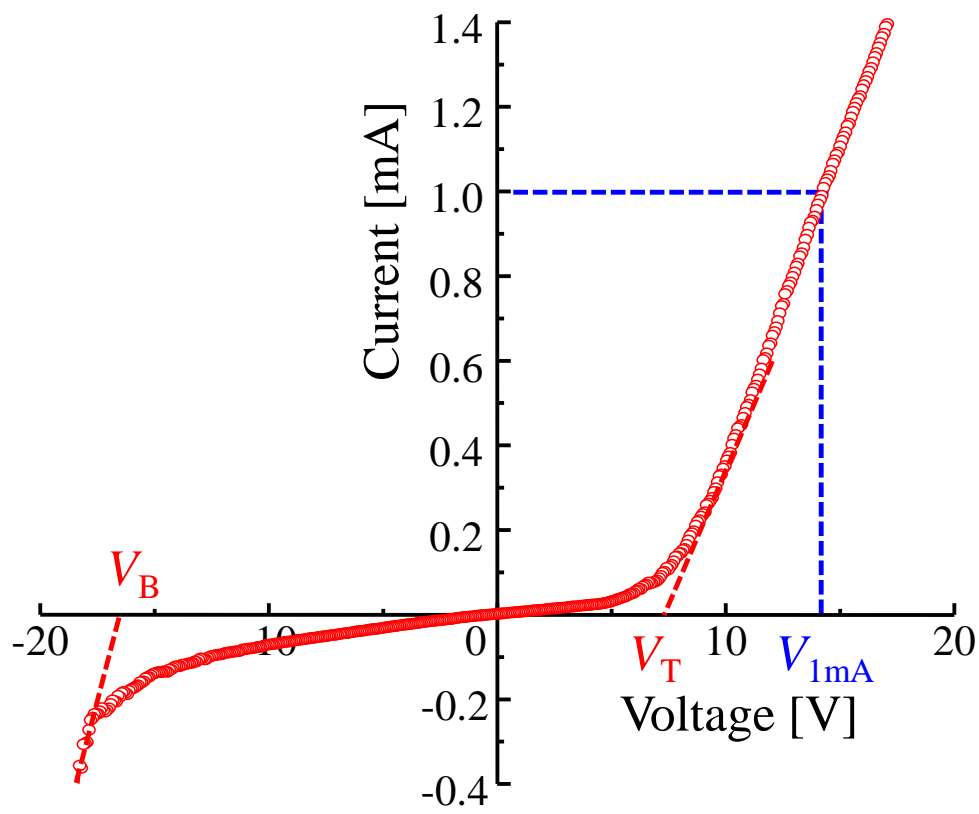


図 5.14 DLC ショットキーダイオードの電流-電圧特性

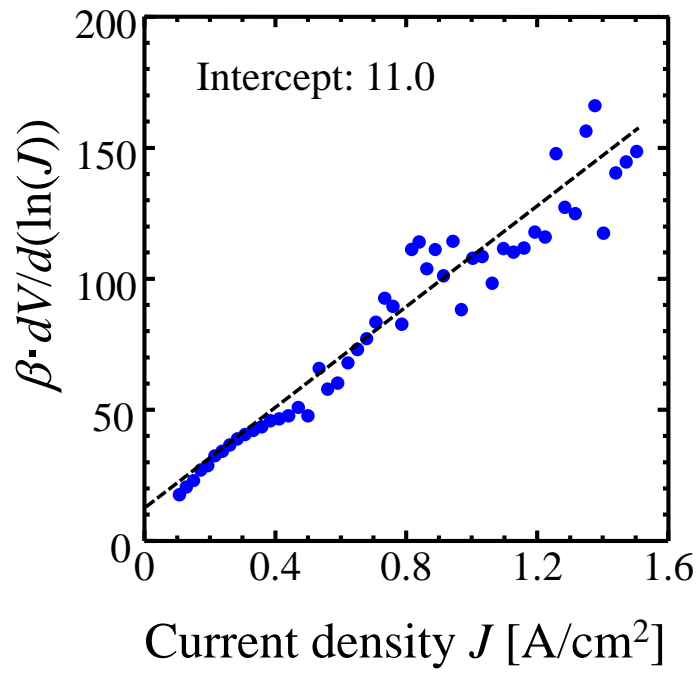


図 5.15 DLC ショットキーダイオードの理想係数の導出

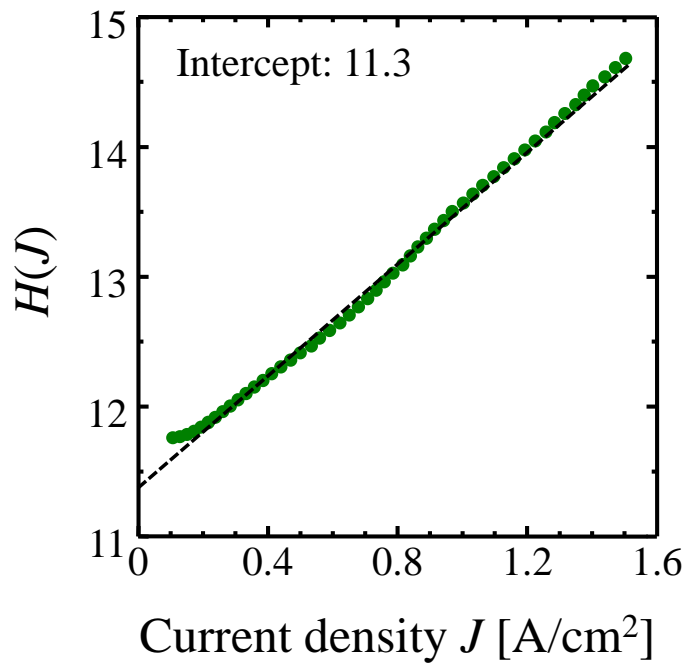


図 5.16 DLC ショットキーダイオードの障壁電位の導出

第6章 結言

以下に、本論文に得られた事項を章ごとにまとめる。さらに、全章を通して総括する。

第2章では、レーザアブレーションプルームの発生から放出までの一連の振舞について、アブレーションプルームの光学写真およびランベルト・ベールの法則より考察した。また、赤外光レーザは熱的に、紫外光レーザは光学的にアブレーションプルームを放出していることを明らかにした。アブレーションプルームの拡散をブラスト波モデルと抗力モデルから検討した。

第3章では、PLD法によるワイドギャップ半導体の発光材料(LaO)CuSおよびZnOの成膜と物性評価をした。非焼成ターゲットを用いたPLD法による(LaO)CuSの成膜では、赤外光レーザの熱的プロセスのほうが有効であることがわかった。SおよびCuを過剰にしたターゲットを用いて成膜した場合、薄膜の450 nm付近、550 nm付近、750 nm付近の発光波長に影響を与えた。この結果は可視光領域の発光波長を制御可能であることを示唆しており、現行の発光素子には無い新規性のある発光特性が得られることがわかった。ZnOでは、そのp型化が非常に難しいとされているが、赤外光支援によって試料は400°C時にp型を示し、ZnOのp型化には赤外光支援が有効であることを実験的に明らかにした。

第4章では、プラズマ支援PLD法によって光触媒材料のTiO₂の窒化および水分解光触媒の成膜のその物性評価を行った。TiO₂の薄膜は窒素プラズマ支援による窒化処理によって E_g が3.0 eVから2.1 eVまで低下し、可視光領域においても光触媒反応を示した。Sr_xLa_{1-x}TiO₃水分解光触媒材料を成膜し、 E_g は組成比によって2.9 eVから3.2 eVと変わった。水分解特性ではXe光照射によって水素の発生と水の塩基性が確認され、水分解光触媒効果が得られることを実験的に明らかにした。一般的に水分解光触媒の研究で用いられる試料は粉末である。それに対して本手法では基板上に成膜させた試料であることから、水分解後の試料回収が容易であるため、応用上の利便性向上が期待される結果が得られた。

第 5 章では、PLD 法およびイオン化蒸着法によって DLC の成膜を行った。また、Ga イオン注入による DLC デバイス化を検討した。DLC 薄膜の E_g はイオン化蒸着法で最大 1.4 eV を得た。FIB で Ga イオンを注入することによって DLC の電気抵抗率を $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ から $2 \Omega \cdot \text{cm}$ まで低減できることを実験的に明らかにした。DLC の電子デバイスとして、Al と Pt 電極を用いたショットキークーダイオードを作製した。その電流-電圧特性の理想係数 n は高く、整流ダイオードとして実用性は乏しいものであった。しかし、バリスタとしては、現行の積層チップバリスタより約 1/1000 に小型化でき、かつバリスタ電圧が 14.2 V と同等以上の電圧が得られた。よって今後、DLC バリスタの応用に寄与する結果を得た。

以上を統括すると、本研究では、ワイドギャップ半導体を光およびプラズマで支援した PLD 法によって成膜を行った。ワイドギャップ半導体の種類によって、良質な薄膜が得られるレーザ光源や光およびプラズマ支援の方法は異なるが、材料に適合させた成膜条件下では、ワイドギャップ半導体をデバイスとして応用できるレベルの薄膜を生成できることを実験的に明らかにした。ワイドギャップ半導体は、その強い結合力を有するがゆえ、デバイス化が困難とされている。その中で、本研究で得られた一連の研究成果は、今まで Si 系半導体では実現できなかった、省エネルギーな光デバイスや電子デバイスを創製するために必要となるワイドギャップ半導体の成膜技術の開発に資する多くの有益な知見を得ることが出来た。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり，終始懇切なるご指導を賜りました日本大学大学院理工学研究科電気工学専攻 鈴木薫教授に深甚なる謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり，ワイドギャップ半導体の物性や，その電子デバイス化に関する知見，論文論法など細部まで御指導いただきました電気工学専攻小野隆 教授，電子工学専攻 山本寛教授，物理学専攻 高野良紀教授に謹んで謝意を表します。

また，日頃から教育研究活動を通して公私にわたりご指導ご鞭撻を頂いている電気工学科の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり，薄膜作製法や物質の特性など有益なるご指導ご討論を頂きました物理学科 高瀬浩一教授，電気工学科 松田健一准教授，集束イオンビームに関する多大なる知見を頂きました電気工学科非常勤講師 皆藤孝先生，本研究を共に従事し惜しめない御協力を頂きました放電レーザ工学研究室卒業生の若松隆氏，並木和広氏，安藤徹氏，上原朋之氏，金子貴慶氏，栗原孝幸氏，平出利博氏，齋藤正旭氏と研究生の皆様に深く感謝の意を表する次第です。