磁場中でのグラファイトのレーザーアブレーションと窒化炭素薄膜の形成

小海文夫^{*, **}・山本和弘^{***}・石原正統^{***}・古賀義紀^{**, ***}

^{*}(財)産業創造研究所 ☎ 277-0861 千葉県柏市高田 1201

^{**}FCT 研究共同体, JFCC ☎ 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

^{***}物質工学工業技術研究所 ☎ 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

(1999 年 6 月 2 日受理)

Laser Ablation of Graphite and Thin Film Deposition of Carbon Nitride in the Presence of a Magnetic Field

Fumio KOKAI^{*, **}, Kazuhiro YAMAMOTO^{***}, Masatou ISHIHARA^{***} and Yoshinori KOGA^{**, ***}

^{*}Institute of Research and Innovation, 1201 Takada, Kashiwa, Chiba 277-0861

^{**}Joint Research Consortium of FCT, JFCC, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

^{***}National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

(Received June 2, 1999)

Time-of-flight mass spectrometric and optical emission spectroscopic studies have been carried out on ablation plumes produced by laser ablation of graphite at 266 nm in vacuum with or without a magnetic field of about 0.1 T. Some processes including ionization, cluster formation, and deexcitation were found to be enhanced by the magnetic field. We have also examined the influence of the magnetic field on the deposition of carbon nitride films using laser ablation of graphite in a nitrogen atmosphere. Corresponding to an intense CN emission, a magnetic field induced enhancement of N incorporation and the formation of sp³ C-N bonding were both observed in the films. These results suggest a possible reaction control in ablation plumes of carbon and related materials by a magnetic field.

1. はじめに

レーザーアブレーションにより種々のセラミックス酸化物、ダイヤモンド状炭素、窒化炭素等の薄膜の形成が検討されている。このような薄膜形成は真空中や反応性ガス雰囲気中で固体材料にパルスレーザー光を照射し、原子、イオン等（電子励起状態からの発光を伴いレーザーブームを形成）を発生させ、基板上に堆積させることにより行われる。良質で特性に優れた薄膜を得るために、レーザー照射条件、雰囲気ガス圧、基板温度等をパラメーターとして、基板に飛来する化学種の種類や運動エネルギー、薄膜成長プロセスの制御が行われている。さらに、近年、薄膜形成への応用を目的として、プラズ

マ化したブームへの磁場の影響が研究されている。マグネシウムのレーザーブームにおいて、0.2 T の磁場により Mg および Mg⁺ の発光強度が強くなること¹⁾、アルミニウムのレーザーブームにおいて、0.062 T の磁場により Al²⁺ の発光が強くなること²⁾が報告された。ブーム中の電子が関与した衝突イオン化や励起によって発光強度が増加すると解釈された。筆者らも、約 0.1 T の磁場下でのグラファイトのレーザーアブレーションにおいて、飛行時間型質量分析によるイオン種の解析³⁾および発光強度の測定^{4, 5)}を行った。ブーム中でのイオン化の促進に加えて、炭素クラスター（イオン）の成長を見出した。また、これらの現象はアブレーションレーザーの波長やフルエンスに著しく依存することを報告した。さらに、窒素ガス中でのグラファイトのレーザーアブレーションによる窒化炭素薄膜 (β -C₃N₄ は Liu およ

E-mail: fkokai@iri.or.jp

びCohen⁶⁾により理論的に予測され、ダイヤモンドと同等以上の硬度が期待される物質)の形成に磁場を利用することを試みた⁷⁾。

本稿では、約0.1 Tの磁場下、Nd:YAG レーザーの第四高調波(波長266 nm)による真空中でのグラファイトのレーザーアブレーション過程の質量分析法および発光分光法による解析について述べる。また、窒素ガス雰囲気中での窒化炭素薄膜の形成への磁場の効果についても紹介する。

2. 磁場中でのグラファイトのレーザーアブレーション

2.1 飛行時間型質量分析法および発光分光法

Fig. 1 (a) に示すように、真空チェンバー (4.0×10^{-5} Pa 以下に排気) に飛行時間型質量分析管 (Comstock RTOF/210) を直結し、レーザーアブレーションにより生成するイオン種を検出した⁸⁾。真空チェンバー中で回転させた熱分解グラファイトのターゲットに対して、約45°方向からNd:YAG レーザーの第四高調波(波長: 266 nm, パルス幅: 4 ns) をレンズで集光後1 Hz で照

射した。ターゲット表面でのレーザースポットサイズは0.5 mm である。レーザーパワーを変えることにより、ターゲット表面でのフルエンスを0.9 から2.8 J/cm² の範囲で変化させた。イオン種はアブレーション用レーザー照射後、数 μ s から20 μ s の遅延時間で、リペラー板に400 V のパルス電圧(1 μ s の幅)を印加し検出した。パルス電圧印加の遅延時間を変えて測定した質量スペクトルから、ターゲットから45 mm 付近に飛来する化学種の種類、飛来時間依存性について情報を得ることができる。

磁場下でのレーザーアブレーションの場合には、Fig. 1 (b) に示すように軟鉄製のU字型ホルダーを用いて、2枚のSm-Co 板状磁石(25 mm $\times$ 10 mm $\times$ 5 mm)を9 mmの間隔で、ターゲットから約1 mm 離れた位置に設置した。ブルームの最も明るい部分(ターゲットから約10 mm まで)での磁場強度はガウスメーター(Magnetic Corp. MG-70 RNH)による測定から、0.08-0.10 Tであった。

発光スペクトルの測定^{4, 5)}は、円筒型ステンレス製真空チェンバーを用いて行った。レーザー光の照射方法、

Fig. 1 Schematic of the experimental system for the measurement of ablated ion species: (a) Time-of-flight mass spectrometry and (b) Detection in the presence of a magnetic field.

磁石の配置等は Fig. 1 と同様である。ターゲット表面から 5 mm のブルームの部分を通って分光測光装置 (浜松ホトニクス PMA-11) により測定した。

2.2 アブレーションから生成するイオン種

まず、磁場が無い場合における質量分析法によるアブレーションにより生成したイオン種の検出結果について述べる。Fig. 2 にレーザーフルエンスが 0.9 から 2.8 J/cm² の場合の質量スペクトルを示す。いずれもアブレーションレーザー照射後の 10.5 μ s の遅延時間で検出したもので、C⁺のピーク強度で規格化して示してある。フルエンスが 0.9 J/cm² では C⁺の他、炭素数 5 個までのクラスターのイオンが検出されている。炭素イオン種の種類はフルエンスに強く依存し、フルエンスの増加と共に、C⁺ピークが主になることがわかる。

次に、Fig. 3 に遅延時間を変えて測定した質量スペクトルのピーク強度から求めた C⁺および C₃⁺の飛来プロファイルの例を示す。プロットで囲まれた領域は飛来す

Fig. 2 Mass spectra for ionic species observed at laser fluences of (a) 0.9, (b) 1.1, (c) 1.3 and (d) 2.8 J/cm² with an extraction delay time of 10.5 μ s.

るイオン種量を与えるが、フルエンスの増加と共に、イオン種量が多くなること、C₃⁺に比べ C⁺の相対量が増加することがわかる。レーザーアブレーションにより生成した化学種の飛行速度分布はマクスウエル-ボルツマン (MB) 分布より狭い分布を与えるシフトした MB (SMB)

Fig. 3 Arrival profiles of C⁺ and C₃⁺ at laser fluences of (a) 0.9, (b) 1.1 and (c) 1.3 J/cm². The solid lines represent fits of C⁺ to shifted MB distributions with center-of-mass velocities of (a) 4.3×10^5 , 4.4×10^5 and 4.5×10^5 cm/s and Knudsen layer temperatures of (a) 720, (b) 870 and (c) 1040 K. The broken lines represent fits of C₃⁺ to shifted MB distributions with center-of-mass velocities of (a) 3.4×10^5 , 3.3×10^5 and 3.0×10^5 cm/s and Knudsen layer temperatures of (a) 2170, (b) 3120 and (c) 2620 K.

分布（ターゲットから放出された原子，分子間の衝突過程を考慮）により記述される場合が多い⁹⁾。ここでも，イオン種の重心速度とクヌーセン層温度を仮定して，SMB 分布によりカーブフィッティングを試みた。結果を実線または点線で示してある。 C^+ および C_3^+ の両方とも，SMB 分布は良いフィッティング結果を与えている。重心速度は C^+ で， $4.3\text{--}4.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$ ， C_3^+ で， $3.0\text{--}3.4 \times 10^5 \text{ cm/s}$ であり，超音速速度で飛来している。

レーザーアブレーションにおけるイオン種の生成過程は複雑である。中性種のアブレーションレーザーや電子によるイオン化，高いフルエンスでの高温プラズマ化した表面からのイオン種の放出，クラスター解離等の寄与が重要であると考えられている。固体の気化が瞬時に爆発的に起こるため，ガス化した原子，分子等は超音速速度 (10^4 から 10^6 cm/s) に相当する並進エネルギーを獲得する。イオン種はクーロン相互作用によりさらに加速される。我々はグラファイトのアブレーションの場合，グラファイトの構造から分解によって生成しやすいのは，切断すべき結合数の最も少ない場合に相当する炭素原子（イオン）であると考えている。イオン種がレーザーフルエンスによって異なり，また，イオン種の分布は中性種の分布 (C_3 と 10% 程度の C ， C_2)⁹⁾とも異なっている。これらは，グラファイト表面から放出された炭素原子（イオン）を主とした炭素種が，ブルーム中での衝突によりイオン-中性種反応（クラスター形成），分解等の並進エネルギーや温度等に依存した反応過程を経た後，検出されたためと推定される。

2.3 磁場の影響

Fig. 4 に磁場下のアブレーションで測定された質量ス

ペクトル（遅延時間は 6.5 から 16.5 μs ）を示す。レーザーフルエンスは 1.1 J/cm^2 である。遅延時間が 9.0 から 16.5 μs の質量スペクトル中の遅く飛来するイオン種の分布は Fig. 2 の磁場が無い場合の 0.9 および 1.1 J/cm^2 の場合のイオン種の分布に類似している。ところが，6.5 から 8.0 μs のスペクトル中の早く飛来するイオン種では，低飛行時間側に幅広いピークを持つ C^+ の他（並進エネルギーのやや異なったイオンが多量に生成），少量ではあるが他のイオン種やクラスターイオン（飛行時間 45 から 60 μs のピークは炭素数 6 個から 11 個のクラスターイオンに相当）によるピークが見られる。これは，磁場の影響を強く受けた結果，イオン化やイオン-中性種反応が促進され，イオン密度が高い状態が形成されていることを示す。

Fig. 5 に磁場がある場合と無い場合の発光スペクトル（フルエンス： 4.2 J/cm^2 ）の例を示す。主なピークの波長と帰属^{4, 9)}も示してある。磁場がない場合の発光スペクトルには数多くのピークが見られる。各ピークは C ， C^+ および C_2^+ からの発光に帰属される。ただし，386.0 nm および 495.6 nm に見られる発光は，それぞれ C の 193.0 nm および 247.8 nm の発光の二次光であり，459.6 nm に見られる発光は C_2^+ の 229.8 nm の発光の二次光である。2つの発光スペクトルは，大きく異なり，磁場下で発光線の数が減少していることがわかる。459.6 nm の C_2^+ からの発光が最も強いピークとして見られ， C^+ からの発光は 426.7 nm，657.6 nm および 723.6 nm に見られるのみである。各遷移についての電子状態エネルギーを比較すると^{4, 9)}，磁場中で強い発光線は，比較的低い電子状態からの発光線であることがわかった。このような磁場

Fig. 4 Mass spectra for ionic species observed with extraction delay times of 6.5–16.5 μs for laser irradiation at a fluence of 1.1 J/cm^2 with a magnetic field.

Fig. 5 Emission spectra from the plasma plumes observed at a fluence of 4.2 J/cm² (a) with or (b) without a magnetic field.

中による発光スペクトルの変化はCおよびC⁺のイオン化の促進、励起電子状態での脱励起等のプロセスに起因すると考えられる。

磁場下において電荷を持った電子やイオンはサイクロトロン運動する。アブレーションにより生成した電子やイオン種等の磁場空間を通過する時間（例えば、Fig. 3でのC⁺飛行速度 4.4×10^5 cm/s から、25 mm を通過する時間はわずか 5.7 μs）、サイクロトロン半径および周波数の計算⁶⁾から、電子のサイクロトロン運動（質量の違いに基づく）によりコンファインメントが起こり、炭素種との衝突頻度が増加することが重要と推定される。アブレーションによりグラファイト表面から最も早く飛び出すのは電子と考えられ、Fig. 4で早く飛来するイオン種に磁場の影響が認められることも、電子の寄与を支持する。形成された炭素イオン種は、クラスター形成反応、解離反応、電子との再結合（プラズマ中にはC²⁺が存在するが、プラズマから離れたところでの質量スペクトルにはC²⁺の存在を示す明確なピークは無い）、さらには、脱励起プロセス等に関与すると考えられる。

3. 磁場中での窒化炭素膜の形成

窒化炭素膜は、真空チャンバーに窒素ガス（ガス圧は 6.7×10^{-2} –40 Pa まで）を導入し、レーザー光をグラファイトターゲットに 10 Hz で照射し（1.1 J/cm²）、3 cm 離れた位置に設置した Si 基板上に堆積させた。磁場がある場合と無い場合において、発光スペクトルの測定を行うと共に、窒化炭素薄膜を形成し X 線光電子分光法により比較検討した。

3.1 発光スペクトル

Fig. 6 に発光スペクトルを示す。Fig. 6 (a) は真空中（ 1.3×10^{-4} Pa）でのアブレーションプラズマからの発光スペクトルであるが、C および C⁺ による発光線が観測されている（Fig. 5 (b) の発光スペクトルに比べ、フルエンスが小さいため、C からの発光が主である）。Fig. 6 (b) に見られるように、窒素ガス（40 Pa）を導入した場合には CN の強い発光が 358.0 nm、386.9 nm および 416.2 nm に現われている。また、窒素分子（1st positive system および 2nd positive system）、窒素原子および C₂

Fig. 6 Emission spectra of graphite ablation plumes in (a) a vacuum (1.3×10^{-4} Pa), (b) a nitrogen atmosphere (40 Pa) and (c) a nitrogen atmosphere (40 Pa) with a magnetic field.

(Swan band) による弱い発光も見られる。さらに、Fig. 6 (c) の磁場下での発光スペクトルでは、窒素分子の 2nd positive system (強い発光線は 315.9 および 337.1 nm に存在) および CN の発光強度の増加が観測された。窒素分子の 2nd positive system の発光強度は窒素ガス圧の増加につれて (40 Pa まで) 増加したが、それ以上のガス圧では逆に減少した。CN の発光強度は導入した窒素ガス圧の増加に伴って増加した。真空中の電子の挙動とは違い、窒素中では電子の再結合を考慮する必要がある。厳密な反応過程は明らかではないが、磁場中では電子による衝突励起やイオン化、CN の形成等が、さらに促進されると考えられる。

3.2 窒化炭素薄膜

窒素ガス圧 2.7 から 40 Pa で、窒化炭素膜の形成を試みた。形成した窒化炭素膜の XPS から炭素原子、窒素原子と微量の酸素原子が検出された。各 XPS スペクトルの強度解析から、磁場が無い場合、窒素原子量は 22 から 26 % 程度であった。これに対して、磁場中で窒素ガス圧が高い場合において形成した窒化炭素膜におい

て、窒素原子量 (40 Pa で 37 %) の増加が認められた。さらに、薄膜中の化学結合状態について情報を得るために、XPS スペクトルを各成分に分けて解析した。結果を Fig. 7 に示す。既報¹⁰⁾に従い、C 1s スペクトルは四成分 (炭素原子と結合している炭素原子、窒素原子と結合している sp^2 炭素原子、窒素原子と結合している sp^3 炭素原子、酸素原子と結合している炭素原子で、それぞれのピーク位置は 285.2, 286.3, 287.2 および 288.4 eV), N 1s スペクトルは 3 成分 (sp^3 炭素原子と結合している窒素原子、 sp^2 炭素原子と結合している窒素原子、酸素原子と結合している窒素原子で、それぞれのピーク位置は 399.1, 400.0 および 401.6 eV) から構成されたとした。Fig. 7 (b) の磁場が無い場合に形成した窒化炭素膜のスペクトルと比べると、Fig. 7 (a) の磁場がある場合に形成した窒化炭素膜の C 1s スペクトルは、 sp^3 炭素原子 (ピーク位置 287.2 eV) の量が増加することを示す (これに対応して、N 1s スペクトルではピーク位置 399.1 eV の sp^3 炭素原子と結合している窒素原子量が増加)。このように、磁場が薄膜中の窒素原子量の増加、さらには sp^3 炭素原子量の増加に有効であることがわかったが、レーザープラズマ中で生成した並進エネルギーを持った CN が基板に到達することに関係していると考えられる。

4. おわりに

磁場中でのグラファイトのレーザーアブレーション、窒化炭素薄膜の形成について述べた。イオン化、C-N 結合の形成等の促進など、磁場により誘起されたいくつかの興味深い現象が明らかになり、アブレーションプラズマ中での化学反応の制御に磁場が有効なことがわかった。残念ながら、本研究で得られた窒化炭素膜は C_3N_4 の原子組成に比べ、窒素原子がまだ不足な状態にある。レーザーフルエンス等の薄膜形成条件や磁場強度を変えて、さらに検討する必要がある。磁場下のレーザーアブレーションは他の機能性材料薄膜の形成方法としても有望であり、さらなる展開が期待される。

文 献

- 1) L. Dirnberger, P.E. Dyer, S.R. Farrar and P.H. Key: Appl. Phys. A **59**, 311 (1994).
- 2) J.S. Lash, R.M. Gilgenbach and C.H. Ching: Appl. Phys. Lett. **65**, 531 (1994).
- 3) F. Kokai, Y. Koga and R.B. Heimann: Appl. Surf. Sci. **96-98**, 261 (1996).
- 4) F. Kokai: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3504 (1997).
- 5) 小海文夫, 斎藤公統, 山本和弘, 中村孝子, 古賀義紀: レーザー研究 **25**, 296 (1997).

Fig. 7 Deconvoluted C 1s and N 1s XPS spectra of carbon nitride films deposited (a) with or (b) without a magnetic field.

- 6) A.Y. Liu and M.L. Cohen: *Science* **245**, 841 (1989).
- 7) F. Kokai, K. Yamamoto, Y. Koga, S. Fujiwara and R.B. Heimann: *Appl. Phys. A* **66**, 403 (1998).
- 8) F. Kokai and Y. Koga: *Nucl. Instrum. Methods B* **121**, 387 (1997).
- 9) R. Kelly and A. Miotello: "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", ed. by D.B. Chrisey and G.K. Hubler (Wiley, New York, 1994) p. 55.
- 10) D. Marton, K.J. Boyd, A.H. Al-Bayati, S.S. Todorov and J.W. Rabalais: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 118 (1994).