

## 研究課題名：自由電子レーザーアブレーション法による環境半導体成膜

研究代表者：鈴木 薫(日本大学理工学部電気工学科)

研究従事者：小林将太郎(日本大学理工学研究科電気工学専攻)

田中慶彦 (日本大学理工学研究科電気工学専攻)

益田恵太 (日本大学理工学研究科電気工学専攻)

清水洋平 (日本大学理工学研究科電気工学専攻)

共同研究者：佐藤昌憲( 駒澤大学医療健康科学部放射線科)

### 【研究目的】

環境半導体とはクラーク数（地殻中での元素の存在比率）の高い元素や植物や動物が生産する元素などを用いることで、環境に低負荷でリサイクル率が高く、人体に対して毒性を持たない特性を有する半導体を目指したものである。地球環境に優しく、資源の豊富な材料で作製された半導体の要求に対応できる環境半導体として、一般にはクラーク数の高い鉄(Fe)とシリコン(Si)を用いて熱電変換素子や太陽電池としての利用やデバイスに応用することで良好な特性が得られると期待されている。その他に、我々は植物や動物が生産する有機物質を構成するC,Hや、植物の光合成反応や光触媒作用なども環境半導体と拡張して検討し、ダイヤモンドや酸化チタンの光触媒作用を利用した太陽電池などを考案した。従来の成膜方法としては以下のように大別され、(1)Physical Vapor Deposition :PVD 法（蒸着，スパッタ，レーザーアブレーションなど）、(2) Chemical Vapor Deposition : CVD法（容量性，誘導性，表面波，ヘリコン波，ECRなど）など多くの検討がなされている。これらの中で、広バンドギャップ半導体の成膜を目指し、分子振動に共鳴する自由電子レーザーと電子励起を行うエキシマレーザーの2フォトンプロセスによるアブレーション法を適用することを検討した。

### 【研究概要】

#### 1. n型DLC/p型Si太陽電池

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+P(OCH<sub>3</sub>)の吸光光度計による透過率測定の結果、1600nm-1800nmにかけてC-H結合に起因する吸収、また300nm以下においても光の吸収が確認された。このことから、紫外側の200nm以下の吸収を利用し、ArF使用したアブレーションが可能となり、また、C-H結合の分子振動に起因する吸収帯域では、FELレーザーを使用して波長を変化させることにより効果的にアブレーションが行えると予想できる。実際にFELレーザー波長をC-H結合の吸収帯域である2.4 μmに選択してグラファイト粉末と冷却固体化したC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+P(OCH<sub>3</sub>)に照射した。粉末ターゲット使用時には基板表面に膜が形成されたが、溶液ターゲット使用時にはターゲット表面にアブレートされた痕が確認されたが、成膜基板上に膜の形成は確認できなかった。粉末ターゲットをFELで、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>及びC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+P(OCH<sub>3</sub>)をArFでそれぞれ基板温度を変化させてアブレーションし成膜した。このDLC膜の顕微ラマンスペクトルで、FELで作製した膜は膜厚100nmであり、1580cm<sup>-1</sup>にgraphitic (-G) bandが確認された。1580cm<sup>-1</sup>にgraphitic (-G) band、1360cm<sup>-1</sup>にdisordered (-D) bandが確認され、G/D強度比は基板温度を上昇させると低下することが確認された。また、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>を使用したDLC膜ではG-bandがケミカルシフトする事が確認された。C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+P(OCH<sub>3</sub>)ターゲットをArFでアブレーションし、基板温度200℃で成膜した試料へ疑似太陽光を照射したときの電圧-電流特性から、短絡電流3.22 μA開放電圧0.17V発電

効率 $8 \times 10^{-5}$ %の出力が確認され、n型DLC/p型Si太陽電池ができた。

## 2. 色素増感型酸化チタン太陽電池

100、200°Cで成膜した薄膜でアナターゼ型TiO<sub>2</sub>に特徴的な結晶面のピークは確認でき、温度上昇に伴いXRDピークの強度が大きくなり結晶成長していることが分かる。しかし300、400°Cで成膜した薄膜でこのピークは確認できずアモルファスな膜質を示すブロードな特性となった。以上の薄膜を用いてTiO<sub>2</sub>色素増感型太陽電池を作製した。光を照射することにより短絡電流値が増加し太陽電池として光電変換していることや、100°Cから200°Cと温度上昇により出力の向上に伴い光電変換効率が向上していることが確認できる。

## 3. (LaO)CuS 発光材料

ArFエキシマレーザで作製した薄膜のフォトルミネッセンス(PL)測定結果を図7に示す。すべての成膜条件において380nmのエキシトン発光が確認された。Ar雰囲気で作成した薄膜において、基板温度を上昇させていくにつれて600nm付近に見られた不純物や欠陥によるブロードのピークが100°Cの場合は、700nm付近にレッドシフトしたピークとして確認された。

## 4. PXRによるXAFS観測

広バンドギャップ酸化物半導体において酸化の程度や窒化などによってフォトルミネッセンス特性が変化することが考えられ、酸化や窒化の定量化が重要である。カプトン膜上にCuO薄膜をエキシマレーザアブレーション法で成膜した。銅箔(厚さ20μm)をコントロールとして貼付け、銅箔部分(Cu)のXAFSスペクトルを観測したところ、非常に滑らかなKエッジ特性を示していた。レーザアブレーションで成膜したCuOのXAFSスペクトルは酸化の程度が大きくなるにつれて、Kエッジの立ち上がりとEXAFS振動に変化が表れた。

### 【まとめ】

FELを使用したアブレーションではターゲット表面の破壊は確認されたが、成膜基板上に膜の形成は確認されなかった。C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+P(OCH<sub>3</sub>)をArFにより基板温度200°Cで成膜したのものでは短絡電流3.22μA開放電圧0.17V発電効率 $8 \times 10^{-5}$ %の出力が得られるn型DLC/p型Si太陽電池ができた。酸化チタンではTi:Oが1:1.7の時に開放電圧0.53V、短絡電流6.24mA/cm<sup>2</sup>、効率0.51%のTiO<sub>2</sub>色素増感型太陽電池となった。(LaO)CuSでは基板温度の上昇やO<sub>2</sub>雰囲気での成膜によってPLスペクトルはバルクに比べてレッドシフトし、組成比の制御によってPL発光の波長は可変となることが明らかとなった。CuO薄膜のPXRによるXAFS観測の結果、Kエッジの立ち上がりとEXAFS振動に変化が表れた。

## 【研究業績等】

### ・ 発表論文

- (1) M.ITOH, Y.SUDA, M.A.BRATESCU, Y.SAKAI, K.SUZUKI 「Amorphous carbon nitride film preparation by plasma-assisted pulsed laser deposition method」 Appl. Phys., A79, pp.1575-1578 (2004)
- (2) Y.SUDA, K.UTAKA, M.A.BRATESCU, Y.SAKAI, J.TSUJINO, K.SUZUKI 「Growth of carbon nanotubes on Fe or Ni-coated Si substrate by feeding with carbon from a graphite ablation plume」 Appl. Phys., A79, pp.1331-1333 (2004)
- (3) 鈴木 薫 「レーザーアブレーション法による薄膜生成とその特性」 放電学会誌, Vol.47, pp.11-17, (2004)
- (4) T.ONO, Y.SUDA, M.AKAZAWA, Y.SAKAI, K.SUZUKI 「Effects of Oxygen and Substrate Temperature on Properties of Amorphous Carbon Films Fabricated by Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition Method」 J.J. Appl.Phys., Vol.41, pp.4651-4654 (2002)
- (5) Akira Mori, Kaoru Suzuki 「High-Repetition Frequency Short Pulses in a VHF Discharge-Excited Slab Type Carbon Dioxide Laser Using Ultrasonic Vibrator」 Electrical Engineering in Japan, Vol.41, pp.1-7 (2003)
- (6) 中森秀樹, 吉田仁紀, 鈴木薫 「負パルスバイアスを利用したイオンビーム蒸着法によって生成したダイヤモンド状炭素膜の特性」 電気学会論文誌A, Vol.122A, pp.274-280 (2002)

### ・ 学会発表

- (1) Kaoru Suzuki 「Phosphorus doped diamond like carbon films deposited by plasma-assisted free electron and ArF laser ablation method」 Laser and Applications in Science and Engineering 5713C-88, pp.41-46 (2005-1:San Jose)
- (2) 清水洋平, 高瀬浩一, 鈴木薫 「プラズマ支援レーザーアブレーション法による (LaO) CuS 成膜」 電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-05-02, pp.5-9, (2005.3: 北海道大学)
- (3) 田中慶彦, 鈴木薫 「RF 放電支援レーザーアブレーション法によるDLC 太陽電池の成膜」 電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-04-08, pp.41-46, (2004.3: 金沢大学)
- (4) 益田恵太, 鈴木薫 「レーザーアブレーション法による酸化チタン太陽電池作製」 電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-04-10, pp.51-55, (2004.3: 金沢大学)
- (5) 工藤智彦, 鈴木薫 「レーザーアブレーション法によるDLC 太陽電池の創製」 電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-03-12, pp.5-10, (2003.3: 広島大学)
- (6) 小林将太郎, 高瀬浩一, 鈴木薫 「レーザーアブレーション法によるLaOCuS の薄膜化」 電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-03-15, pp.23-26, (2003.3: 広島大学)

その他、電気学会全国大会・応用物理学会年次大会・レーザー学会年次大会などに36 件

### ・ 学位の取得状況

- (1) 小林 将太郎: 修士(工学), レーザーアブレーション法によるLaOCuS薄膜の作成と特性評価, 2004 年 2 月, 日本大学大学院理工学研究科電気工学専攻
- (2) 田中 慶彦: 修士(工学), プラズマ支援レーザーアブレーション法によるDLC太陽電池の成膜, 2005 年2 月, 日本大学大学院理工学研究科電気工学専攻

- (3) 益田 恵太: 修士(工学), レーザアブレーション法によるTiO<sub>2</sub>色素増感型太陽電池の作製, 2005 年2月, 日本大学大学院理工学研究科電気工学専攻

# Amorphous carbon nitride film preparation by plasma-assisted pulsed laser deposition method

M. ITOH<sup>1</sup>  
Y. SUDA<sup>1</sup>  
M.A. BRATESCU<sup>1</sup>  
Y. SAKAI<sup>1,✉</sup>  
K. SUZUKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University, North 13 West 8, Sapporo, 060-8628, Japan

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, College of Science & Technology, Nihon University 1-8-14, Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8308, Japan

Received: 26 September 2003/Accepted: 26 March 2004

Published online: 26 July 2004 • © Springer-Verlag 2004

**ABSTRACT** Amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>) films were prepared by pulsed laser ablation of graphite in N<sub>2</sub> RF plasma. The film property was compared with that prepared in N<sub>2</sub> gas. The N<sub>2</sub> plasma was generated by a mesh electrode, which was inserted between a graphite target and a Si substrate. The gas pressure  $p_{N_2}$  was varied from 10 to 100 mTorr. The film deposition rate exponentially decreased with  $p_{N_2}$  for both the plasma and gas environment. X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed that the ratio of nitrogen content to the carbon one ([N]/[C]) of the a-CN<sub>x</sub> film surface deposited in the N<sub>2</sub> plasma was ~2 times higher than that obtained in the N<sub>2</sub> gas. The film structure was shown by Raman spectroscopy analysis that  $sp^2$  clustering was enhanced with increasing the [N]/[C]. The effect of plasma on a-CN<sub>x</sub> film deposition was discussed.

**PACS** 81.15.Fg; 79.60.-i; 81.05.Uw

## 1 Introduction

Carbon nitride is a promising material for electronics and mechanical technology because of its excellent physical properties, such as high hardness, low coefficient of friction and high thermal conductivity. Since Liu and Cohen predicted that  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> could have a higher bulk modulus than diamond [1], numerous studies for crystallization of carbon nitride have been performed. So far, amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>) film has been successfully synthesized by pulsed laser deposition (PLD) and showed good mechanical as well as an electron field emission property [2, 3].

PLD in nitrogen gas atmosphere has many advantages for a-CN<sub>x</sub> film deposition, as: (1) energetic carbon species generated in a plume promote  $sp^3$  C–C bonding, and (2) ambient nitrogen gas pressure can be varied in a wide range. Moreover, plasma assisted PLD (PAPLD) technique is useful for getting a high ratio of nitrogen to carbon ([N]/[C]) in a-CN<sub>x</sub> films. Therefore, so far, many reports concerning PAPLD of a-CN<sub>x</sub> films have been presented, for instance, in [4–6]. However, almost of them employ “a remote plasma technique”, which generates nitrogen ions, nitrogen atoms

and excited nitrogen molecules by plasma gun mounted away from a substrate and makes them bombard the substrate to promote the chemical reactions between carbon and nitrogen in a-CN<sub>x</sub> films [4, 5]. On the other hand, the author's group has been studying PAPLD in a different electrode system from aforementioned one [7–9]. In the present system, plasma was generated around a mesh electrode inserted in the space between the substrate and the target. This system is similar to that in [6]. We have elucidated advantages of this PAPLD system, as: (1) carbon nanoparticle growth was enhanced in Ar plasma atmosphere because nanoparticles can be positively and/or negatively charged in plasma and coalesce by Coulomb force [7, 8], (2) carbon species in a plume in oxygen plasma atmosphere could react with oxygen radicals while the plume was flying [9], and (3)  $\mu$ m-sized droplets ablated from a target could be expelled by the sheath electric field generated near the substrate and droplet free films were obtained [9].

In the present study, we demonstrated a-CN<sub>x</sub> film deposition using a PAPLD method in nitrogen atmosphere, and evaluated the effect of the plasma on the film properties. The deposited a-CN<sub>x</sub> films were analyzed by ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. The physical property of the film (deposition rate, [N]/[C], C–C bonding state) was examined.

## 2 Experimental

The present experimental setup of a PAPLD system is the same as that described in the previous reports [7–9]. Here, the essential points are briefly described. An ArF excimer laser (LAMBDA PHYSIK COMPex 205;  $\lambda = 193$  nm; pulse duration = 20 ns) is used as ablation laser. The laser beam is focused by two cylindrical lenses and irradiated to the spot size of 1 mm  $\times$  5 mm on the target with an incident angle of 37°. The PAPLD chamber contains a substrate and a target holder and is evacuated up to  $2.7 \times 10^{-6}$  Pa. A mesh electrode ( $\varphi = 68$  mm; mesh opening = 0.328 mm) was inserted between the target and substrate. An RF ( $f = 13.56$  MHz) plasma was generated around the mesh. The target and substrate spin with around 25 and 10 rpm, respectively. The target and substrate were pre-treated before the deposition as described in the previous reports [7–9]. N<sub>2</sub> gas (purity = 99.9995%) was introduced through a mass flow

✉ Fax: +81-11/706-7890, E-mail: sakai@eng.hokudai.ac.jp

Target	Sintered graphite (purity = 99.999%)
Substrate	<i>n</i> -type Si(100)
Laser fluence	3 J cm <sup>-2</sup>
Laser repetition rate	10 Hz
Target-substrate distance	37 mm
RF input power	60 W

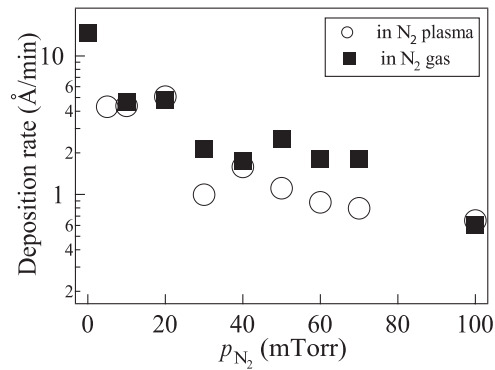
**TABLE 1** Experimental condition

controller with a flow rate of 10 sccm. The N<sub>2</sub> gas pressure  $p_{N_2}$  was kept to be at 10–100 mTorr. Deposition is continued for 30–120 minutes at room temperature. The experimental condition is listed in Table 1.

The film thickness was measured by an ellipsometer (Mizojiri Optical Co., Ltd, DVA-FL3). The chemical composition and bonding state of the film were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS: Shimadzu Cooperation, ESCA-3400; X-ray radiation: Mg  $K_{\alpha}$  (1253.6 eV); pass energy = 75 eV) and Raman spectroscopy (JASCO Co. Ltd., NR-1000HS: excitation wavelength = 632.8 nm).

### 3 Results and discussion

The deposition rate of a-CN<sub>x</sub> films as a function of  $p_{N_2}$  is shown in Fig. 1. The deposition rate exponentially decreased with  $p_{N_2}$ . It is reasonable that ablated carbon clusters are decelerated due to an increase of collisions with ambient N<sub>2</sub> gas molecules and cannot reach the substrate with increasing the pressure. There was no difference in the deposition rate in the conditions of between N<sub>2</sub> gas and N<sub>2</sub> plasma. Generally, plasma generates high electric field in sheath region near the substrate surface, and then ionic carbon species (C<sub>n</sub><sup>+</sup>) may have high velocities. However, for the deposition rate result, there was no difference between the N<sub>2</sub> gas and N<sub>2</sub> plasma conditions. It may indicate that the present magnitude of sheath potential did not affect C<sub>n</sub><sup>+</sup> or most of the impinging species are neutral.

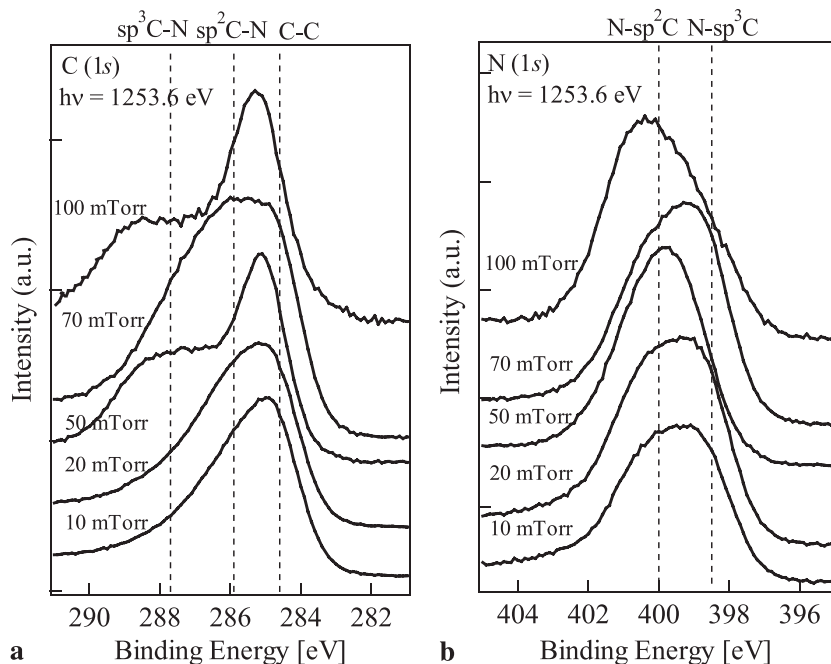


**FIGURE 1** Film deposition rate as a function of  $p_{N_2}$

	C (1s)		N (1s)	
C–C	$sp^2$ C–N	$sp^3$ C–N	N– $sp^3$ C	N– $sp^2$ C
284.6 eV	285.9 eV	287.7 eV	398.5 eV	400.0 eV

**TABLE 2** BE of C–C and C–N bonds in C (1s) and N (1s) XPS spectra [7]

The C (1s) and N (1s) XPS spectra of the a-CN<sub>x</sub> films deposited in the N<sub>2</sub> plasma are shown in Fig. 2. The binding energies (BE) of C–C and C–N in XPS spectra were reported by Marton, et al. [10] as listed in Table 2. With increasing  $p_{N_2}$ , the energy at which the C (1s) peak shows shifts from the BE of C–C to that of  $sp^2$ C–N, and the peak in the N (1s) spectrum shifts from BE of N– $sp^3$ C to that of N– $sp^2$ C. Figure 3 shows the ratio of nitrogen content to carbon one ([N]/[C]) of a-CN<sub>x</sub> films evaluated by the area of C (1s) and N (1s) spectrum under consideration of the relative sensitivity factor for each element. The value of [N]/[C] increases, but gradually, with increasing  $p_{N_2}$ . From these results, the increase of nitrogen content in the film with  $p_{N_2}$  would be ensured.



**FIGURE 2** C (1s) and N (1s) XPS spectra of the a-CN<sub>x</sub> films deposited in the N<sub>2</sub> plasma

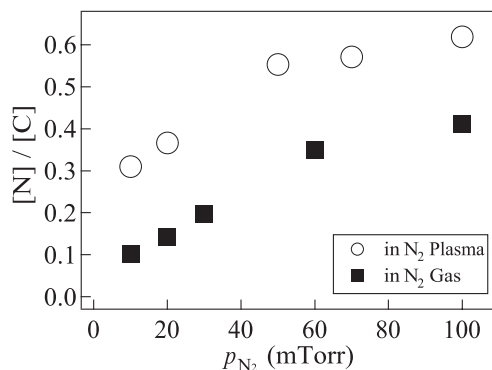


FIGURE 3 [N]/[C] ratio in the a-CN<sub>x</sub> film as a function of  $p_{N_2}$

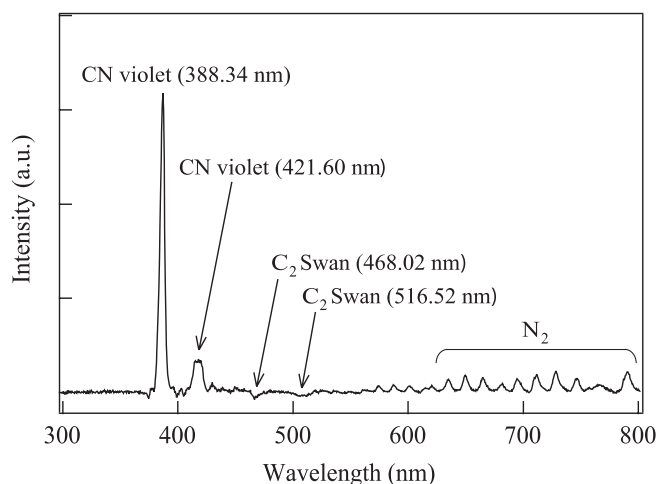


FIGURE 4 Emission spectrum generated by synergy effect due to interaction between  $N_2$  plasma and carbon plume ( $= I_1 - I_2 - I_3$ ). All the measurements were performed in  $p_{N_2} = 5$  Torr

Note that the [N]/[C] in the plasma is  $\sim 2$  times higher than that in the gas. To investigate the effect of plasma, spectroscopic measurement of the carbon ablation plume and the  $N_2$  plasma has been performed in our laboratory [11, 12], in the following three experimental conditions: (1) laser ablation of graphite in  $N_2$  plasma (spectral intensity,  $I_1$ ); (2) laser ablation of graphite in  $N_2$  gas ( $I_2$ ); (3)  $N_2$  plasma only ( $I_3$ ). Subtracting the emission intensity of  $I_2$  and  $I_3$  from  $I_1$  ( $= I_1 - I_2 - I_3$ ), we obtain the plasma effect on the plume as shown in Fig. 4. This figure clearly shows the increase of CN violet emission (388.34 and 421.60 nm) and decrease of  $C_2$  Swan one (468.02 and 516.52 nm) in the condition (1). This result implies that introduction of the plasma induced some sort of synergy effect. It may be reasonable to consider that energetic electron ( $> 9.76$  eV) generated in plasma dissociates  $N_2$  molecule into radicals and promote chemical reaction of CN molecule formation. If CN molecules were directly deposited on a-CN<sub>x</sub> film, the value of [N]/[C] could be  $\sim 1$ . However, a plateau tendency for the [N]/[C] in the plasma condition is obtained as  $\sim 0.6$ . On the surface reaction during the film deposition, further study, for instance, etching of carbon by nitrogen ions, is needed.

Raman spectra of the a-CN<sub>x</sub> films at various [N]/[C] ratios are shown in Fig. 5a. Generally, the visible Raman spectrum of a-C has two peaks, G and D, which lie at around 1560 and 1360  $cm^{-1}$ , respectively. Both peaks arise from  $sp^2$

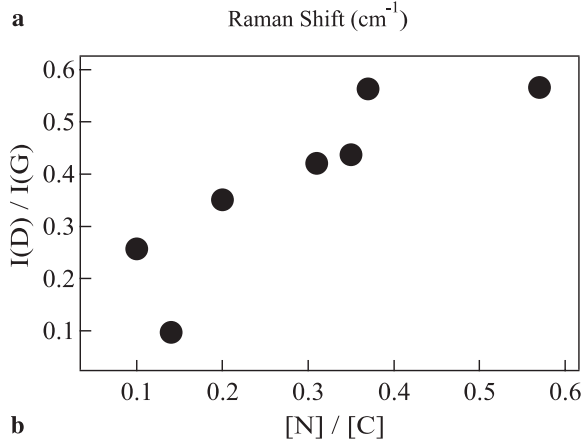
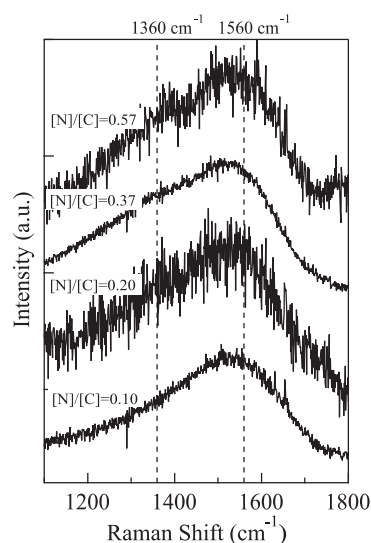


FIGURE 5 a Raman spectra of a-CN<sub>x</sub> films, and b  $I(D)/I(G)$  vs. [N]/[C]

sites [9, 13, 14]. In the present analysis, broad peak ranging from  $\sim 1300$  to  $\sim 1600$   $cm^{-1}$  was obtained. This is a typical spectrum of a-C and a-CN<sub>x</sub> films [9, 13, 14]. Though CN peak at  $\sim 2200$   $cm^{-1}$  was not detected from the present a-CN<sub>x</sub>, it is reported that this peak could be usually detected using UV excitation [10].

The Raman spectrum was deconvoluted by fitting a Lorentzian profile to G and D peaks, and then the ratio of D peak intensity to G peak one,  $I(D)/I(G)$ , was calculated as shown in Fig. 5b.  $I(D)/I(G)$  increases with [N]/[C], and G peak position always locates at  $\sim 1560$   $cm^{-1}$ . As this tendency is referred to a three-stage model proposed by Ferrari et al. [14], the domain size of graphite clusters would be increased as increasing the [N]/[C].

#### 4 Conclusion

We have deposited a-CN<sub>x</sub> films by  $N_2$  plasma-assisted pulsed laser deposition. It was found that, comparing to the conventional PLD in  $N_2$  gas, the nitrogen content in the film was enhanced by introduction of nitrogen plasma without any decrease in the film deposition rate. This enhancement was suggested by the increase of CN content in the plume in the  $N_2$  plasma condition, which was proven from emission spectroscopic observation. The chemical bond between carbon and nitrogen was ensured by the

C (1s) and N (1s) XPS spectra. Raman spectroscopy analysis indicated the increase of graphite cluster size with increasing the ratio of nitrogen content to carbon one in the film.

**ACKNOWLEDGEMENTS** The authors are grateful to Professor H. Sugawara and N. Sakura at Hokkaido Univ. for their helpful comment and spectroscopic measurement.

#### REFERENCES

- 1 A.Y. Liu, M. Cohen: *Science* **24**, 841 (1989)
- 2 I. Alexandrou, I. Zergioti, M.J.F. Healy, G.A.J. Amaratunga, C.J. Kiely, H. Davock, A. Papworth, C. Fotakis: *Surf. Coat. Technol.* **110**, 147 (1998)
- 3 E. Fogarassy, T. Szorenyi, F. Antoni, J.P. Stoquert, G. Pirio, J. Olivier, P. Legagneux, P. Boher, O. Pons-Y-Moll: *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 316 (2002)
- 4 C.Y. Zhang, X.L. Zhong, J.B. Wang, G.W. Yang: *Chem. Phys. Lett.* **370**, 522 (2003)
- 5 M.E. Ramsey, E. Poindexter, J.S. Pelt, J. Marin, S.M. Durbin: *Thin Solid Films* **360**, 82 (2000)
- 6 V. Marotta, S. Orlando, G.P. Parisi, A. Santagata: *Appl. Surf. Sci.* **208–209**, 575 (2003)
- 7 Y. Suda, T. Ono, M. Akazawa, Y. Sakai, J. Tsujino, N. Homma: *Thin Solid Films* **415**, 15 (2002)
- 8 Y. Suda, T. Nishimura, T. Ono, M. Akazawa, Y. Sakai, N. Homma: *Thin Solid Films* **374**, 287 (2000)
- 9 T. Ono, Y. Suda, M. Akazawa, Y. Sakai, K. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4651 (2002)
- 10 D. Marton, K.J. Boyd, A.H. Al-Bayati, S.S. Todorov, J.W. Rabelais: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 118 (1994)
- 11 M.A. Bratescu, Y. Sakai, D. Yamaoka, Y. Suda, H. Sugawara: *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 257 (2002)
- 12 M.A. Bratescu, N. Sakura, D. Yamaoka, Y. Sakai, Y. Suda, H. Sugawara: *Appl. Phys. A*, DOI: 10.1007/s00339-004-2645-7
- 13 A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson: *Phys. Rev. B* **67**, 155306 (2003)
- 14 A.C. Ferrari, J. Robertson: *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000)



Y. SUDA<sup>1</sup>  
K. UTAKA<sup>1</sup>  
M.A. BRATESCU<sup>1</sup>  
Y. SAKAI<sup>1,✉</sup>  
J. TSUJINO<sup>2</sup>  
K. SUZUKI<sup>3</sup>

# Growth of carbon nanotubes on Fe or Ni-coated Si substrate by feeding with carbon from a graphite ablation plume

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University, North 13 West 8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan  
<sup>2</sup> Hokkaido Electric Power Co., Inc., 2-1 Tsuishikari, Ebetsu 067-0033, Japan  
<sup>3</sup> Department of Electrical Engineering, College of Science & Technology, Nihon University 1-8-14, Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8308, Japan

Received: 26 September 2003/Accepted: 4 March 2004  
Published online: 26 July 2004 • © Springer-Verlag 2004

**ABSTRACT** By feeding with carbon clusters from the ArF excimer laser ( $\lambda = 193$  nm) ablation of graphite target, carbon nanotubes (CNTs) were grown on Fe and Ni films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrates, which were set inside a quartz tube with Ar gas pressure of 500 Torr operating at 1100 °C. Optical emission spectroscopic observation of the ablation plume of graphite and Ni/Y catalyst was performed in the Ar gas for a pressure range of 0–600 Torr at room temperature and 1000 °C. The emission band intensity of C<sub>3</sub> ( $\tilde{A}^1\Pi_u$ ) at the distance of 2 mm from the target increased with increasing Ar gas pressure.

PACS 79.20.Ds; 81.07.De; 39.30.+w

## 1 Introduction

As carbon nanotubes (CNTs) show unique structural and excellent electronic properties, they have been widely studied for applications, such as field electron emitters, electronic devices and hydrogen absorption. Among several CNT-production techniques, a method of laser ablation of metal-catalyzed graphite is known to synthesize single-wall CNTs in gas phase with high yield [1, 2]. In this technique, the growth process of CNTs is thought as follows. (1) Firstly, carbon and metal catalyst are vaporized from target surface by laser ablation and form high temperature plasma. (2) As the plasma gradually cools by collision with ambient gas atoms, the vaporized carbon and metal clusters condense to liquid-phase nanoparticles. (3) Finally, when the temperature of nanoparticle drops down below the carbon-metal eutectic temperature,  $T_{eu}$  (e.g.,  $T_{eu}$  for C–Ni = 1326 °C), carbon atoms are separated out from the nanoparticles and form CNT [3, 4]. In order to understand the aforementioned presumption more clearly, it is essential to generate small-size carbon clusters and grow CNT by feeding with them. Therefore, we have studied CNT growth in gas phase by ArF excimer laser ( $\lambda = 193$  nm) ablation of metal-catalyzed graphite [5] since ArF excimer laser generates mainly small carbon clusters (C<sub>*n*</sub><sup>+</sup>,  $n = 1 - 3$ ) [6]. However, concerning the use of ultra-violet laser light for CNT growth, as far as we

know, only a few results have been reported by, e.g., Braidy et al. [7] and the authors' group [5].

On the other hand, plasma chemical vapour deposition (CVD) of CNTs using hydrocarbon gases as carbon feedstock has been extensively studied because a large volume of CNTs can be grown on metal-catalysed substrates with an aligned and ordered structure [8].

In this report, we have grown CNT on Ni and Fe catalytic films deposited on Si substrates by feeding with carbon clusters from plumes generated by ArF laser ablation of graphite as well as Ni/Y-catalyzed graphite target. Optical emission spectra from the ablation plume in Ar gas were observed to understand what kind of excited species existed in the plume.

## 2 Experimental setup and procedure

A schematic diagram of the present experimental set-up for CNT growth (SUGA Co., Ltd., AL039) is illustrated in Fig. 1. The set-up consists of a quartz tube of 60 mm in inner diameter and 620 mm in length, an electrical furnace (360 mm length) operating at 1100 °C, and an ArF excimer laser (LAMBDA PHYSIK, COMPex 205;  $\lambda = 193$  nm; pulse duration = 20 ns; fluence = 2 J/cm<sup>2</sup>; repetition rate = 50 Hz). Inside the tube, a target was mounted at the center of the furnace and was spun at 40 rpm. The operating temperature  $T$  in the span of  $\sim 100$  mm at the center of the furnace was 1100 °C and dropped gradually down to  $\sim 700$  °C at the front end and  $\sim 800$  °C at the back end. Sintered graphite containing 1 at. % Ni and a minute amount of Y (Ni/Y/C target: TOYO TANSO Co., Ltd.) and pure graphite (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) were used as targets. Using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS: JOBIN YVON S.A.S., JY38UL) of Ni/Y/C target, the concentration of Y was measured to be  $< 0.1$  at. %. Both metals were used as catalyst for CNT growth as performed in [9]. In the experiment, the quartz tube was first evacuated down to  $< 10^{-2}$  Torr by a rotary pump and then heated up to  $T = 1100$  °C for 2 hours. Ar gas with a flow rate of 600 sccm was introduced from the window side inlet and pumped out through a butterfly valve by a rotary pump. The gas pressure was kept at 500 Torr. On SiO<sub>2</sub>/Si substrates, Ni and Fe catalytic films with a thickness of  $\sim 350$  nm and  $\sim 300$  nm were respectively prepared by DC sputtering, and placed at +30 mm, –30 mm and –60 mm from the target surface (+: upstream of the Ar gas flow, –: indicates

✉ Fax: +81-11/706-7890, E-mail: sakaiy@eng.hokudai.ac.jp

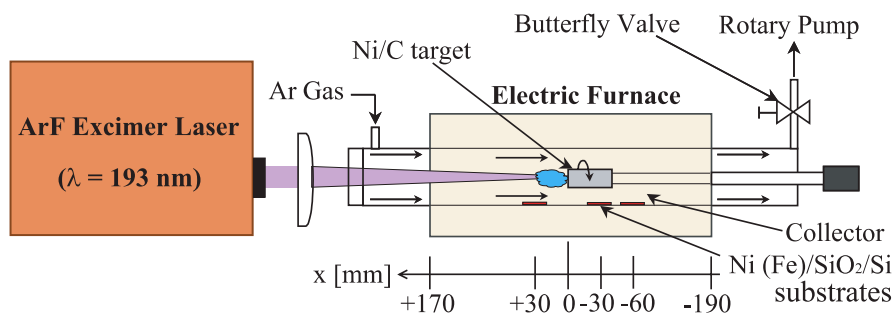


FIGURE 1 Experimental setup for CNT growth

downstream). The grown CNT was analyzed with a scanning electron microscope (SEM: Hitachi, S-4300). Optical emission spectrum of the ablation plume generated from Ni/Y/C target surface was observed by photonic multichannel analyzer (PMA: Hamamatsu, PMA-11 (300–800 nm)) with an exposure time of 20 ms.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 CNT growth on metal-catalyzed substrates

Figure 2a and b shows the SEM micrographs of CNTs on Ni/SiO<sub>2</sub>/Si and Fe/SiO<sub>2</sub>/Si substrates placed at –30 mm when Ni/Y/C target was used. The diameters of CNTs on Ni/SiO<sub>2</sub>/Si and Fe/SiO<sub>2</sub>/Si substrates are ~ 150 nm and ~ 80 nm, respectively. The number density of CNTs on Ni/SiO<sub>2</sub>/Si is ~ 2 times higher than that on Fe/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. Both CNTs are > 100 μm in length. The present CNT diameter is a few times larger than that obtained in gas-phase growth (~ 20–50 nm) [5]. When a graphite target without Ni/Y catalyst was used, the characteristics of CNT figures did not show any difference from those obtained by the catalyzed target.

Huang et al. reported that the CNT diameter depended on the catalyst film thickness because the film thickness strongly correlated with the size of catalytic nanoparticle encapsulated in CNT [10]. On the Fe film surface, as seen in Fig. 2b, nanoparticles are composed. Their sizes are ~ 400 nm, which is larger than the size of catalyst particle for the CNT of 80 nm in diameter in [10]. The present large size of nanoparticles may come from the thick Fe film (~ 300 nm). Concerning the activation thickness of the catalyst films, further investigation is needed.

Figure 2a shows that the CNTs contain catalyst particles in their tips. However, the CNTs on Fe/SiO<sub>2</sub>/Si substrate shown

in Fig. 2b do not seem to hold them. There are some differences in the diameter, the number density and the shape of the tip of CNTs grown on between Ni/SiO<sub>2</sub>/Si and Fe/SiO<sub>2</sub>/Si substrates. These results may indicate that the catalytic effect of Ni and Fe on CNT growth is different. In the case of the plasma CVD process using C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas, it was reported that Ni catalyst yielded higher growth rate and the larger diameter of CNT than Fe did [10, 11]. Lee et al. explained this difference by the fact that the diffusion coefficient of carbon in bulk Ni ( $1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) is higher than that in Fe ( $1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [11].

Though the substrates were placed at three different positions, CNTs were grown mainly at the edge of the substrate placed only at –30 mm. As Sen et al. and Poretzky et al. observed dynamics of carbon clusters (C<sub>n</sub>) generated from a metal-catalyzed graphite target by laser ablation, C<sub>n</sub> initially goes against Ar gas flow, then was pushed back, and finally deposited at certain position downstream the target as forming CNT [3, 4]. Taking into account these observations, we speculate that in the present CNT growth process ablated C<sub>n</sub> initially reached the substrate surface, and then dissolved into the catalytic metal, and CNT was finally precipitated from the saturated metal particle [1]. The position at –30 mm may be appropriate to have enough carbon feedstock from the graphite ablation plume.

#### 3.2 Optical emission spectrum of ablation plume of Ni/Y/C target

In order to investigate ablated species from Ni/Y/C target, optical emission spectroscopy was performed in the Ar gas pressures of 0–600 Torr at room temperature (RT) and 1000 °C as shown in Fig. 3. The background emission from the electric furnace was removed. The emission band of C<sub>2</sub> (A<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) and the emission lines of CII (<sup>2</sup>P<sup>0</sup>), YI (y<sup>2</sup>D<sup>0</sup><sub>3/2</sub>),

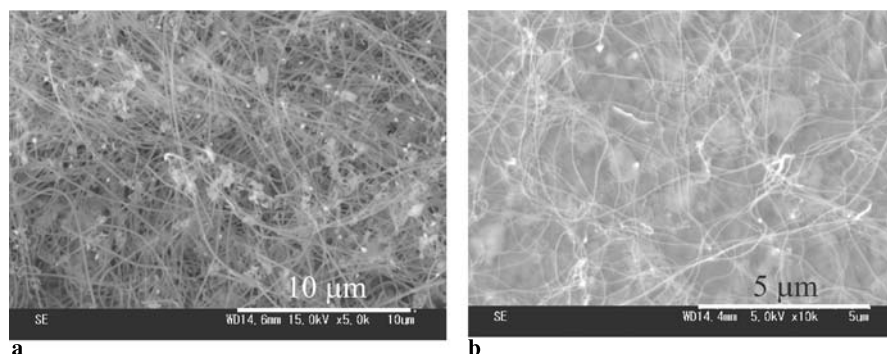
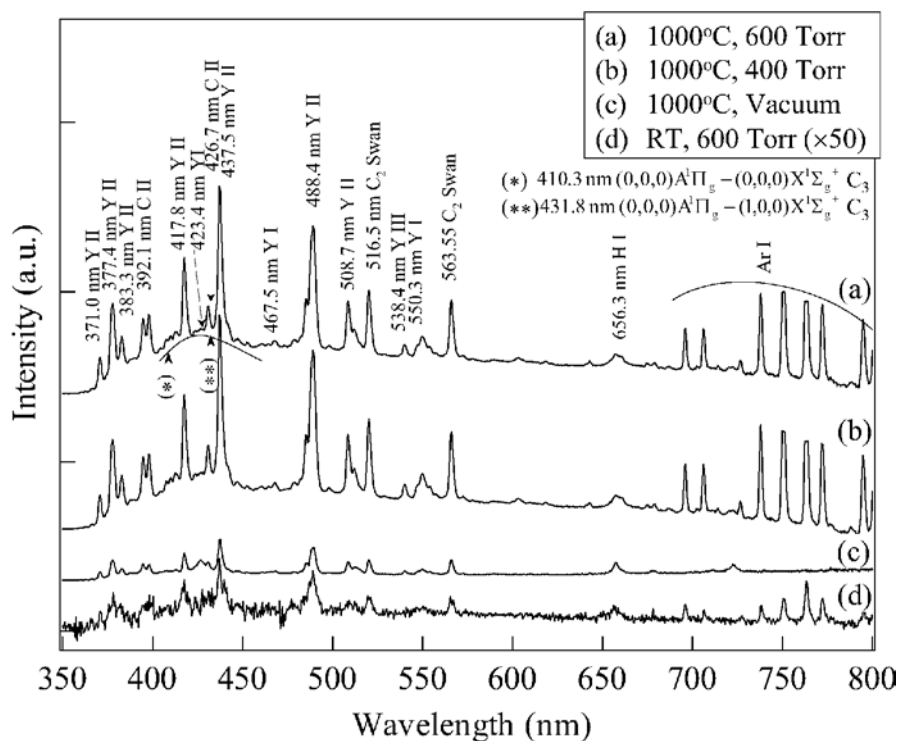


FIGURE 2 SEM micrographs of the CNT grown on a Ni/SiO<sub>2</sub>/Si and b Fe/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The film thickness of Ni and Fe was ~ 350 nm and ~ 300 nm, respectively



**FIGURE 3** Optical emission spectrum of the laser ablation plume of Ni/Y/C target in the Ar gas pressure range of 0–600 Torr at the temperature of RT and 1000 °C

YII ( $z^1D_0^0$ ) and ArI ( $4p'[1/2, 3/2], 4p[1/2, 3/2, 5/2]$ ) were detected, which were identified from [13]. The wide bands of  $C_3$  ( $\tilde{A}^1\Pi_u$ ) were detected at 405 nm, 410 nm and 431 nm as [14, 15] indicated. Ni was not observed in this spectrum since the intense lines of Ni lie in UV region [13]. The emission intensity of  $C_3$  ( $\tilde{A}^1\Pi_u$ ) increased as the Ar pressure and the temperature increased. For the atomic and ionic emission lines of C, the emission intensity at 1000 °C was  $\sim 100$  times higher than that at room temperature, however, the structure in the spectrum did not change. The  $C_3$  ( $\tilde{A}^1\Pi_u$ ) emission bands could give information about the formation of carbon clusters in the ablation plume.

#### 4 Conclusion

CNTs were grown on Ni and Fe-catalyzed  $SiO_2/Si$  substrates set inside a quartz tube operating at 1100 °C by feeding with carbon from the ArF laser ablation plume of graphite. The number density and diameter of CNT depended on Ni and Fe catalytic metals. The optical emission spectroscopy of the ablation plume showed that carbon species including the catalyst metal with various excited levels were generated by the laser ablation.

**ACKNOWLEDGEMENTS** The authors would like to thank Professor H. Sugawara, Mr. A. Okita and T. Kojima at Hokkaido Univ. for their helpful comments and advice. This research was supported in part by 21st century COE program, “Meme-Media Technology Approach to the R&D of Next-Generation Information Technologies” by MEXT, Japan and REFEC (Research Foundation for the Electrotechnology of Chubu), Japan.

#### REFERENCES

- M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris: *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2001) pp. 30–34
- A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley: *Science* **273**, 483 (1996)
- Rahul Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.* **332**, 467 (2000)
- A.A. Puzosky, D.B. Geohegan, H. Schittenhelm, X. Fan, M.A. Guillorn: *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 552 (2002)
- Y. Suda, K. Utaka, M.A. Bratescu, Y. Sakai: *Proc. 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Po10.31, Taormina, Italy, June 22–27, 2003*
- J.J. Gaumet, A. Wakikusa, Y. Shimizu, Y. Tamori: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1667 (1993)
- N. Braidy, M.A. El Khakani, G.A. Botton: *Chem. Phys. Lett.* **354**, 88 (2002)
- Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegel, P.N. Pevencio: *Science* **282**, 1105 (1998)
- C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. Delachapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer: *Nature (London)* **388**, 756 (1997)
- Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, M. Sennett, H. Gibson, Z.F. Ren: *Appl. Phys. A* **74**, 387 (2002)
- Cheol Jin Lee, Jeunghee Park, Jeong A. Yu: *Chem. Phys. Lett.* **360**, 250 (2002)
- M.A. Bratescu, Y. Sakai, D. Yamaoka, Y. Suda, H. Sugawara: *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 257 (2002)
- NIST Atomic Spectra Database, [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd)
- R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon: *The Identification of Molecular Spectra*, (Chapman and Hall, Forth Edition 1975)
- I. Cermak, M. Forderer, I. Cermakova, S. Kalhofer, H. Stopka-Ebeler: *J. Chem. Phys.* **108**, 10129 (1998)

## レーザーアブレーション法による薄膜生成とその特性

正員 鈴木 薫 (日本大学 理工学部)

### Synthesis Technique of Thin Films by Laser Ablation Method and Their Properties

Kaoru SUZUKI (College of Science and Technology, Nihon University)

Laser ablation has been employed for synthesis of high quality thin films of hard coating, high Tc superconductors, semiconductor devices and chemical inertness as a method for simple and reproducible preparation. The difference of another synthesis technique of thin films such as ion beam plating, chemical vapor deposition and sputtered deposition are introduced here. The recent research achievements and the properties of thin films are also reviewed.

**Keywords:** Laser ablation method, Thin films, Electrical and optical properties

#### 1. まえがき

薄膜は膜の一種であり、膜とは基板の表面に被着した他の固体物質の極めて薄い層であり基板なしでは存在しないものをいう。また基板なしでも存在できるような薄い層を箔という。薄膜の厚さとしては単原子層から数 $\mu\text{m}$ までのものをいい、それ以上の厚さの物を厚膜と一般<sup>(1)</sup>に呼んでいる。薄膜は主に真空蒸着やイオンスパッタ・気相反応などによって薄膜を構成する物質に熱や運動エネルギーなどを加え、原子や分子またはその少数個の集合体に分解後に、広い意味で蒸発させ、別の場所にある基板上に付着あるいは結合・凝縮している。

工業的な応用としては金属や半導体の母材基板上にこれらの薄膜を生成することによって表面改質や高機能化をはかれると同時に、二次元的にはサイズや形状を自由に生成でき、非平衡状態での合成であれば不純物の制御も容易である。特に半導体素子の分野において、発光材料の短波長化が図られており、よりエネルギーギャップの広い材料の薄膜生成が求められている。薄膜の生成にはイオンビームによる注入効果やスパッタリング効果・放電プラズマの化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition) やレーザーアブレーションなどによる付着効果などを用いた方法があり、様々な機能性薄膜が生成されている。基板上に高品質な膜を均一に生成するためには、反応プロセスを選択的に行う必要がある。よって、ラジカル種やイオン種のエネルギー分布を最適な状態に選ぶことのできる成膜方法としてレーザーアブレーションについて述べる。

本稿ではレーザーアブレーションの概要とプラズマ支援の組み合わせ、及び著者等が薄膜化に成功した各種材料の物性的な評価やその電気的特性と光学的特性について述べる。

#### 2. 機能性薄膜と成膜方法

薄膜の応用範囲は広く様々な分野において利用されている。最近のトピックを取り上げても、金型<sup>(2)</sup>やペットボトル<sup>(3)</sup>の保護膜にダイヤモンド状炭素を、高温超伝導薄膜素子に YBaCuO<sup>(4)</sup> を、光触媒薄膜に TiO<sub>2</sub><sup>(5)</sup> を、導電性光学

薄膜に ITO を用いた例など、枚挙に暇がない。材料としては金属導体から酸化物絶縁体まで幅広く利用されている。特に半導体素子の分野において、発光材料の短波長化が図られており、よりエネルギーギャップの広い材料の薄膜生成が求められている。シリコン系の発光素子では赤外線領域が限界であったが、GaAs 系において赤色発光が、日亜の中村氏らによる InGaN において青色発光<sup>(6)</sup>が実現している。また、2001 年には産総研の小泉氏らによるダイヤモンドによる紫外線 EL 発光<sup>(7)</sup>も確認されている。表 1 に示したように、エネルギーギャップの広い材料は融点も高く、最も簡単な薄膜生成法である抵抗加熱ヒーターを用いた真空中での熱蒸着は困難である。

表 1 各種材料におけるエネルギーギャップ: Eg と直接遷移での発光波長の比較

元素	Si	GaAs	GaP	InGaN	C	c-BN
融点	1414	1237	1450	—	>3500	>3000
	[°C]	[°C]	[°C]		[°C]	[°C]
Eg	1.11	1.43	2.24	2.73	5.6	7.0
	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]
波長	1117	867	554	454	221	177
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]

一般的に成膜方法としては、蒸発した金属や酸化させた化合物を基板上に物理的に堆積させる Physical Vapor Deposition: PVD 法と、化合物・単体のガスを基板上に供給し気相または基板表面での化学反応により堆積させる Chemical Vapor Deposition: CVD 法に大別<sup>(8)</sup>できる。

CVD 法には熱 CVD 法と Metal Organic CVD 法及びプラズマ CVD 法がある。中でもプラズマ CVD 法は原料ガスを放電によりプラズマ化し、これによって実現される非平衡状態下で反応が進行する。表 2 に示すように、プラズマ CVD 法は電源や電極の種類及び放電機構によって分類され、電子やイ

オンの密度とエネルギーが決定される。例えば広バンドギャップのダイヤモンド成膜には電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD 法の電源・電極・放電機構による分類

プラズマ CVD	容量性結合	誘導性結合	表面波励起	電子サイクロトロン共鳴
略記	CCP	ICP	SWP	ECRP (0.1T)
気圧 [Pa]	10~100	0.1~1	0.1~100	0.01~1
周波数 [Hz]	DC~30 M	10~20 M	0.2~2.5 G	2.45 G
密度 [cm <sup>-3</sup> ]	10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>13</sup>	10 <sup>12</sup>
イオンエネルギー [eV]	1~5	5~10	2~10	10~15

プラズマ CVD 法が用いられている。しかし、放電現象では電離した後の中性原子が電子と正イオンに別れ、ある寿命の間プラズマとして存在できる。この電子が電界により加速され他の中性原子を電離する  $\alpha$  作用や、正イオンが電界加速により電極から二次電子を放出させる  $\gamma$  作用により、電離が多数回繰り返される。従って、エネルギー状態はボルツマンの分布関数<sup>(9)</sup> にほぼ従い、幅広いエネルギー範囲を有することになる。よって、表.3 に示すエネルギーの高いダイヤモンド (C=C) 結合以外にエネルギーの低いグラファイト (C-C) 結合も生じる<sup>(10)</sup> ため、水素ガスをリッチな状態に保ちこれをエッチングしている。

結合	C=C	C-H	C-O	C-C	C-N
結合エネルギー [eV]	6.29	4.28	3.64	3.60	3.02

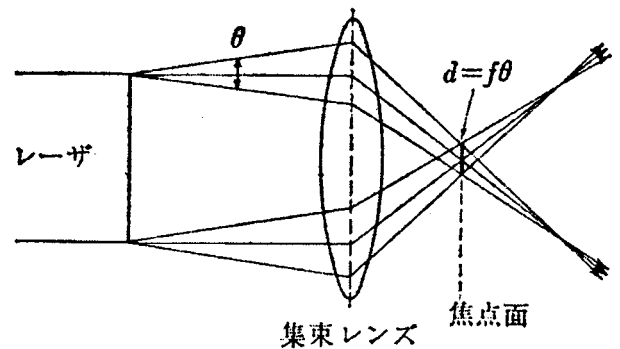
表. 3 炭素の分子結合と解離エネルギー

PVD 法には真空蒸着法や Molecular Beam Epitaxy 法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザアブレーション法などがある。真空蒸着法は 0.01 Pa 以下の真空中で所望の材料を蒸発させるため、抵抗加熱では高融点材料を蒸発できないが、レーザによる加熱を用いたレーザ蒸着法では可能である。MBE 法も超高真空中で加熱された基板に分子線や原子線を入射し、基板にエピタキシャル成長層を形成する、高度に制御された真空蒸着法の一つである。スパッタリング法は放電などにより高いエネルギー状態となった原子が固体電極に衝突すると、侵入原子が飛び込んで来たのとは逆の方向に飛び出す原子を基板に堆積させるものである。イオンプレーティング法は真空蒸着とプラズマの複合技術であり、ガスプラズマを利用して蒸発粒子の一部をイオン化

もしくは励起粒子とし、活性化して蒸着する技術である。

### 3. レーザアブレーション法

レーザアブレーション法とはパルス発振させたレーザを集光し、高エネルギー密度にしてターゲット表面に照射することにより、照射部分からアブレーションプラズマと呼ばれる柱状粒子群 (イオン、励起原子、励起分子、中性粒子など) が爆発的に放出され、そのプラズマを成膜源としてターゲットと対向させた基板上に薄膜を堆積させる手法である。主な特徴は、高融点の物質でも成膜が可能、成膜速度が極めて速い、雰囲気条件に厳しい制約がない、薄膜はほぼターゲットと同一の組成を有する、などがある。



第1図 レーザ光のレンズによる集束

レーザ光による物質の温度上昇について検討する。第1図に示すように、広り角  $\theta$  の光線を焦点距離  $f$  のレンズで集束すると、焦点面におけるスポット径  $d$  は

$$d = f\theta$$

となる。高出力レーザの広り角は 0.01~0.001 rad であるので、焦点距離 10 mm のレンズを用いればスポット径は数十~数百  $\mu\text{m}$  となる。焦点面における集束光の強度 (パワー密度)  $F$  はレーザ出力  $P$  をスポット面積で割り、

$$F = \frac{4P}{\pi \cdot d^2}$$

と求まる<sup>(11)</sup>。パルスレーザの出力エネルギーが数 J であって、パルス幅が 1 ms ないしは出力エネルギーが数十 mJ でパルス幅が 10 ns 程度であれば、平均レーザ出力は数 kW の大きさになる。従って平均パワー密度は数~数百  $\text{MW}/\text{cm}^2$  という大きな値となる。この集束光を試料に照射すると、

$$T_0 = \frac{2(1-r)F}{K} \sqrt{\frac{\kappa \cdot t}{\pi}}$$

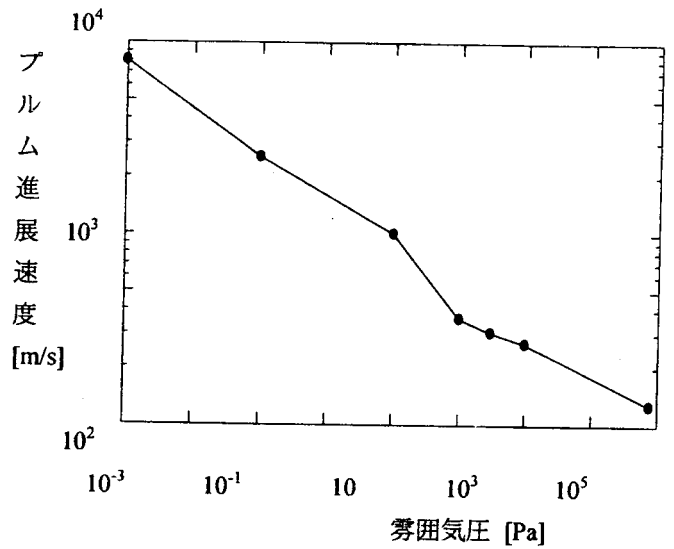
(但し、 $r$ : 反射率、 $K$ : 熱伝導率、 $\kappa$ : 熱拡散率) の表面温度<sup>(11)</sup>となる。表面上でレーザ光は全て吸収されるとすれば、この程度のレーザエネルギーで数千度 (ほとんどの物質の沸点) まで瞬間的に加熱することができ、比較的小型のレーザ装置で充分実現できることがわかる。しかし、



熱的なアブレーションではブルム中に気相と液相の状態が混在し、成膜時にドロップレットやデブリと呼ばれる非常に大きな粒子もナノメートルオーダーの微粒子に混じって堆積されることになる。

表. 4 各種レーザー光の波長と光学エネルギー

エキシマ レーザー (ArCl)	エキシマ レーザー (ArF)	エキシマ レーザー (XeF)	アルゴンイオン レーザー	Nd:YAG レーザー
175 [nm]	193 [nm]	351 [nm]	488 [nm]	1064 [nm]
7.08 [eV]	6.42 [eV]	3.53 [eV]	2.54 [eV]	1.17 [eV]

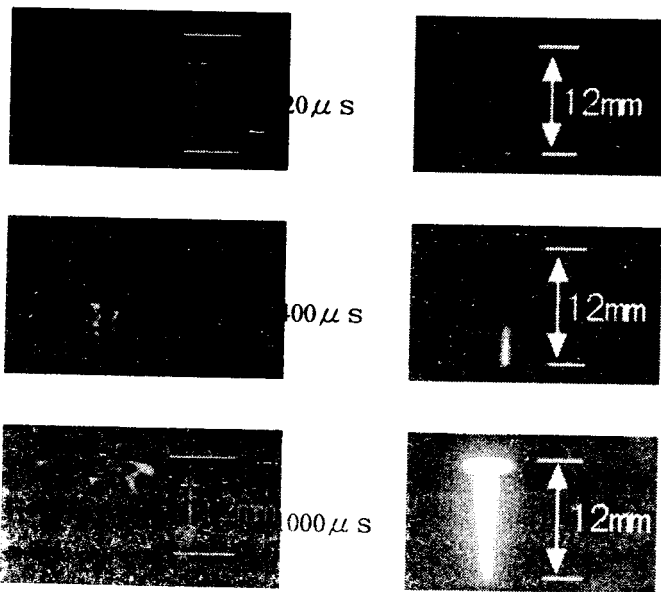


第3図 アブレーションブルムの進展速度

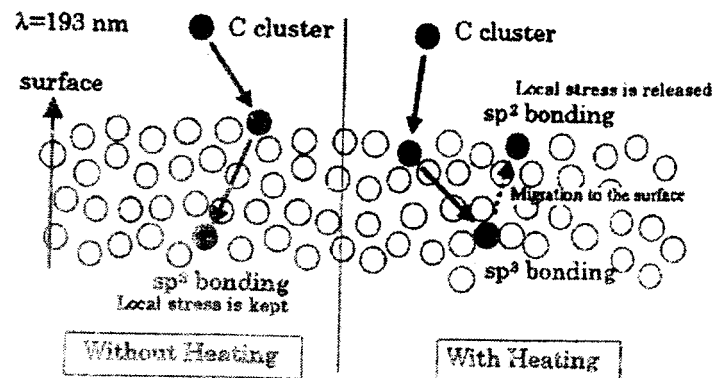
短波長のレーザーをアブレーションの光源に用いた場合には光エネルギーにより直接的に結合を切ることができる。光エネルギーはプランク定数:  $h$  と光の振動数:  $\nu$  ( $=C/\lambda$ 、但し  $C$ : 光速、 $\lambda$ : 波長) で表され、例えば  $C=C$  の結合を切る 6.3 eV 以上のエネルギーを有する光の波長は 197 nm 以下の、いわゆる紫外線領域である。一般に使用されるレーザーの種類と代表的な波長及び光エネルギーを表. 4 に示す。レーザー光は単一の波長であるため、エネルギー分布も極端に狭い単一なものとなる。また、励起状態や電離状態から基底状態方向へ遷移するときに光を放射する現象の逆過程、すなわち放射遷移とほぼ同じ波長の光を照射すれば共鳴吸収により選択的な励起を起こすことができる。

ターゲット表面から放出されたアブレーションブルムは雰囲気気体と衝突し、速度の減少と温度の低下・気体との反応などを起こす。第2図は大気中におけるアブレーションブルムの写真である。雰囲気気体との衝突により冷却された粒子をシュリーレン法で視覚化し、同時に励起状態ないしは電離状態から下準位へ遷移するときの発光も観測している。冷却された粒子群は発光している励起粒子群よりも速く移動しており、この例では 30 m/s 程度であるが、エネルギーを高め・パルス幅を狭くすることにより大気圧でも 100 m/s 程度まで速度は増加する。雰囲気気体の圧力を減少させると第3図に示すように高速となる。また、干渉計法によりプラズマ密度を測定し約  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  という結果が得られ、プラズマ CVD 法に比べて密度は非常に高いことが分かる。

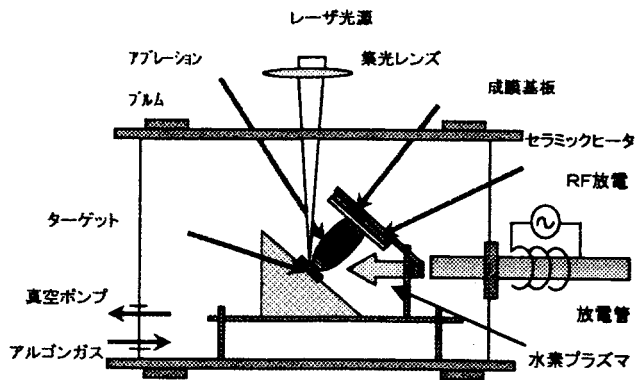
基板に到達した粒子はレーザー光源の種類や雰囲気気体の条件によって異なるが、正負のイオンや低次のクラスタイオン・励起原子・中性原子・分子・高次のクラスタなど様々な形態で堆積する。レーザーアブレーションにおける代表的な堆積モデルとしては第4図に示したサブプランテーションモデル<sup>(1,2)</sup>が挙げられ、放出粒子の運動エネルギーや基板温度によるマイグレーションなどの現象が複雑に絡み合いながら堆積を行う状態がモデル化されている。



第2図 アブレーションブルムのシュリーレン写真と発光写真の一例 (炭素ターゲット、YAGレーザー、 $E=6 \text{ J/Pulses}$ 、 $PW=4.5 \text{ ms}$ 、大気中)



第4図 サブプランテーションモデル



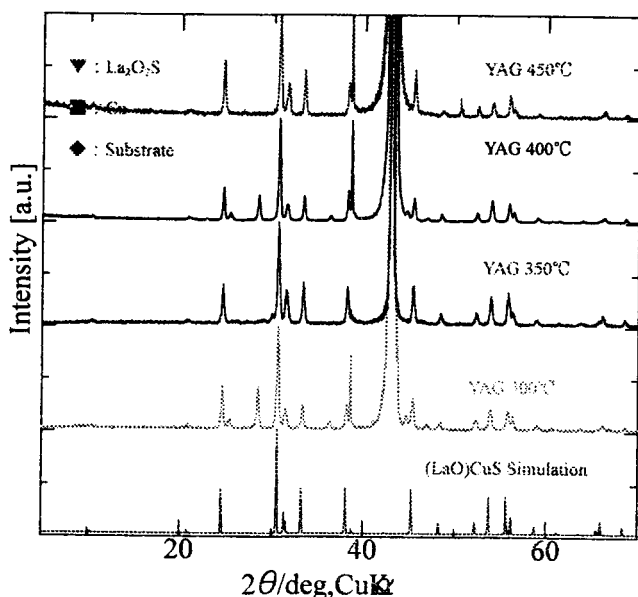
第5図 レーザアブレーション成膜装置の概略図

#### 4. 各種機能性薄膜の特性

レーザーアブレーション法により生成した機能性薄膜の代表例とその物性的・光学的・電気的特性を以下に示す。成膜装置は第5図に示すように、レーザー光源としてYAGレーザーとArFまたはKrFエキシマレーザーを用いている。雰囲気気体としてはアルゴンガスや酸素ガス・水素ガスなどを必要に応じて使用し、プラズマ支援時には誘導型高周波(周波数: 13.56 MHz)放電によってプラズマ発生を行っている。

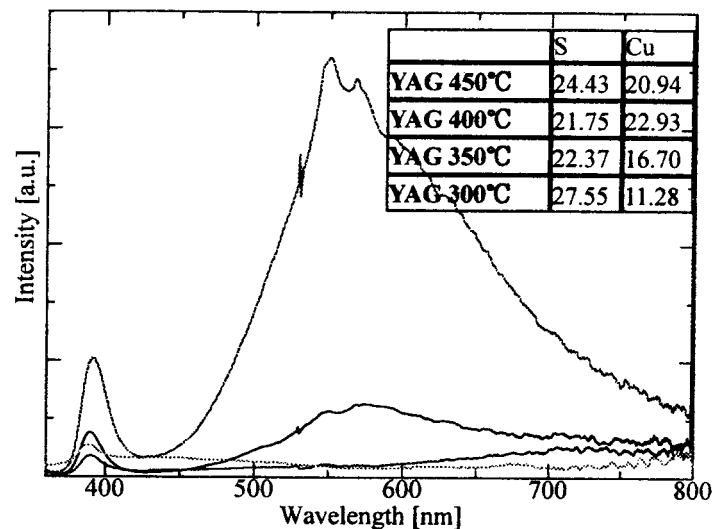
##### 4.1 発光材料(LaO)CuSの成膜と特性

(LaO)CuSはLaO層とCuS層が交互に積層するワイドギャップ(3.2 eV)の透明P型半導体であり、電気伝導の制御が可能な発光材料である。第7図に示したように、波長: 380nmにエキシトン発光、波長: 600nmに欠陥に基づく発光が確認されている。また、第6図のX線回折計(XRD)による分析結果からも明らかなように、LaやCu・O・Sの組成比やLaやCuを置換することでその発光特性の制御が可能である。本稿ではYAGレーザーによる成膜結果のみを紹介しているが、



第6図 (LaO)CuSのXRD分析結果

ArFエキシマレーザーによる成膜結果の方が組成比のずれが少なく、これに雰囲気気体として酸素ガスや酸素プラズマを加えることによって、酸素の組成比を制御できることが判明している。

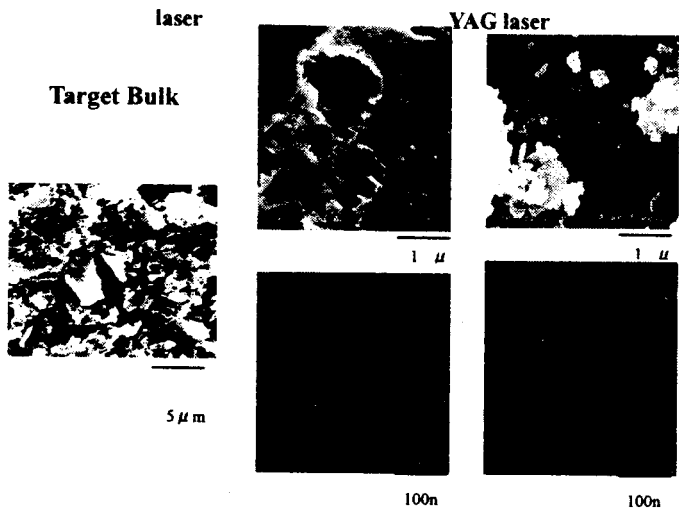


第7図 (LaO)CuSのPL発光スペクトル分布

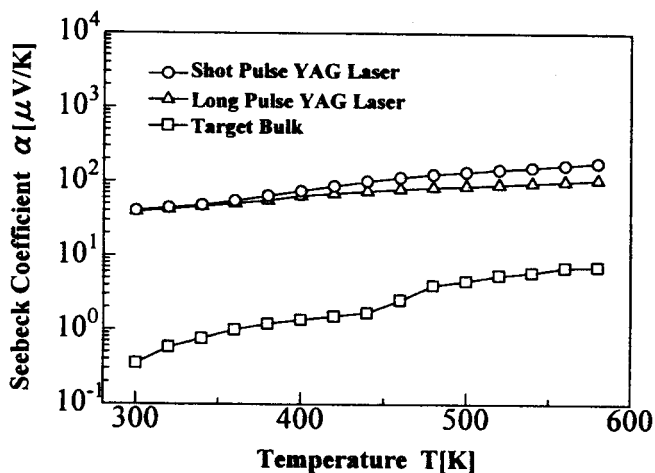
##### 4.2 熱電変換材料SiBxの成膜と特性

熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換できる熱電変換材料は小型で高信頼性かつ長寿命などの特徴を持ち、熱電発電や温度センサなどに利用されている。しかし、発電効率が5%~9%と低く、コストが高いなどの問題点があるため、高い発電効率を有する熱電変換材料<sup>(13)</sup>が求められている。現在用いられている熱電変換材料の主な種類としては室温(300 K)以下の低温度領域で高い性能を持つBi-Sb合金や、低中温域(200~500 K)で用いられるBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>などが代表的である。これに対して中高温度域(500~1200 K)では融点や性能指数の高い材料が少ないため、焼却炉の廃熱など熱源は充分であるにも関わらず利用されていないのが現状である。我々は熱電変換材料の中で、低熱伝導度、高電気伝導度、高ゼーベック係数を有し、高温化学安定性に優れている硼素過剰シリコンポライド(SiB<sub>3</sub>, SiB<sub>4</sub>, SiB<sub>6</sub>, SiB<sub>14</sub>, SiB<sub>36</sub>)に注目し、レーザーアブレーション法によって単相のシリコンポライドの薄膜化を検討<sup>(14)</sup>している。第8図はSiB<sub>6</sub>を固相反応法で作成したターゲットバルクと、それを長パルス幅(PW=0.1 ms)のYAGレーザーでアブレーション成膜したもの、短パルス幅(PW=65 ns)のYAGレーザーでアブレーション成膜した一例の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。SiB<sub>6</sub>バルクの大きさは数μmであるのに対して短パルスYAGレーザーでアブレーションした粒子は数十nmとなっており、微細化が図られている。それに伴い、バルクではSiB<sub>6</sub>以外にSiやSiB<sub>4</sub>などの混晶になっているが、アブレーションによる薄膜では単相となるため第9図に示したようにゼーベック係数などの熱電係数が良好となる。

(1) Long pulse Width YAG (2) Short pulse Width



第8図 SiB<sub>6</sub>ターゲットと成膜後のSEM写真

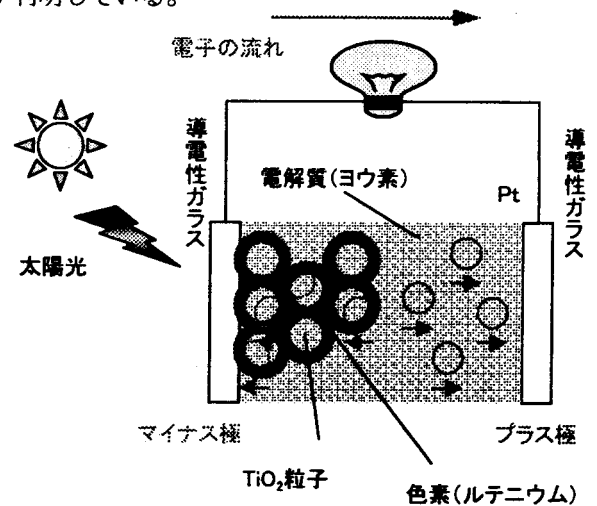


第9図 SiB<sub>6</sub>バルクと薄膜におけるゼーベック係数の温度特性

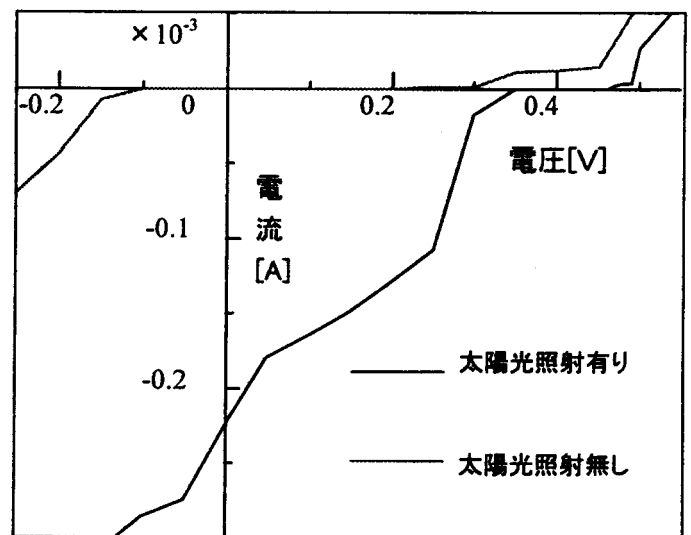
#### 4.3 光触媒材料 TiO<sub>2</sub>の成膜と特性

現在、シリコン太陽電池に替わる新しいタイプの太陽電池の開発が進められ、その一つが色素増感型太陽電池です。色素増感型太陽電池とは、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)をコーティングした導電性ガラスを負極とし、正極には白金でコーティングされた伝導性ガラス、電解質溶液としてヨウ素を用いています。TiO<sub>2</sub>は太陽光をわずかししか吸収できないため、太陽光を効率よく吸収できる色素で TiO<sub>2</sub>の表面を覆います。この色素部分で光エネルギーから電気エネルギーへの変換が行われ、TiO<sub>2</sub>を通して電流が流れ、電池として働きます。これは、シリコン太陽電池より安価に電力を供給できる太陽電池として注目を集めています。我々はこの TiO<sub>2</sub>をレーザアブレーション法で導電性ガラス上に成膜し、第10図に示したような、色素増感型太陽電池を作成した。この色素増感型 TiO<sub>2</sub>太陽電池に疑似太陽光としてキセノンランプの光を照射したときの電圧: Vに対する電流: Iの特性を第11図に示す。太陽光非照射時よりも照射時の方が逆方向電流は増大しており、光起電力効果が認められている。また、短絡電流はアルゴンガス雰囲気中で成膜したものよりも、酸素ガス雰囲気

中で成膜した色素増感型 TiO<sub>2</sub>太陽電池の方が大きくなることが判明している。



第10図 色素増感型酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)太陽電池



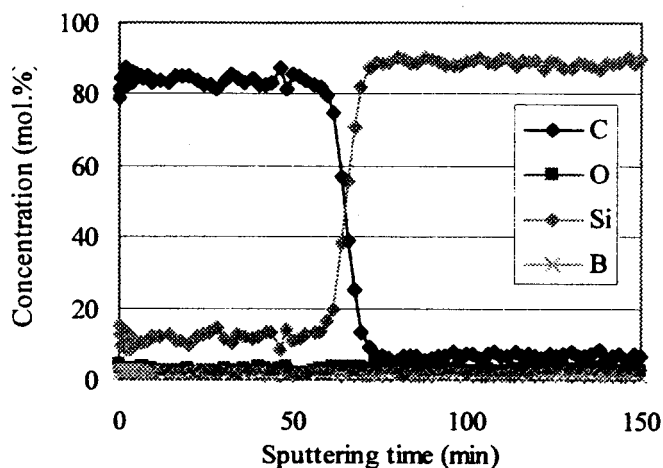
第11図 色素増感型 TiO<sub>2</sub>太陽電池のV-I特性

#### 4.4 ダイヤモンド状炭素/シリコン太陽電池の成膜と特性

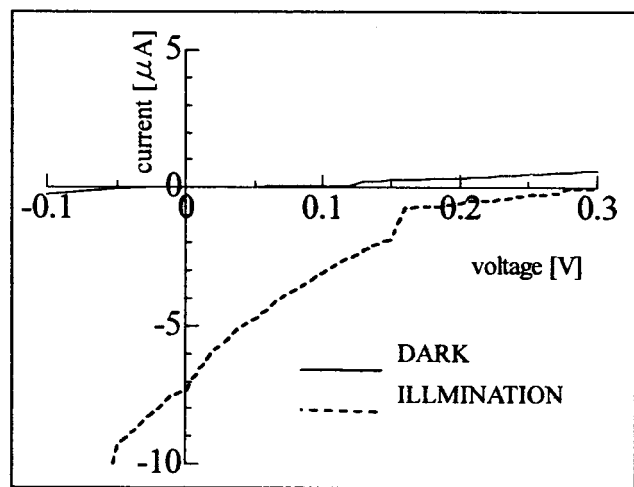
ダイヤモンド状炭素(DLC)の特徴は高硬度・低摩擦係数であり、耐磨耗性に優れ、光学的にも高透過性で、アモルファス半導体としての特性も有している。この半導体特性の内、エネルギーギャップ E<sub>g</sub>が1.4~2.2 eVの範囲で変化できることを確認しており、波長感度に選択性を持たせ、かつ透明な太陽電池の開発が可能ではないかと考えている。一般的な成膜方法であるプラズマ CVD法での p型作成には B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>・n型作成には PH<sub>3</sub>と言った毒性の強いガスを用いるため工業面において排ガス処理に非常に厳しい制約がある。そこで DLC太陽電池を作製する方法として毒性のないドーピング方法を検討し、レーザアブレーション法を用いた。具体的には、炭素粉末にボロン粉末及びリン粉末を任意の割合で混合し、プレス成型したものをターゲットとして用いる。これにレーザを照射し、アブレーションで発生した粒子群を対向させた n型



ないしはp型Si基板上に成膜することで、n-DLC/p-Siまたはp-DLC/n-Siの太陽電池薄膜を作成する。さらに酸素除去するためRF放電で水素プラズマエッチングを行った。第12図で示したように、DLCとSiの境界面などに多く分布していた酸素が水素プラズマのエッチングにより完全に消失していることが分かる。これによって第13図に示したp-DLC/n-Si太陽電池の短絡電流は水素プラズマ未処理のものよりも増大した。



第12図 オージェ電子分光測定によるp-DLC/n-Si太陽電池における深さ方向への定量分析

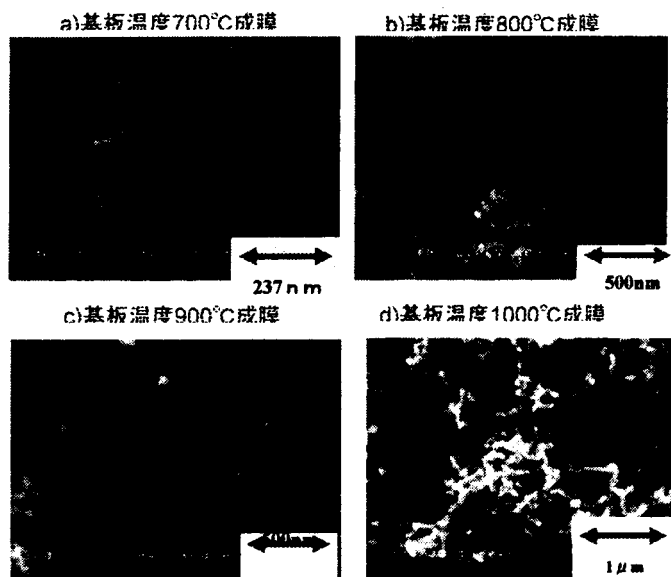


第13図 p-DLC/n-Si太陽電池のV-I特性

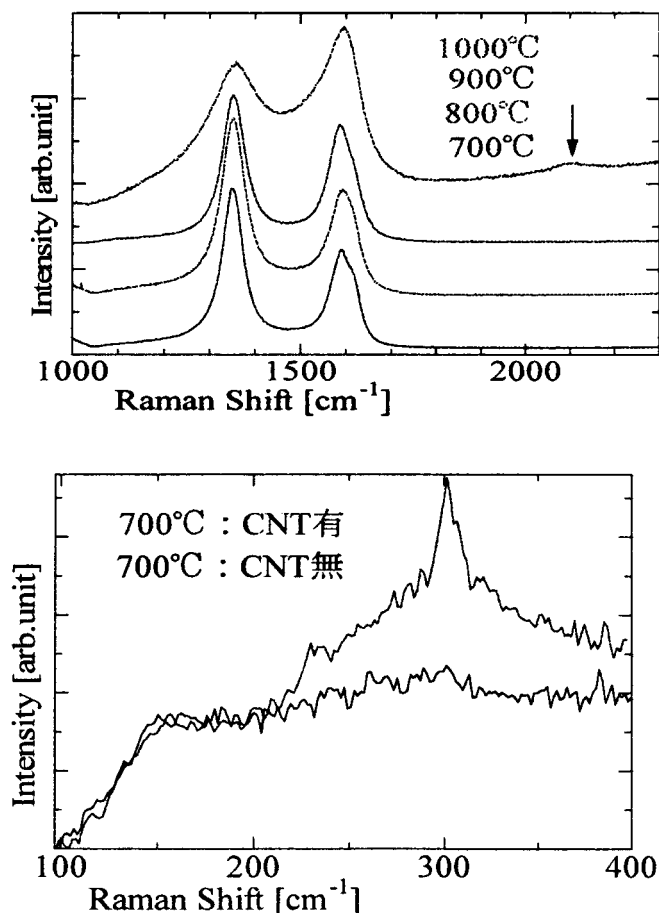
#### 4.5 カーボンナノチューブの成長と特性

カーボンナノチューブは薄膜ではないが、鉄やニッケルなどの触媒金属を1%程度混合した炭素ターゲットをレーザアブレーションし雰囲気温度を1000℃まで高めることによって成長が確認される。第14図は雰囲気温度を700~1000℃とし、鉄を触媒とした炭素ターゲットにおいてレーザアブレーションで成長したカーボンナノチューブ(CNT)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真の一例である。CNTの直径は数~40nm程度であり、多層のCNTないしは炭素繊維的

になっているものと思われる。また、ある部分ではコイル的になって成長しているものも見受けられる。比較的細いCNTにおけるラマンスペクトルを第15図に示しているが、低ラマンシフトにおいてCNTに固有なラマンピークが確認されている。



第14図 カーボンナノチューブのSEM写真



第15図 カーボンナノチューブのラマンスペクトル

## 5. まとめ

以上のように様々な材料をレーザアブレーション法によって成膜し、その機能を発揮させる特性を測定した。これらは著者等が行ってきた研究を中心に紹介したものであり、これ以外にも非常に多くの応用が報告されている。そのいずれもがレーザアブレーションの得失を十分に考慮し、プラズマ CVD などの手法を組み合わせることにより、問題点を解決していったものである。若手研究者の参考になればと期待する次第である。

最後に、本報告はハイテクリサーチセンター整備事業「ナノサイエンス研究プロジェクト」と学術フロンティア推進事業「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」による研究成果である。また、本学・先端材料科学センターと北海道大学 酒井洋輔先生・須田善行先生に感謝致します。

## 文 献

- (1) 杉原眞、後藤俊成、町好雄：「電子材料素子」オーム社，pp.16 (1994)
- (2) 中森秀樹、吉田仁紀、鈴木薫「負パルスバイアスを利用したイオンビーム蒸着法によって生成したダイヤモンド状炭素の特性」電学論 A, Vol.122, No.3, pp.274-280 (2002)
- (3) 田中武「PET ボトルにビールを詰める」電学誌, Vol.123, No.10, pp.645-647 (2003)
- (4) D. B. Geohegan : "Fast intensified-CCD photography of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> laser ablation in vacuum and ambient oxygen" Appl. Phys. Lett., Vol.60, No.22 pp.2732-2734 (1992)
- (5) 鈴木薫、升谷滋行、笠茂幸嗣、中田順治「レーザアブレーションによる義歯抗菌用酸化チタン成膜」電気学会放電研究会資料, ED-00-18, pp.31-36 (2000)
- (6) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh: Appl. Phys. Lett. Vol.64 pp.1687 (1994)
- (7) S. Koizumi, K. Watanabe, M.Hasegawa and H. Kanda : Science, Vol.292, pp.1899 (2001)
- (8) 応用物理学会／薄膜・表面物理分科会編：「薄膜作製ハンドブック」共立出版, pp.171-299 (1991)
- (9) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編：「放電ハンドブック・上巻」オーム社, pp.60 (1998)
- (10) 矢島達夫、霜田光一、稲葉文男、難波進編：「新版レーザーハンドブック」朝倉書店, pp.670-672 (1989)
- (11) 浅見義弘監修：「レーザー工学」東京電機大学出版局, pp.184-193
- (12) 小野智之、須田善行、赤澤正道、菅原広剛、酒井洋輔、鈴木薫「酸素プラズマ雰囲気中 PLD 法により堆積された炭素薄膜の評価」電気学会基礎・材料・共通部門大会

- (13) 松原覚衛：「熱電変換素子の高機能化技術」電学誌 Vol.116-A, No.3, pp.202-204 (1996)
- (14) 鈴木薫、宇留野武見、中田順治：「レーザーアブレーション法による微粒子堆積によるシリコンボライドの単相成膜」レーザー学会誌, Vol.28, No.6, pp.359-364 (2000)



鈴木 薫 (正員) 1955年2月11

日生。1978年日本大学工学部電気工学科卒業。1980年同大学大学院理工学研究科博士前期課程電気工学専攻修了。同年同大学工学部助手。専任講師を経て1996年助教授、現在に至る。工学博士。主に放電工学・電気材料・レーザ応用の研究に従事。

電気学会、レーザー学会、応用物理学会、放電学会会員。

E-mail: kaoru@ele.cst.nihon-u.ac.jp

## Effects of Oxygen and Substrate Temperature on Properties of Amorphous Carbon Films Fabricated by Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition Method

Tomoyuki ONO<sup>1</sup>, Yoshiyuki SUDA<sup>1</sup>, Masamichi AKAZAWA<sup>1</sup>, Yosuke SAKAI<sup>1</sup> and Kaoru SUZUKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, North 13 West 8, Sapporo 060-8628, Japan

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, College of Science and Technology, Nihon University, Tokyo 101-8308, Japan

(Received December 6, 2001; revised manuscript received March 8, 2002; accepted for publication March 19, 2002)

Amorphous carbon (a-C) thin films were deposited on Si (111) substrates by an oxygen RF plasma-assisted pulsed laser deposition (PLD) method at an oxygen pressure of 53 mPa, as well as in vacuum and oxygen gas ambient at 53 mPa for comparison, at substrate temperatures ( $T_{\text{sub}}$ ) between room temperature and 480°C. An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that the highest  $\text{sp}^3$  content of the film was 58% in oxygen plasma PLD at  $T_{\text{sub}} = 410^\circ\text{C}$ . Under this condition, the film surface morphology was shown to be quite smooth with a roughness of about 5 nm, by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Effects of the oxygen plasma and the substrate temperature on the film properties were examined. [DOI: 10.1143/JJAP.41.4651]

KEYWORDS: amorphous carbon (a-C), pulsed laser deposition (PLD), oxygen plasma, substrate temperature, XPS, SEM, Raman spectroscopy, graphite, diamond

### 1. Introduction

It is well known that amorphous carbon (a-C) films have many useful properties such as mechanical hardness, optical transparency near the infrared (IR) range, high thermal conductivity, high electrical resistivity, low frictional coefficient and chemical inertness.<sup>1)</sup> Therefore, a-C films will be widely used in fields of industrial coatings, tribological materials and corrosion protection. The film consists of two components, that is, diamond ( $\text{sp}^3$ -bonded carbon) and nondiamond. The  $\text{sp}^3$ -bonded/non- $\text{sp}^3$ -bonded carbon ratio, which depends strongly on the preparation conditions, influences the aforementioned physical and chemical properties of a-C film.<sup>2–8)</sup>

Pulsed laser deposition (PLD) is an excellent method for the fabrication of a-C films, because it can generate highly energetic carbon clusters on a substrate. Consequently, diamond-rich films are obtained at relatively low substrate temperatures.<sup>9)</sup> However, particularly when laser beams with long wavelengths are used, micrometer-sized droplets are also deposited on the film, which is undesirable for industrial applications.

In plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of a-C films, atomic oxygen generated by electron impact dissociation is known to remove the nondiamond component and hence to cause selective diamond component growth.<sup>8)</sup> In PLD, as well, when oxygen is introduced into a reactor, it is reported that atomic and excited oxygen enhances diamond formation.<sup>10,11)</sup> In oxygen-plasma-assisted PLD, since much atomic and excited oxygen is produced, selective growth of the diamond component may be expected.

In the present study, we deposit a-C films by a PLD method carried out in oxygen RF plasma ambient. The film properties are analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy. The effects of the oxygen plasma and substrate temperature on the film properties are examined.

### 2. Experimental Setup and Procedure

The experimental setup is illustrated in Fig. 1. A focused ArF excimer laser beam was irradiated onto a sintered

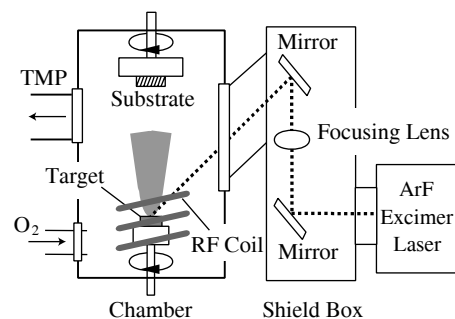


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

Table I. Experimental condition.

Ablation laser:	ArF excimer laser (193 nm, 20 ns)
Laser fluence:	2.1 J cm <sup>-2</sup>
Repetition rate:	20 Hz
Target (purity):	Graphite (99.999%)
Base pressure:	<6.5 × 10 <sup>-4</sup> Pa
Ambient gas (pressure):	Oxygen (53 mPa)
Substrate:	Si (111)
Substrate temp. $T_{\text{sub}}$ :	RT–480°C
Target–substrate distance:	33 mm
Plasma input power:	0, 20 W
Deposition time:	30–60 min

graphite target. A radio frequency (RF) plasma was generated in a RF coil. Carbon films were deposited on Si (111) substrates in vacuum, in 53 mPa oxygen gas and in 53 mPa oxygen plasma. Experiments were attempted at other pressures up to ~20 Pa, but no deposition occurred. The pressure of 53 mPa was found to be favorable for revealing the differences among the present three ambients. The typical deposition rates in vacuum, oxygen gas and oxygen plasma at a substrate temperature ( $T_{\text{sub}}$ ) of 400°C were about 1.5, 1.3 and 0.7 nm/min, respectively. Table I shows the present experimental conditions.

In an XPS (X-ray source: Mg K $\alpha$  (1253.6 eV); pass energy: 75 eV) analysis of the film, we referred to Au spectra to calibrate the binding energy of C (1s). Gold spots were

Table II. Decomposing data of C (1s) spectra.

Content	FWHM (eV)	Peak position (eV)
Diamond	1.1	285.5
Graphite	1.1	284.1

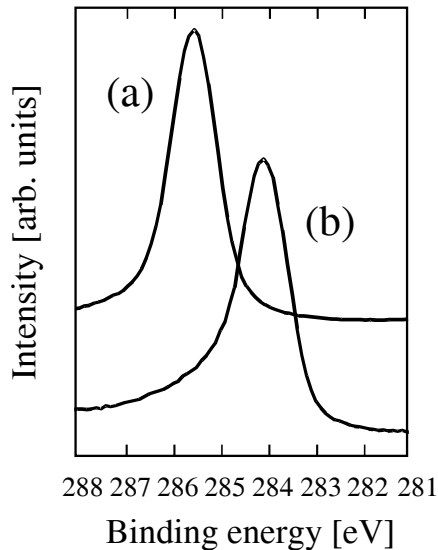


Fig. 2. C (1s) spectra. (a) Polycrystalline diamond film deposited by plasma CVD, and (b) crystalline graphite.

deposited by vacuum evaporation in some small areas ( $\sim\phi$  100  $\mu\text{m}$ ) on the film before the analysis. The binding energy of Au (4f) was 83.57 eV using the present XPS instrument.

The C (1s) spectra were decomposed into “diamond (100%  $\text{sp}^3$  carbon)”, “graphite (100%  $\text{sp}^2$  carbon)” and “unidentified” components using the peak values and full-widths at half maxima (FWHMs) listed in Table II. These data were obtained from the spectra of polycrystalline diamond (pc-diamond) (Kobe Steel Ltd.) and crystalline graphite (c-graphite) samples obtained using the present XPS instrument shown in Fig. 2.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Morphology of film surface

Figure 3 shows SEM micrographs of the films deposited in (a) vacuum, (b) oxygen ( $\text{O}_2$ ) gas and (c)  $\text{O}_2$  plasma at an  $\text{O}_2$  pressure  $p_{\text{O}_2}$  of 53 mPa at  $T_{\text{sub}} \sim 400^\circ\text{C}$ . As is clearly seen, the surface morphology of the film formed in vacuum and in  $\text{O}_2$  gas is rough. In particular, about 300-nm-sized particles are seen on the film prepared in the  $\text{O}_2$  gas. In contrast, the film surface obtained in the  $\text{O}_2$  plasma is quite smooth.

PLD in gas ambients is well known as a fabrication technique of fine particles, particularly nm-sized particles (nanoparticles).<sup>12)</sup> Here, it is thought that ablated atoms and molecules cool due to collisions with ambient gas atoms and/or molecules and condense into nanoparticles. In  $\text{O}_2$  gas ambient, fine carbon particles with a diameter of  $\sim 100$  nm were formed, as shown in Fig. 3(b). On the other hand, on the film deposited in  $\text{O}_2$  plasma no  $\sim 100$ -nm-order particles are seen, even at the same  $p_{\text{O}_2}$  as in the case of  $\text{O}_2$  gas [see Fig. 3(c)]. In order to examine whether the plasma inhibited particle formation in the ablation plume or on the film

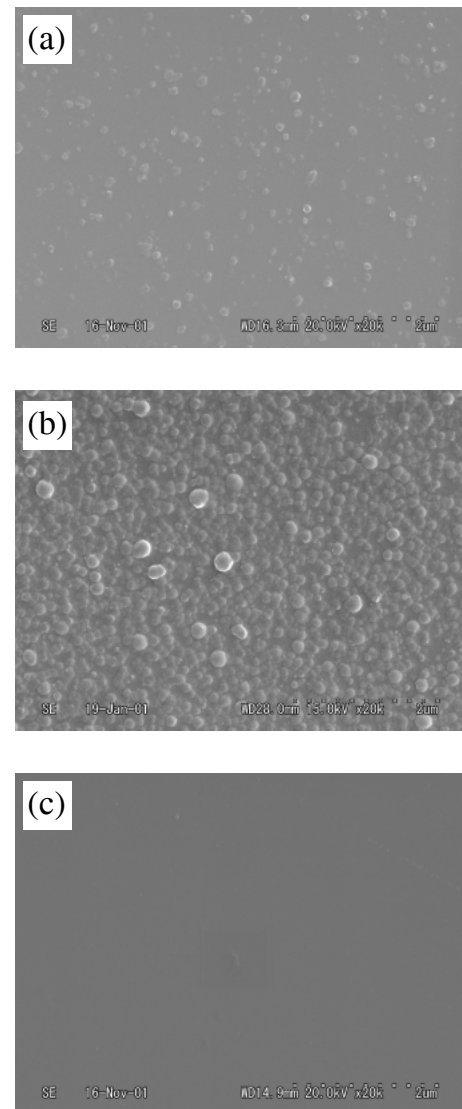


Fig. 3. SEM micrographs of the films deposited at  $T_{\text{sub}} \sim 400^\circ\text{C}$  in (a) vacuum, (b) 53 mPa oxygen gas and (c) 53 mPa oxygen plasma.

surface, the carbon film prepared in  $\text{O}_2$  gas [e.g., the film shown in Fig. 3(b)] was exposed to oxygen plasma for 30 min (= deposition time) using the same arrangement of the coil, target and substrate as in the experiment resulting in Fig. 3(c). However, the  $\sim 100$ -nm-order particles remained without any appreciable change in size. This result suggests that the smooth film surface was not treated directly with  $\text{O}_2$  plasma, but  $\text{O}_2$  plasma restrained the formation of  $\sim 100$ -nm-order particles in the plume, and/or did not allow the particles to reach the substrate if they were generated in the plume. These speculations may be supported also by the following findings. (1) In  $\text{O}_2$  plasma, atomic and reactive oxygen, which are produced in significant amounts by electron collision, may etch the graphite component<sup>8)</sup> in the plume. (2) As in dense  $\text{SiH}_4$  plasmas,  $\sim 100$ -nm-sized particles are formed with negative charge,<sup>13)</sup> and these negatively charged particles may not reach the substrate due to a strong electric field formed in the plasma sheath surrounding the substrate.

Figure 4 shows an AFM image of the film surface shown in Fig. 3(c). The imaged area is  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . It is clearly shown that nanometer-scale fine convex structures cover the

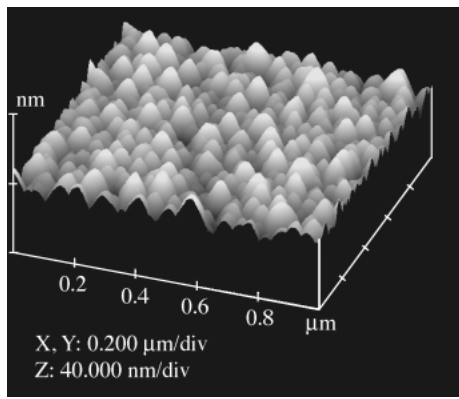


Fig. 4. AFM image of sample shown in Fig. 3(c).

entire surface of the film. These convex structures are not formed by deposition of fine nanoparticles grown in the plume, but are composed of migrated C clusters which impinged into the film subsurface since this surface was prepared at 400°C.<sup>14)</sup>

### 3.2 Film Composition

Figure 5 shows C (1s) XPS spectra of the films obtained in

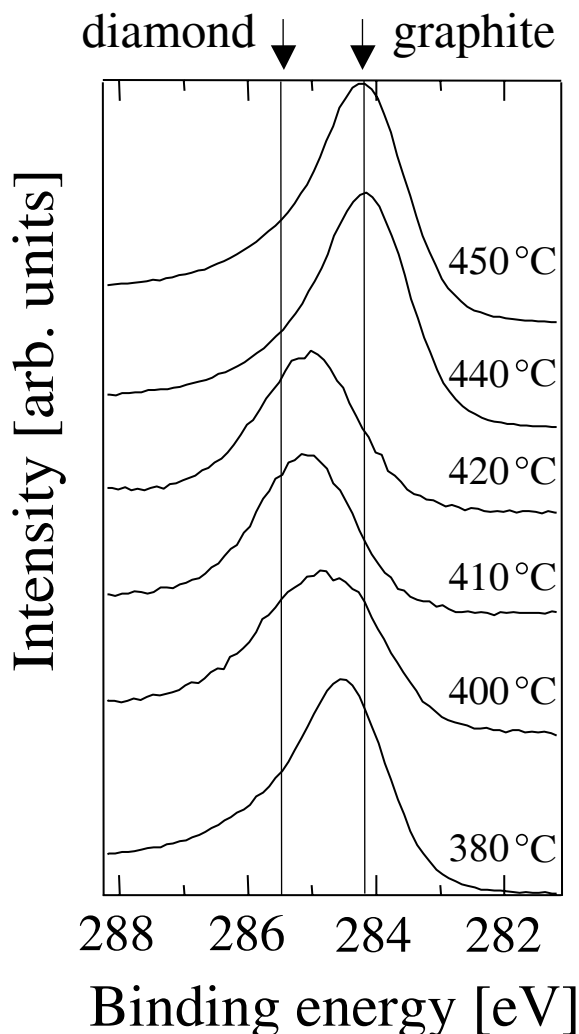


Fig. 5. C (1s) spectra of the films in oxygen plasma at  $p_{O_2} = 53$  mPa.

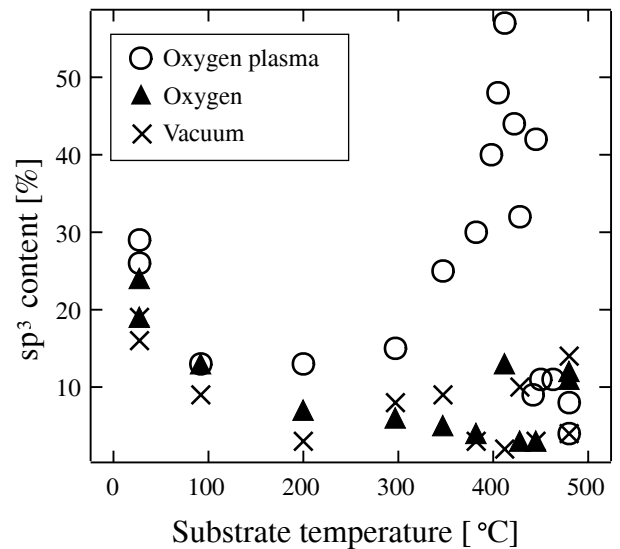


Fig. 6.  $sp^3$  content as a function of the substrate temperature.

the  $O_2$  plasma PLD at  $T_{sub}$  between 380°C and 450°C. At  $T_{sub} \sim 410^\circ C$ , the peak binding energy (BE) of the film is close to that of [pc-diamond] (BE = 285.5 eV). However, above 420°C, the BE approaches that of c-graphite (BE = 284.1 eV).

Figure 6 shows the  $sp^3$  content of the films as a function of  $T_{sub}$ . In vacuum and in  $O_2$  gas ambient, the  $sp^3$  content decreases gradually with the increase of  $T_{sub}$  and no appreciable differences are seen. However, in the  $O_2$  plasma, although the  $sp^3$  content decreases with  $T_{sub}$  below 100°C, it increases with  $T_{sub}$  and finally reaches a maximum value of 58% at  $T_{sub} = 410^\circ C$ . For  $T_{sub} > 410^\circ C$  the  $sp^3$  content rapidly drops with  $T_{sub}$ . Above 450°C the  $sp^3$  content becomes only a 2–3% in any ambient.

It is difficult to explain why the distinct peak of the  $sp^3$  content appears at  $T_{sub} = 410^\circ C$  in  $O_2$  plasma PLD. However, the following previously reported results will help us to understand this peak. 1) In the microwave plasma-enhanced CVD experiment, the  $sp^3$  bond number decreases with increasing  $T_{sub}$ , and addition of  $O_2$  gas significantly influences the growth of diamond films below 500°C, through the etching of nondiamond carbon component with O and active species.<sup>8)</sup> Another example is the oxidation effect observed at around 500–600°C.<sup>11)</sup> 2) Deposition of a-C from appropriate energy ion beams ( $\sim 100$  eV) promotes  $sp^3$  bonding,<sup>7)</sup> so the plasma sheath could accelerate  $C_n^+$  to the appropriate energy. 3) The deposition rate of the films in  $O_2$  plasma PLD was significantly lower than that in other ambients at  $T_{sub} \sim 400^\circ C$ . This may indicate selective etching of nondiamond carbon components.<sup>8)</sup>

Based on the results presented above, we conclude that appropriate energy impinging onto the substrate for  $C_n^+$  due to sheath formation was obtained in  $O_2$  plasma PLD at 410°C. More efficient etching of nondiamond components would shift the favorable  $T_{sub}$  for  $O_2$  addition in PLD or CVD.<sup>8,11)</sup>

Figure 7 shows Raman spectra of the films deposited in (a) vacuum, (b) oxygen gas and (c) oxygen plasma of 53 mPa at  $T_{sub} = 410^\circ C$ . The spectra in Figs. 7(a) and 7(b) clearly show two peaks at  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  (indicating c-graphite G)



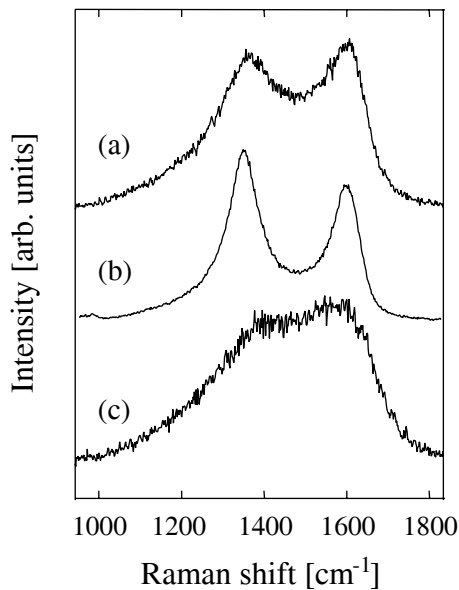


Fig. 7. Raman spectra of the carbon films deposited in (a) vacuum, (b) oxygen and (c) oxygen plasma of 53 mPa at  $T_{\text{sub}}$  of 410°C.

and  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  (indicating disordered nanometer-size graphite D). This structure represents a typical property of glassy carbon.<sup>15)</sup> The G peak originates in lattice vibrations in the crystal face, and the D peak originates in crystalline graphite with nanometer size. The appearance of the D peak indicates disordered graphite. When the defects in the crystalline graphite increase and their size is reduced below 2 nm, the intensity of the D peak starts to decrease.<sup>6)</sup> Hence, the Raman spectra of a-C show broad peaks, and consequently, Fig. 7(c) corresponds to the a-C spectra. These results appear to be consistent with those obtained from the XPS analysis.

#### 4. Conclusions

Amorphous carbon thin films on a Si (111) substrate were prepared by an oxygen-plasma(53 mPa)-assisted PLD method and were compared with those prepared in vacuum and oxygen gas (53 mPa). Effects of the oxygen plasma and substrate temperature on the  $\text{sp}^3$  bonding content were examined. The results are summarized as follows.

- (1) The film surface deposited in oxygen plasma of 53 mPa was composed of nanometer-sized particles, although on the surface prepared in oxygen gas, particles with diameters of approximately 300 nm were grown.
- (2) The maximum  $\text{sp}^3$  content of the film was 58% in the oxygen plasma at  $T_{\text{sub}} = 410^\circ\text{C}$ , though the  $\text{sp}^3$  content deposited in vacuum and  $\text{O}_2$  gas decreased monotonically with the increase of  $T_{\text{sub}}$  below 450°C.
- (3) The Raman spectra of the film obtained in the oxygen plasma at  $T_{\text{sub}} = 410^\circ\text{C}$  exhibited a typical amorphous carbon property, although the films deposited in oxygen and vacuum ambients were of a typical glassy carbon.

#### Acknowledgements

The authors are grateful to Professor H. Sugawara and Dr. M. A. Bratescu at Hokkaido University, and Drs. J. Tsujino and N. Homma at Hokkaido Electric Power Company for helpful discussions.

- 1) O. Takai: *New Diamond* **16** (2001) 15 [in Japanese].
- 2) A. H. Jayatissa, F. Sato, N. Saito, H. Ohnishi, K. Takizawa, Y. Nakanishi and T. Yamaguchi: *Mater. Sci. & Eng. B* **55** (1998) 143.
- 3) G. Reisse, B. Keiper, S. Weissmantel and U. Falke: *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 500.
- 4) F. Qian, R. Singh, S. K. Dutta and P. P. Pronko: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3120.
- 5) M. A. Capano and N. T. McDevitt: *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 431.
- 6) A. C. Ferrari and J. Robertson: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095.
- 7) J. Robertson: *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 984.
- 8) Y. Liou, R. Weimer, D. Knight and R. Messier: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 437.
- 9) P. T. Murray and D. T. Peeler: *J. Electron. Mater.* **23** (1994) 855.
- 10) T. Yoshitake, T. Nishiyama and K. Nagayama: *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 689.
- 11) M. Yoshimoto, K. Yoshida, H. Maruta, Y. Hishitani, H. Koinuma, S. Nishio, M. Kakihana and T. Tachibana: *Nature* **399** (1999) 340.
- 12) Y. Suda, T. Ono, M. Akazawa, Y. Sakai, J. Tsujino and N. Homma: *Thin Solid Films* **374** (2000) 287.
- 13) Y. Watanabe: *Plasma Phys. Control. Fusion* **39** (1997) A59.
- 14) T. Yoshitake, T. Nishiyama, H. Aoki, K. Suizu, K. Takahashi and K. Nagayama: *Trans. IEE Jpn. A* **119** (1999) 1147 [in Japanese].
- 15) D. G. McCulloch, S. Prawer and A. Hoffman: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5905.

# High-Repetition-Frequency Short Pulses in a VHF Discharge-Excited Slab-Type Carbon Dioxide Laser Using an Ultrasonic Vibrator

AKIRA MORI and KAORU SUZUKI  
Nihon University, Japan

## SUMMARY

We propose a novel method for producing high-repetition-frequency short pulses with a halved confocal configuration consisting of an unstable concave–convex resonator in a very high frequency (VHF) discharge-excited slab-type carbon dioxide laser. This method utilizes a fully reflective concave mirror with variable curvature which can be controlled by a piezoelectric device.

In general, slab lasers are modulated directly by varying the pulse voltage. However, because plasma fluctuation occurs at the pulse transitions, the repetition frequency is less than 10 kHz and the minimum pulse width is 1  $\mu$ s. On the other hand, in our method there is no disturbance of the plasma, because the power source is not modulated. There is also little mechanical constraint, because we use a piezoelectric device. As a result, pulse shortening with a high repetition rate is possible. The pulse shape is well reproduced by a three-level rate equation.

The mechanism of the method involves changes in ejection efficiency with periodic variation of the radius of curvature of the mirror. Good agreement between observations and calculations was also obtained for the peak power and the pulse width.

In this paper we compare measurements with calculations. The possibility of achieving high repetition rate oscillation and pulse shortening by this method is examined. The results confirm the possibility of achieving a repetition frequency between 1.4 kHz and 170 kHz. The shortest pulse width that can be achieved is 160 nanoseconds. © 2003 Wiley Periodicals, Inc. *Electr Eng Jpn*, 146(3): 1–7, 2004; Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI 10.1002/eej.10127

**Key words:** slab-type carbon dioxide laser; unstable resonator; short pulse; repetition frequency; waveform.

## 1. Introduction

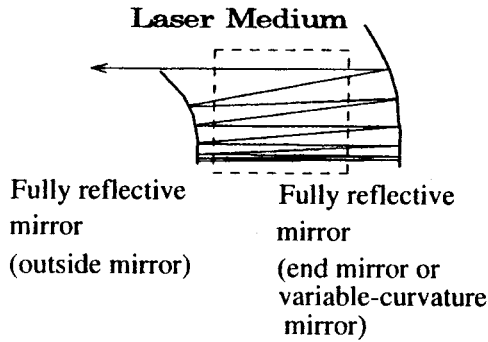
Carbon dioxide lasers are widely used for machining because of their high efficiency, high power, and high absorption factor in various materials. When using these lasers for machining, it is desirable to generate short pulses, which improve the thermal effect and machining accuracy. Such laser systems require small size, high power, high efficiency, and a high repetition frequency at low cost [1]. Thus we have studied the generation of short pulses at high repetition rates in slab-type carbon dioxide lasers [2–6], which are small in size and have high efficiency.

The laser under consideration has a broad medium, and unstable resonators are widely used [7, 8]. Power supply modulation is used to produce pulses. But the repetition frequency does not exceed about 10 kHz owing to afterglow. Therefore, a method of producing short pulses at high frequencies is needed. We have produced short pulses by the cavity damping method, in which the form of the optical resonator is changed. The laser medium can be made constant, because the input power cannot be modulated, which prevents afterglow. Changing the shape of the totally reflective mirror used in the unstable resonator is also possible. Switching between pulsed oscillation and continuous-wave oscillation is easily realized in this method.

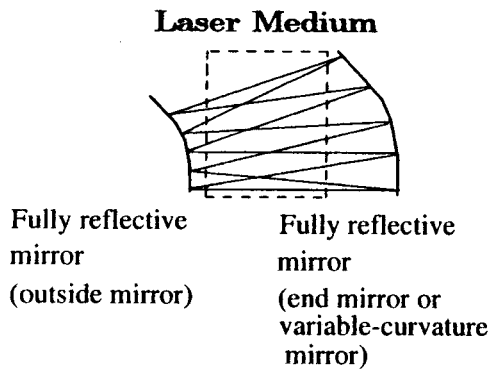
We earlier conducted research on the composition of devices such as variable curvature mirrors. However, the relation of the frequency and the pulse width to the method of mirror vibration is uncertain. In this paper we describe an investigation of these relationships in connection with pulse generation, in which we use both numerical analysis based on the rate equation and experiments.

## 2. Experimental System and Method

Figure 1 shows the halved confocal configuration of the unstable concave–convex resonator. This resonator consists of two fully reflective mirrors with a variable radius of curvature. The laser beam is amplified by reflection and



(a) Output condition (unstable resonator)



(b) Amplification condition

Fig. 1. Principle of the proposed method.

passage between the output-side mirror and the end mirror of this resonator.

The radius of curvature of the end mirror is variable. When the radius is small, laser output is not verified. The laser beam is confined within the resonator and reflected between the end mirror and the output mirror [Fig. 1(a)]. The laser beam is only amplified under this condition (amplification condition).

When the radius of curvature of the end mirror is large, laser output is obtained from the output mirror (edge point). Figure 1(b) shows this condition. Laser output is verified (output condition).

When the radius of curvature of the end mirror is varied from the amplification condition to the output condition by a piezoelectric device, we can obtain short pulses by the cavity damping method.

Figure 2 shows a sketch of the experimental system. The slab laser tube has two opposing copper electrodes 430 mm in length and 35 mm wide with a constant spacing of 2 mm. Pyrex glass is used for the spacer. A gas mixture consisting of  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:2:7$  flows at a constant pressure of 35 Torr, and the laser medium is caused to discharge by a high-frequency power source. Its frequency is 100

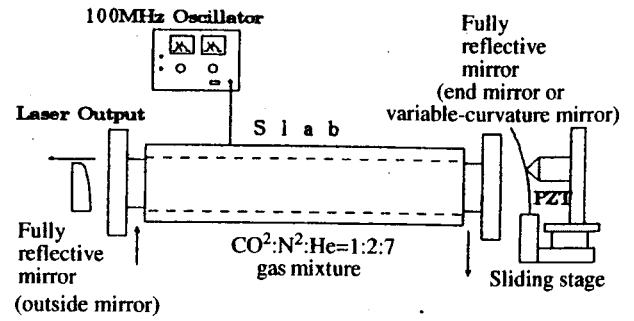


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

MHz and the discharge power is 320 W. The output mirror of the resonator is a totally reflective mirror with a constant radius of curvature (gold coated, radius of curvature 4400 m, length 25 mm, Mie Kougaku Corp.). The end mirror is a totally reflective mirror whose radius of curvature can be varied. The length of the resonator is 0.6 m. When the radius of curvature of the end mirror is adjusted to 5.6 m, the output laser power from the resonator reaches its maximum (output condition). The power output decreases rapidly in the vicinity of that radius of curvature [15].

The end mirror is made of phosphor bronze and is 16 mm long, 30 mm wide, and 0.3 mm thick. The radius of curvature of the end mirror can be adjusted by means of a sliding stage (Sigma Kouki Co., Ltd.) and a piezoelectric device (PZT, resonant frequencies 60 and 100 kHz, Tokin Co., Ltd.). The distance between the fixed and displaced points is 25 mm.

The fixed radius of curvature of the end mirror is set by a sliding stage, controlled by a direct current (DC) voltage. The piezoelectric device produces variation of the radius of curvature, controlled by an AC voltage. The end mirror on the sliding stage is given a constant radius of curvature and continuous oscillation is produced. An ultrasonic vibrator produces fast variations in the radius of curvature and a pulsed output is obtained. The ultrasonic vibrator is capacitively driven with correction for hysteresis.

The laser power in pulsed oscillation was measured with a CdTe photodetector (Vigo Systems, R005-2), and the output in continuous-wave (CW) oscillation was measured with a thermocouple (Ophir, AN/2). The vibration displacement of the ultrasonic vibrator was measured with an ultrahigh-precision noncontact displacement meter (Optometric OM-10).

### 3. Use of the Rate Equation

The three-level model shown in Fig. 3 is widely used in analyzing oscillation in carbon dioxide lasers by means of the rate equation. The rate equation derived from this model is as follows:



Table 1. Parameter values used in numerical calculation

Pumping rate	P	30 Hz
Rate of (0,0,1)-(0,0,0) vibrational relaxation	$R_{10}$	2.5 kHz
Rate of (0,0,1)-(1,0,0) vibrational relaxation	$R_{12}$	50 Hz
Rate of (1,0,0)-(0,0,0) vibrational relaxation	$R_{20}$	870 kHz
Total molecule density	M	$3.5 \times 10^9$
Cavity-loss rate	k	54.7 MHz
Coefficient of spontaneous emission	A	0 Hz

$$\frac{dn}{dt} = Bn(M_1 - M_2) + AM_1 - kn \quad (1)$$

$$\frac{dM_0}{dt} = R_{10}M_1 + R_{20}M_2 - (P + R_{02})M_0 \quad (2)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = -Bn(M_1 - M_2) + PM_0 - (R_{10} + R_{12})M_1 + R_{21}M_2 \quad (3)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = Bn(M_1 - M_2) + R_{12}M_1 + R_{02}M_0 - (R_{20} + R_{21})M_2 \quad (4)$$

Here  $n$  is the photon density,  $M_i$  is the molecular density ( $i = 0, 1, 2$ ) of the energy levels in question,  $k$  is the cavity loss factor,  $P$  is the pumping probability,  $A$  is the spontaneous emission coefficient,  $B$  is the stimulated emission coefficient, and  $R_{ij}$  is the transition rate between energy levels  $i$  and  $j$ .

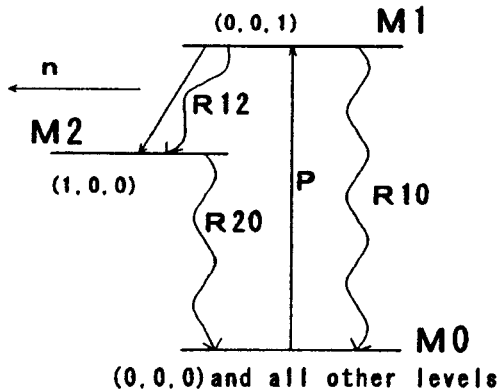


Fig. 3. Energy-level model of CO<sub>2</sub> laser (three-level laser) oscillator system.

The transition rate from low energy levels to high energy levels was taken as 0 Hz because of its smallness compared with the reverse process. The spontaneous emission coefficient  $A$  was taken to be 0 Hz in comparison with the stimulated emission coefficient  $B$ . The other numerical values were obtained from experiments or from Refs. 9–14.  $M$  represents all molecular densities ( $= M_0 + M_1 + M_2$ ) of the carbon dioxide molecules. In analyzing the pulsed operation produced by this method, the cavity loss factor was varied, because it depends on the ejection rate of the resonator, which in turn depends on the changing shape of the resonator [15].

## 4. Results and Discussion

### 4.1 Effect of vibratory displacement on pulse generation

Figure 4 shows the effect of the vibratory displacement on pulse generation. The oscillation frequency is 60 kHz. The measurements and calculations are in good agreement. The pulse width decreased and the peak power increased with increasing vibration displacement. At constant frequency, a state with large vibration displacement moves more rapidly into the output state because a time of 1 cycle is still sufficient for the generation of a population inversion. Thus, laser output will be obtained quickly and short-pulse oscillation should occur. In addition, the pulse width and peak power showed a gradual, linear change as a function of the vibratory displacement. Thus, it appears that varying the vibratory displacement allows pulsed oscillation to be controlled easily.

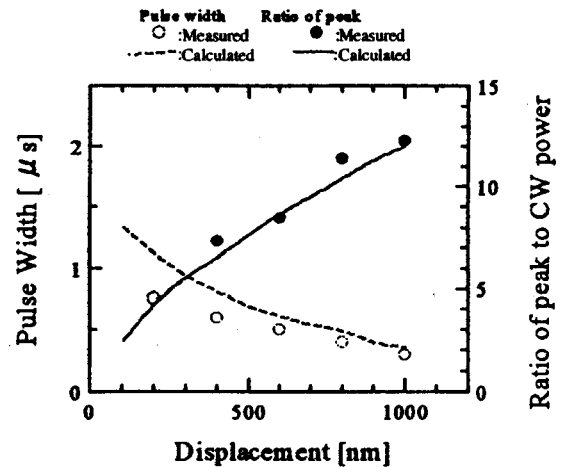


Fig. 4. Effect of vibration displacement on pulse width.

## 4.2 Effect of bias on pulse generation

Figure 5 shows the effect of the bias on pulse generation. The value at which the radius of curvature increases most, which is a measure of the change in the size of the mirror curvature, was defined as the bias. In the presence of vibration, at an oscillation frequency of 60 kHz, the size of the vibratory displacement was 1.0  $\mu\text{m}$ . We found that short pulses were obtained when the bias was 5.6 m, that is, the radius of curvature was reduced above 5.6 m. A high peak power was obtained under this condition.

The size of the vibration displacement varied considerably with changes in the bias. At a radius of curvature of 5.6 m, which yielded a stronger output power than when a second peak was produced near a bias value of 5.625 m, the variation was irregular due to the timing. Thus, the vibration displacement is varied more easily in pulsed oscillation control than the bias.

## 4.3 Effect of vibration frequency on pulse generation

Figure 6 shows the pulse shapes when the oscillation frequency of the vibrator is varied. The vibration displacement is assumed to be 200 mm. The upper panel presents experimental results and the lower panel presents calculation results. The plots, from top to bottom, show the resonator length, light wave, photon density, upper level density, lower level density, and ejection rate. At an oscillation

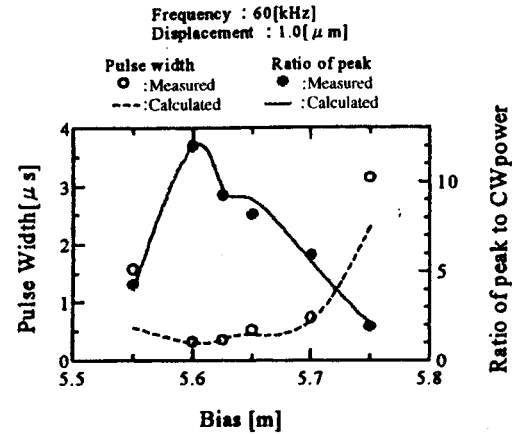


Fig. 5. Effect of bias on pulse width.

frequency of 100 kHz, the pulsed oscillations reach the peak power and the pulse width becomes short. At both higher and lower frequencies, the pulses are wider and lower than at the peak intensity.

The calculation results indicate that the rapidity of attainment of the output state increases at high repetition frequencies, but the pulse spacing becomes short and sufficient amplification cannot be obtained. At a low repetition frequency the pulse spacing increases and sufficient amplification can be obtained, but the rapidity of attainment of the output state decreases and the duration of pulsed oscillation

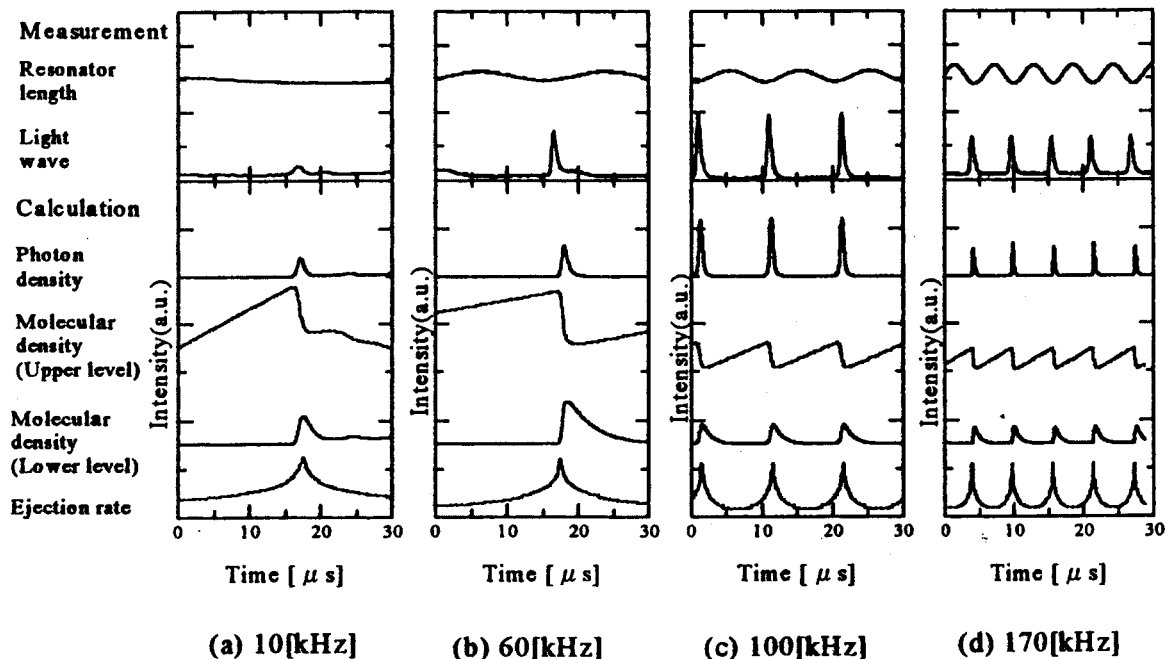


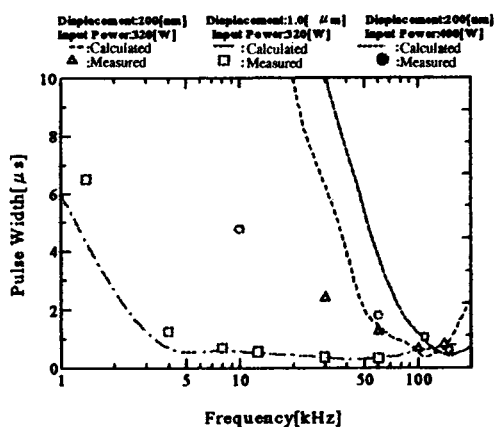
Fig. 6. Effect of vibration frequency on pulse waveform.

lation gradually increases. These appear to be the reasons for the occurrence of the peak.

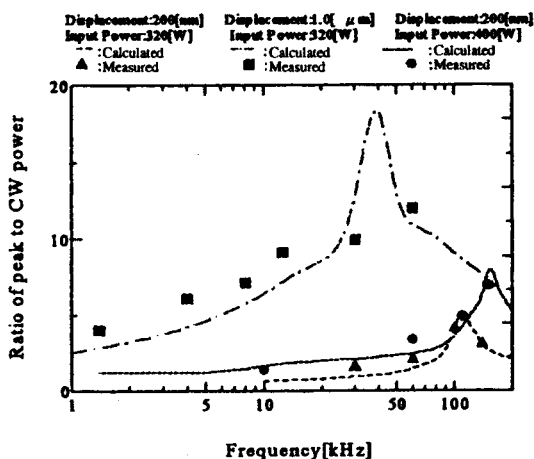
If the discharge power and the vibration displacement are varied, there are corresponding changes in the amplification time and in the rapidity of attainment of the output state, which may change the frequency characteristics. We therefore examined the effect of the vibration frequency on pulse generation and the maximum pulse oscillation frequency under the following conditions:

- (1) vibration displacement 200 nm, discharge power 320 W
- (2) vibration displacement 1.0  $\mu\text{m}$ , discharge power 320 W
- (3) vibration displacement 200 nm, discharge power 400 W

The results are shown in Fig. 7.



(a) Pulse width



(b) Peak power

Fig. 7. Effect of vibration frequency on pulse power.

Pulsed oscillation was confirmed repeatedly from the peak power results between 1.4 and 170 kHz. Under each condition, the peak power reached a maximum at some repetition frequency. This frequency moved higher with increasing discharge power, and moved lower with decreasing vibration displacement. The pulse width also had a shortest value at some frequency. This frequency was the same as the frequency at which the peak power reached a maximum. Such a value also existed for the relation between the variation speed and the amplification time under each set of conditions.

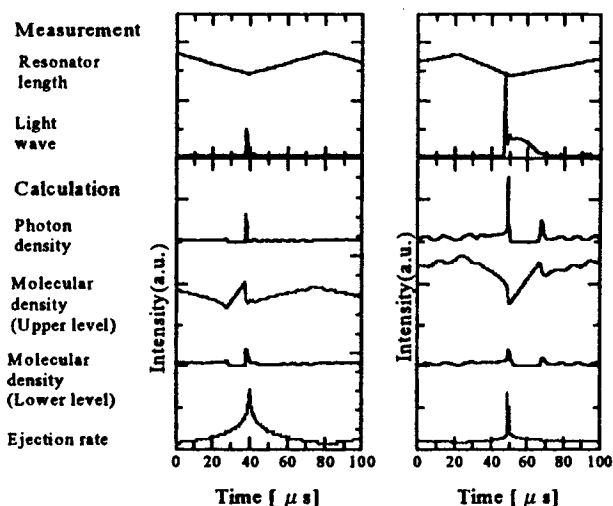
Owing to the large vibration displacement and high rate of variation, high pulse peaks were obtained by this method at low frequencies with a large gain factor. Conversely, at low vibration displacement and a low rate of variation, high pulse peaks were obtained at high frequencies with a high variation speed by this method. Thus, because the pulse oscillations have an optimum repetition frequency, it appeared useful to adjust the vibration displacement of the oscillator, thus changing the radius of curvature of the mirror and the discharge power, in order to obtain the desired pulse output. Calculations suggested that pulsed oscillation at up to 300 kHz could be obtained, but owing to the limitations of the device used, measurements could be made only to 170 kHz.

#### 4.4 Pulse generation by application of a triangular-wave voltage

Because the pulse spacing increases rapidly at low repetition frequencies, it appeared possible to make the pulses even shorter by changing the vibration waveform of the oscillator. While the application of a square wave might be effective, the oscillator cannot easily track such a wave. We therefore changed the applied voltage waveform to a triangular wave and studied the pulse output.

Because the rapidity of attainment of the output state could not be increased in the case of a symmetric triangular wave, the waveform was altered. The rise time in one cycle was defined as the symmetry factor. Figure 8 shows the change in pulse shape as the symmetry factor is varied from 0.5 to 0.75. By increasing the symmetry factor we were able to obtain shorter pulses with a high peak power. The reason is that the change in the ejection rate increased.

Figure 9 shows the behavior of the pulse output as the symmetry factor of the voltage waveform applied to the oscillator is varied. The oscillation frequency is 12 kHz and the vibration displacement is 3.0  $\mu\text{m}$ . If the oscillation frequency is increased, there is difficulty in keeping up with the oscillation. We therefore took 12 kHz as the maximum value at which the ability to follow the oscillations was confirmed. Our calculations indicated that short pulses with a high peak power would be obtained as the symmetry



(a) Symmetry factor:0.5 (b)Symmetry factor:0.75

Fig. 8. Change of pulse waveforms in triangular-wave operation.

factor was increased. The measurements proved to be similar to the calculated results, indicating the possibility of obtaining shorter pulses. The minimum pulse width was about 160 ns. The peak power in pulsed oscillation was about 45 times that in CW oscillation. But both the pulse width and peak power tended to saturation when the symmetry factor was 0.7 or more, and in view of the maximum value obtained in the previous method, we took the limiting value to be 12 kHz.

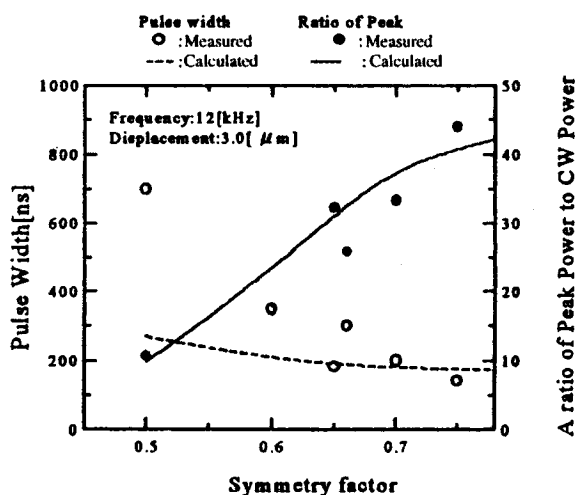


Fig. 9. Effect of symmetry factor on pulse characteristics.

## 5. Conclusions

1. With sine waves, it is possible to obtain equally spaced pulsed oscillations at frequencies between 1.4 and 170 kHz. Our calculations suggest that pulses can be obtained at frequencies up to 300 kHz.

2. The measured results were in good agreement with calculated results, indicating that shorter pulses could be obtained. The minimum pulse width was about 160 ns. The peak power in pulsed oscillation was about 45 times that in CW oscillation.

3. Pulse oscillation control is more easily performed by varying the vibration displacement than the bias.

4. Because there is an optimum repetition frequency for pulsed oscillation, it appears effective to control the vibration displacement of the oscillator that varies the radius of curvature of the mirror and the discharge power in order to obtain the desired pulse output.

**Acknowledgments.** The authors are most grateful for the advice of professors emeritus Takaya Masutani and Junji Nakata. They also thank Mr. Naohiro Adachi, Mr. Yoshinobu Hashinishi, and the members of the Discharge and Laser Laboratory of Nihon University, for their assistance.

## REFERENCES

1. Asami Y, Inaba F, Inuishi Y, Sakurai K, Sugawara Y, Nanba S, Hirano J, Yamanaka C. Laser engineering. Tokyo Denki University; 1983. p 184.
2. Laser Society of Japan. Laser handbook. Ohm Press; 1982. p 199, 196–197, 362–366.
3. Parazzoli CG, Chen K. IEEE J Quantum Electron 1986;22:479–488.
4. Schock W, Walz B, Wessel K, Wildermuth E. High power gas lasers. SPIE 1225 1990;1225:349–356.
5. Hall DH, Hall DR. IEEE J. Quantum Electron 1989;20:509–516.
6. Nishimae J, Yoshizawa K. Trans IEE Japan 1992;A-112:1–7.
7. Nowack R, Opower H, Schaefer U, Nessed K, Hall T. Lasers and applications II. SPIE Press; 1990. p 18–25.
8. Kuzumoto M. 1996 National Convention Record IEE Japan, S4-27–S4-30.
9. Tachikawa M, Tanii K, Kajita M, Shimizu T. Sinusoidal self-modulation in the output of a CO<sub>2</sub> laser with an interactive saturable absorber. J Opt Soc Am 1988;5:24–28.

10. Tachikawa M, Tanii K, Kajita M, Shimizu T. Undamped undulation superposed on the passive Q-switching pulse of a CO<sub>2</sub> laser. Appl Phys B 1986;39:83–90.
11. Dang C, Reid J, Grarside B. Appl Phys B 1983;37: 163–172.
12. Statz H, Tang C, Koster G. J Appl Phys 1966;37: 4278–4284.
13. Cheo P. Lasers 3. Dekker; 1971. p 111–267.
14. Tada K, Kamiya T. Optical electronics. Maruzen; 1988. p 137–177.
15. Mori A, Hashinishi Y, Suzuki K, Nakata J. Rev Laser Eng 2001;29:251–255.

**AUTHORS** (from left to right)



Akira Mori (member) obtained his B.S. degree from the Department of Electrical Engineering, Nihon University, in 1996 and M.E. and D.Eng. degrees in electrical engineering in 1998 and 2001. He is a member of the Laser Society of Japan, JSAP, and IEE Japan. His research interests include the generation of pulsed light with infrared lasers.

Kaoru Suzuki (member) obtained his B.S. degree from the Department of Electrical Engineering, Nihon University, in 1978, and M.E. and D.Eng. degrees in electrical engineering in 1980 and 1996. He is a member of the Laser Society of Japan, JSAP, and IEE Japan.

# 負パルスバイアスを利用したイオンビーム蒸着法によって生成した ダイヤモンド状炭素膜の特性

正員 中 森 秀 樹 (ナノテック)

正員 吉 田 仁 紀 (日本大学)

正員 鈴 木 薫 (日本大学)

The characteristic of the diamond-like carbon film prepared by the ion beam plating method  
using negative pulse bias

Hideki NAKAMORI Member (Nanotec Corporation)  
Yoshinori YOSHIDA Member, Kaoru SUZUKI Member (Nihon University)

Diamond-Like Carbon films were deposited by the ion beam plating method using negative pulse bias on silicon wafer substrates. Benzene ( $C_6H_6$ ) gas was used as a working gas for plasma. Direct current ion source was used to produce a glow discharge plasma. Negative pulses were applied to a substrate holder to accelerate ions from plasma. The DLC films were analyzed using Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Energy Loss Spectroscopy. The result of the mechanical property of DLC films using negative pulse bias was as follows. Adhesion power was 81 N, durability was 933 minutes and average of hardness was 21 GPa. As compared negative pulse bias with direct-current bias, adhesion power of the DLC films increased by 2.7 times, durability of the DLC films has been improved about 85 times and hardness of the DLC films can be controlled broadly.

**キーワード** : DLC, イオンビーム蒸着, PSII, 密着力, 硬度, 耐久性

**Keywords** : DLC, Ion beam plating, PSII, Adhesion, Hardness, Durability

## 1. まえがき

ダイヤモンド状炭素(Diamond-Like Carbon ; DLC)膜は超硬度、低摩擦係数、耐摩耗性、耐食性、耐凝着性などの特徴から電子部品、磁気記録媒体、光学レンズの保護膜、切削工具、刃物、金型への成膜など幅広い分野にわたって実用されている<sup>(1)</sup>。炭素材料の代表的なものとして、グラファイト、ダイヤモンドが挙げられるが、その結合状態によって結晶構造が異なっている。これは炭素の電子が  $sp^3$  混成軌道(ダイヤモンド)や  $sp^2$  混成軌道(グラファイト)をとり得るためである。DLC は短距離秩序的には炭素間の結合が、このような  $sp^3$ 、 $sp^2$  の結合を持っていると考えられるが、マクロ的な見方をすればアモルファス状の構造を持っている<sup>(2)</sup>。また成膜プロセスの違いにより機械的特性は大きく変化し、用途に応じて広範囲で制御することができる。

成膜方法としては従来の方法として物理的蒸着(Physical Vapor Deposition ; PVD)法、化学的気相成長(Chemical Vapor Deposition ; CVD)法があり、レーザ PVD 法のように成膜速度は速いが大面積の薄膜形成が難しい方法、RF プラズマ CVD 法のように成膜速度は比較的遅いが大面積の薄膜形成が可能なものなど、それぞれ特徴を備えている。著者等は成膜速度が比較的速く、大面積の薄膜形成が可能な PVD 法の一つであるイオンビーム蒸着 (Ion Beam Plating:IBP) 法<sup>(3)</sup>を用いた。さらに膜の基板に対する密着力を上げる手段としてプラズマソースイオン注入(Plasma Source Ion Implantation ; PSII)法<sup>(4,5)</sup>の技術である基板に負パルスバイアスを印加する方法を取り入れた。しかし、基板印加電圧を従来の PSII 法は数十 kV であるが我々は数 kV とした<sup>(6)</sup>。この理由については密着力を向上させる目的としては数 kV で充分であることと、印加電圧を過大にすると DLC 膜

自身の構造を破壊してしまう恐れがあるためである。また、PSII法はプラズマ源にRF放電を用いていることが多いが、著者らは直流イオンソースを用いた。これによりプラズマのエネルギー分布関数が鋭くなり目的のエネルギー ( $sp^3$ ,  $sp^2$  結合を生成するためのエネルギー) のみを発生させることが期待できる。この方法を我々は特に負パルスバイアスイオンビーム蒸着(Negative Pulse Biased Ion Beam Plating)法と呼んでいる。

本論文では、負パルスバイアスイオンビーム蒸着法によって DLC を成膜する際に直流イオンソースのアノード電圧、基板に印加する負パルスバイアスを変化させ、膜の化学結合状態をラマン分光法、XPS、EELSなどで測定し、精密金型の保護膜を目的とし、耐摩耗性に優れた DLC 成膜方法を検討した。

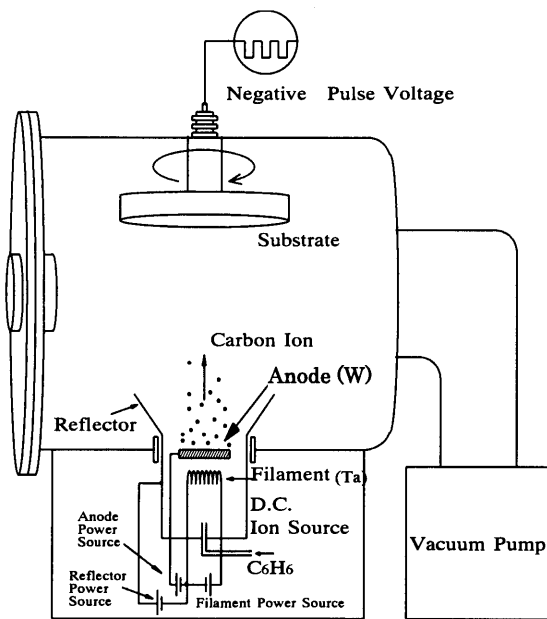


図1 負パルスバイアスイオンビーム蒸着装置

Fig.1. Negative pulse biased ion beam plating system

## 2. 実験装置と方法

図1にイオンビーム蒸着装置(ナノテック社製 NANOCOAT500-NSP)の概略図を示す。作動ガスはベンゼン( $C_6H_6$ )で流量 20 sccm、圧力  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa になるようにしている。チャンバー内はロータリーポンプ及びターボ分子ポンプによって常に排気されるようになっている。プラズマ発生源を直流イオンソースとし、基板に負パルスバイアスを印加する。直流イオンソースはフィラメント(材質; Ta)、アノード(材質; W)、リフレクター(材質; Mo)で構成されている。基板ホルダーは  $\phi 200$  mm、材質 SUS304 で、表面に物性測定用としてシリコンウエハー  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  (N型,  $\rho = 5 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $d = 625 \mu\text{m}$ ) の(100)面を表として10個、機械的特性測定用としてハイス鋼(材質; SKD51)  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  を5個取り付け付けた。基板バイアスの周波数は 2 kHz、Duty 比は 5~30%とした。この条件において、

イオンソースのアノード電圧を 60~100 V、負パルスバイアスを 1.0~2.5 kV に変化させその状態でシリコン基板に 1 時間成膜した。成膜した基板の機械的特性はスクラッチ法(CSEM社製 REVETEST)、ボールオンディスク法(CSEM社製 TRIBOMETER)、オージェ電子分析(Auger Electron Spectroscopy; AES, ULVAC PHI社製 PHI-660型)、およびダイナミック超微小硬さ試験機(CSEM社製 NHT)、物性的特性は顕微ラマン分光法(Raman Spectroscopy, RENISHAW社製 RAMASCOPE SYSTEM2000)、X線光電子分光分析法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS, 島津製作所製 ESCA-850)、電子線エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS, GATAN社製 666PEELS)、および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM, 日立製作所製 HF-2000)で評価し、膜厚は二光束干渉顕微鏡(ニコン社製 OPTIPHOT)を用いて測定した。

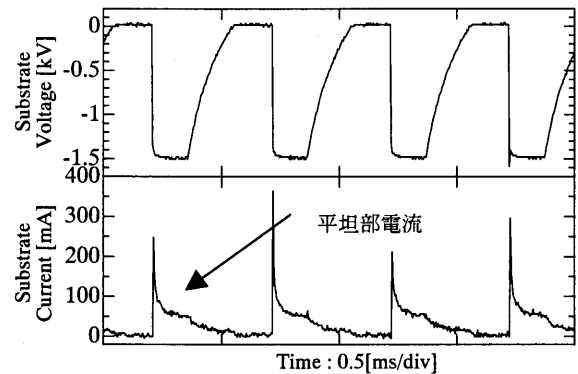


図2 負パルスバイアスの電圧・電流波形

Fig.2. Measurement of negative pulse voltage and current

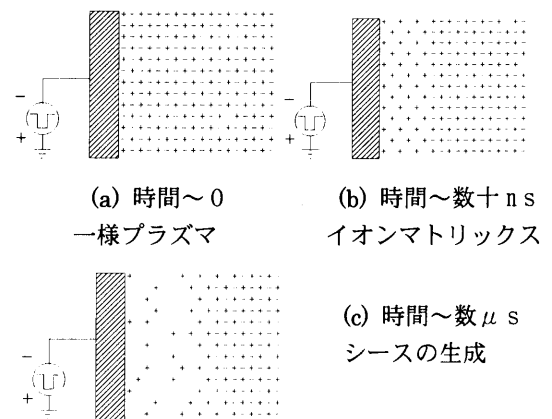


図3 シース生成モデル

Fig.3. Model of plasma sheath

## 3. 実験結果と検討

<3.1> プロセス特性 図2に負パルスバイアス電圧に対する電流波形を示す。基板電圧が印加された瞬間に電流が

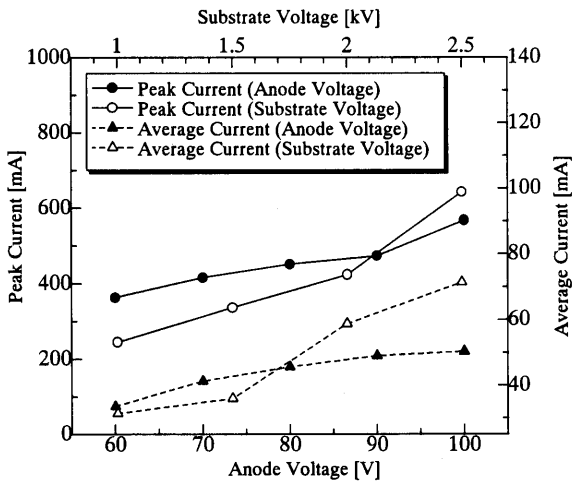


図4 基板ピーク電流・平均電流の依存性

Fig.4. The anode and substrate voltage dependency of peak and average current

ピーク値を示し、その直後と電圧印加終了と共に緩和特性を示している。図3にシース生成モデルを示す<sup>(7)</sup>。(a)プラズマ中に配置された試料に負の高電圧パルスが印加されたとき。(b)電子とイオンの質量差から電子は試料から急激に遠ざかり、プラズマと試料の間には取り残されたイオンのみが存在するイオンシースが形成される。初期に形成されるイオンマトリックスシース中のイオンは試料に向かって加速され、イオンシースエッジが試料から離れると同時にシース内にプラズマよりイオンが引き込まれる。イオンが引き込まれる過程においてピーク電流が形成される。ここでイオンのエネルギー分布と負パルスバイアスあたりのイオンフラックス量がプロセスのパラメータとして重要である。(c)ある時間を経過すると定常状態となりチャイルドラングミュラー

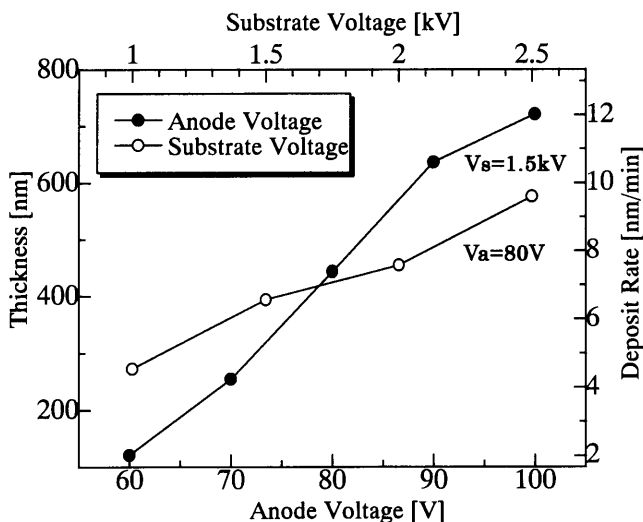
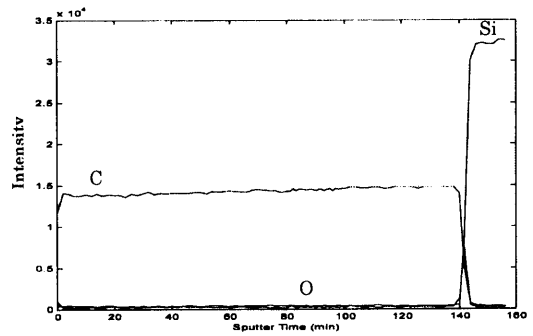
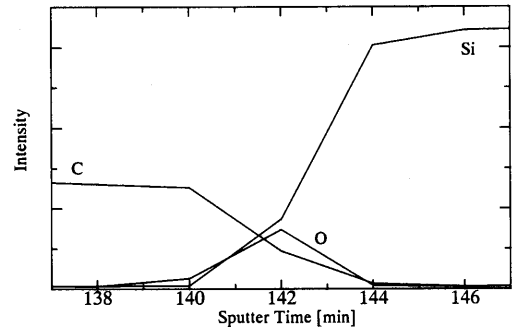


図5. 二光束干渉計による膜厚測定結果

Fig.5. The anode and substrate voltage dependency of thickness and deposit rate.



(a) 膜全体の分布



(b) 傾斜層の分布

図6 オージェ電子分析結果

Fig.6. Result of auger electron spectroscopy

則が確立され、シースの存在がイオン注入を阻害する。また、電圧印加の終了と共にシースエッジは緩和特性を示しながら試料表面に戻ってくる。パルスバイアスの場合、シースの発生、消滅が繰り返されるために直流に比べてイオン注入効果は高い。

各成膜条件の基板ピーク電流・平均電流特性を図4に示す。電流値は波形24周期(12ms)の平均値とした。この結果から、アノード電圧、基板電圧を上昇させるとピーク値、平均値共に増加する傾向にあり、イオン注入効果が促進されていると思われる。また、直流基板電圧時の基板電流はパルスピーク電流の終了時後における平坦部電流(図2)に等しい。

表1 DLC膜の機械的特性

Table.1. Mechanical property of DLC films.

	DC	Pulse
密着力 [N]	30	81
摩擦係数	0.07	0.13
摩耗寿命時間 [min]	11	933
傾斜層 [nm]	4	16
硬度 [GPa]	27	21

図5に二光束干渉顕微鏡による膜厚の測定結果を示す。この結果からアノード電圧、基板電圧共に上昇させると膜厚は厚くなる傾向にあった。成膜速度はアノード電圧100Vの時が最速で12nm/minであった。

〈3.2〉 機械的特性 表1にアノード電圧80V、バイアス電圧1.5kVとし、基板に直流バイアスを印加する従来のIBP法で作成した試料、負パルスバイアスIBP法(Duty;



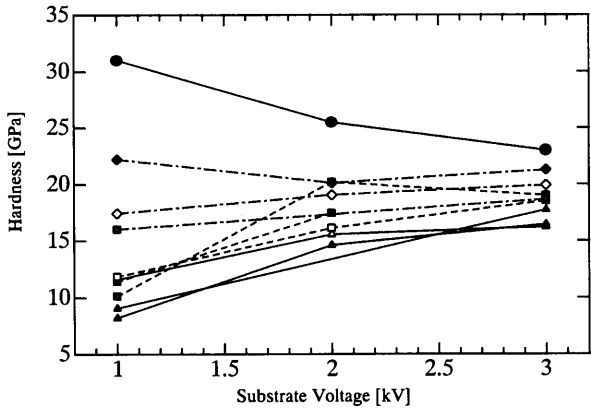
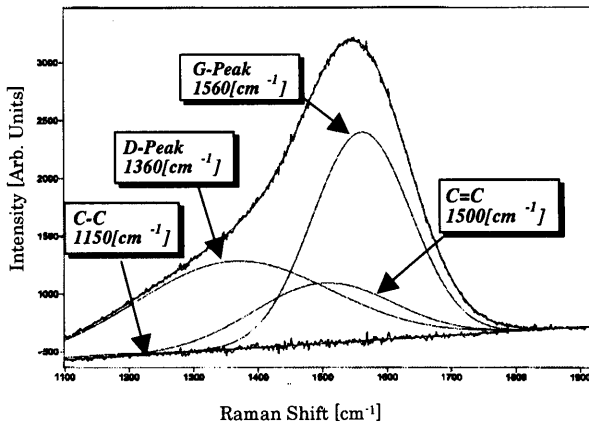
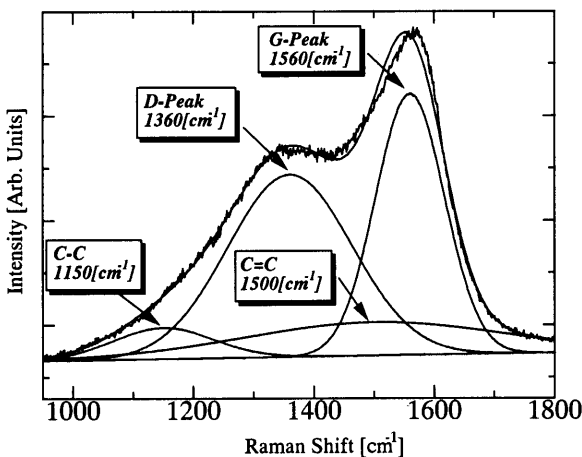


図7 基板電圧に対する硬度依存性

Fig.7. The substrate voltage dependency of hardness



(a) 直流バイアス DLC のラマン分光波形



(b) パルスバイアス DLC 膜のラマン分光波形

図8 ラマン分光測定結果

Fig.8. Raman spectrum of DLC film

30%) により成膜した試料のスクラッチ法 (試料材質; ハイス鋼、膜厚; 0.5 μm)、ボールオンディスク法 (試料材質;

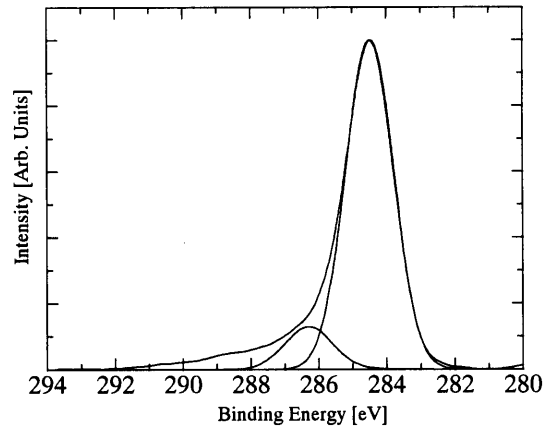
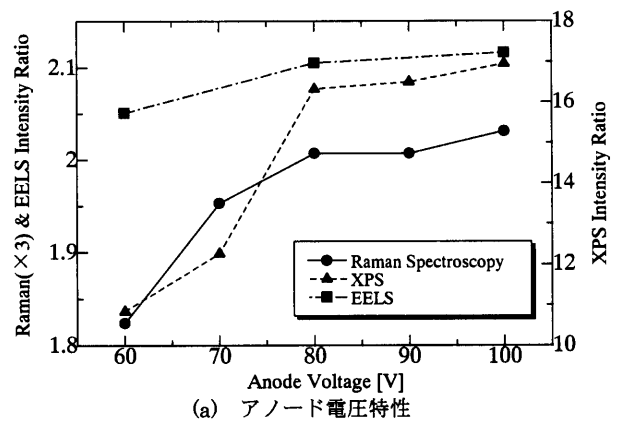
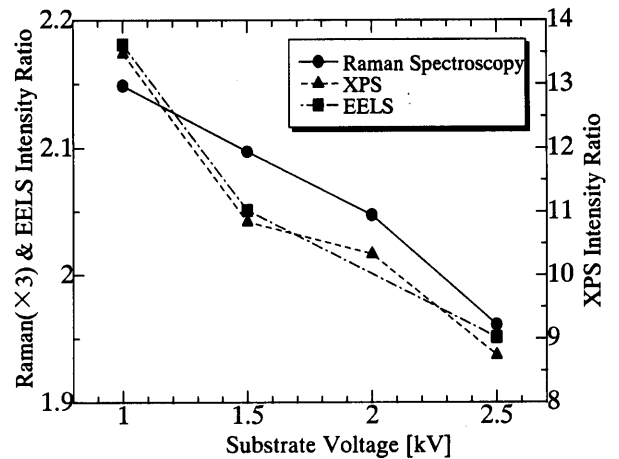


図9 XPS 測定結果

Fig.9. X-ray photoelectron spectrum of DLC films



(a) アノード電圧特性



(b) 基板電圧特性

図10 ラマン分光、XPS、EELS 強度比

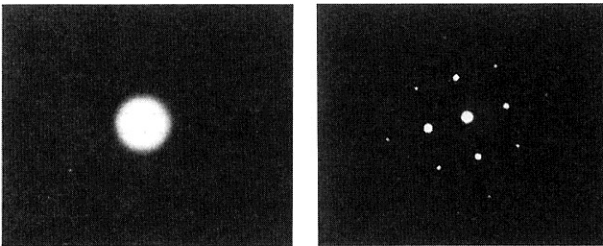
Fig.10. The anode and substrate voltage dependency of Raman spectrum, XPS and EELS intensity ratio.

Si、膜厚; 0.5 μm、ボール材質; SiC 荷重 10 N、周速; 10 cm/s、半径 5 mm) による密着力と摩擦摩耗比較試験の結果を示す。摩耗寿命とは試料表面が露出し摩擦係数の急激な上昇が確認されるまでの時間である。直流バイアス IBP 法に対して負パルスバイアス IBP 法において作成した試料は密着力が約 2.7 倍である。ここで摩擦係数が約 1.8 倍に大きくなっているにもかかわらず、ボールオンディスク法による試料表面が露出する寿命時間が約 85 倍にも長くなっている。

この原因は、直流バイアス IBP 法で生成した DLC 膜の摩耗による試料表面の露出だけではなく、DLC 膜の試料からの剥離により試料の表面露出が生じていると考える。つまりボールオンディスク法では数値的には耐摩耗性が向上されたように見えるが、この結果は耐摩耗性の向上ではなく、DLC 膜の密着力向上による耐久性の向上だと考えられる。

図 6 は負パルスバイアス IBP 法において作成した試料(試料材質; Si、膜厚;  $0.5\mu\text{m}$ 、スパッタレート;  $4\text{nm}/\text{min}$ )のオージェ電子分析結果であり、シリコン基板に炭素が注入されている傾斜層の厚さを測定した結果である。直流バイアス時に比べ負パルスバイアス時は 4 倍と深い傾斜層が形成されており、この傾斜層により密着力が向上したと考えられる。なお、傾斜層の厚さは膜厚を SEM により観察した結果と比較して求めている。

図 7 に直流バイアス IBP 法と負パルスバイアス IBP 法により成膜した試料をダイナミック超微小硬さ試験機(荷重;  $1\text{g}$ 、深さ;  $180\text{nm}$ )により測定した結果を示す。直流時は基板電圧に対して減少特性を示す。負パルスバイアス時の Duty 比および電圧の増加に伴い直流バイアス時の硬度に近づく傾向を示してくる。負パルスバイアス方式と直流バイアス方式を併用することで、硬度を幅広く( $8\sim 31\text{GPa}$ )制御できることが期待できる。



(a) 薄膜表層部 (b) 薄膜・基板境界部

図 11 TEM による電子線回折像

Fig.11. TEM diffraction patterns of DLC films

<3.3>物性的特性 図 8(a)に直流バイアス IBP 法で生成した DLC 膜のラマン分光波形を示す。(b)に負パルスバイアス IBP 法で作成した DLC 膜のラマン分光波形を示す。直流バイアス IBP 法で生成した DLC 膜には一山の特徴的なブロードなピークが得られ、負パルスバイアス IBP 法による DLC 膜は二山化したブロードな波形が得られる。この波形を 4 成分分離法<sup>6)</sup>により、崩れた(Disordered)グラファイトに起因する  $1360\text{cm}^{-1}$  の D ピーク、グラファイト構造に起因する  $1560\text{cm}^{-1}$  の G ピーク、C-C 一重結合に起因する  $1150\text{cm}^{-1}$ 、C=C 二重結合に起因する  $1500\text{cm}^{-1}$  のピークに分離し、D ピークと G ピークの強度比(面積比率)  $I_{D/G}$  を算出した。パルスで成膜した DLC 膜のラマン分光結果は、直流で成膜した DLC 膜のラマン分光結果に比べ D ピークが高くなっているために二山化する。

図 9 に負パルスバイアス IBP 法で作成した DLC 膜を XPS で C1s スペクトル(結合エネルギー:  $E_b=280\sim 294\text{eV}$ )に

ついて測定した結果の一例を示す。図 10 に負パルスバイアス IBP 法により作成した DLC 膜の  $I_{D/G}$  のアノード電圧およ

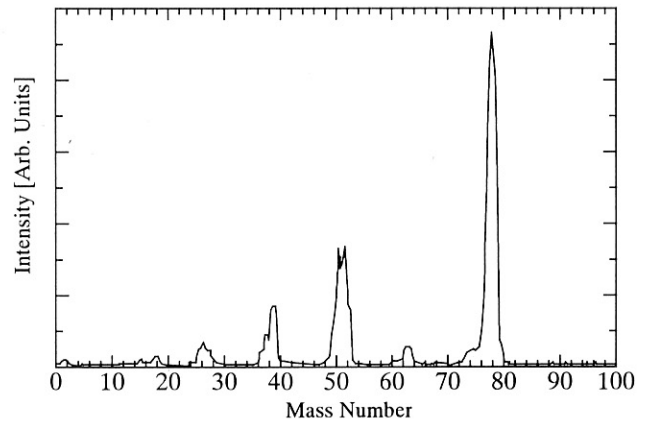


図 12. Q-MASS 測定結果

Fig.12. Quadrupole mass spectra of plasma produced by a DC ion source

び基板電圧による依存性を、ラマン分光、XPS および EELS で測定した結果を示す。ラマン強度比はアノード電圧特性については増加から飽和傾向、基板電圧特性については減少傾向となった。この D ピークは DLC 膜のような長距離秩序の損失ばかりでなく、 $\text{sp}^3$  炭素原子と結合することによって生じるグラファイト層構造の結合角不整にも起因している。また XPS の測定結果より  $\text{sp}^3$  混成軌道に特徴的な  $285.6\text{eV}$  のピークと  $\text{sp}^2$  混成軌道に特徴的な  $284.5\text{eV}$  のピークが見られる。これも波形分離し  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  ピーク強度比として図 10 に示した。これについてもラマン強度比と同じくアノード電圧特性においては増加、飽和傾向、基板電圧特性については減少傾向となった。

DLC の TEM による電子線回折像について図 11(a)は薄膜表層部、(b)は薄膜と Si 基板の境界付近の結果を示す。表層部については非晶質を示唆するハローな回折像が得られたが、境界部については結晶性の高い回折像が確認された。こ

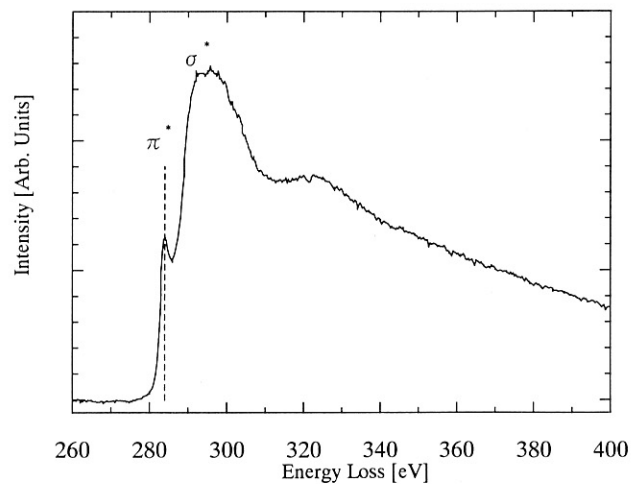


図 13. 炭素 K 端における EELS スペクトル

Fig.13. Electrom energy loss spectrum of DLC film.

の回折像から求めた結晶面間隔は立方晶の(200)面で 0.201 nm であり、ダイヤモンドの(200)面の面間隔 0.1783 nm より約 13%大きく、SiC(200)面の面間隔 0.218 nm より約 8%小さかった。この結果から成膜された DLC は非晶質部、単結晶部の 2 層もしくは 2 層以上の積層構造をとっていることが考えられる。プラズマ中において  $C_6H_6$  からイオン化された炭素は図 12 の四重極型質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer ; Q-Mass, 日電アネルパ社製 AQA-100R)で測定したマススペクトルより、軽いイオンから比較的重いイオンまで分布をもって存在している。この中で、軽いイオンについてはシリコン基板付近まで注入し単結晶部を構成するが、重いイオンは注入まで至らずに薄膜表面に蒸着して非晶質部を構成しているものと思われる。

非晶質部の EELS 測定結果について炭素 K 殻コアロススペクトルを図 13 に示す。このスペクトルにおいて 284 eV に微小なピークが存在し、290~300 eV 付近にブロードなピークが確認された。284 eV 付近に見られるピーク ( $\pi^*$ ピーク) は炭素 1s 軌道の電子の空  $\pi$  混成軌道への遷移によるエネルギー損失であり、 $\pi$  結合をもつ炭素原子が存在することを示す。一方、290 eV 付近に見られるピーク ( $\sigma^*$ ピーク) は炭素の 1s 軌道から空  $\sigma$  混成軌道への遷移によるエネルギー損失である。また、290~380 eV の範囲に見られる微細振動構造は EXELFS と呼ばれ、この励起に対応する炭素原子の周りの環境、つまり原子間距離などの情報が反映されている<sup>9)</sup>。この DLC には 284 eV のピークから  $\pi$  結合、290 eV のピークにより  $\sigma$  結合が存在していることを示す。また、290 eV のピークがブロードであることから炭素原子間の原子間距離が一定でないことを示している。これは非晶質構造であるためと考えられる。また、今回  $sp^3/sp^2$  比を出すために  $\sigma^*$ ピークと  $\pi^*$ ピークの強度比  $I_{\sigma^*/\pi^*}$  を算出した。これ

についても前述のラマン強度比、XPS 強度比と同じく、アノード電圧特性は増加から飽和傾向、基板電圧特性については減少傾向が見られた。

これらのラマン強度比と XPS 強度比、EELS 強度比のアノード電圧特性、基板電圧特性についてまとめると、イオンソースのアノード電圧を上昇させると  $sp^3/sp^2$  比は増加から飽和傾向を示し、基板電圧を上昇させると  $sp^3/sp^2$  比は直線的に減少することが判明した。

図 14 のシングルプローブ法により測定した電子温度と各種強度比の関係より、電子温度とラマン分光、XPS、EELS 強度比には直線的相関関係がある。

アノード電圧を増加させることにより、プラズマ中の炭素イオンのうち軽いイオンが支配的になり、それがイオン注入されるため  $sp^3/sp^2$  比が増加し、また、基板電圧を増加させるとイオンの吸引力が強くなり、高エネルギーの軽いイオンだけでなく重いイオンも成膜してしまうため  $sp^3/sp^2$  比が減少するものと思われる。

#### 4. まとめ

今回は従来の直流バイアスイオンビーム蒸着法と負パルスバイアスイオンビーム蒸着法で作成した DLC 膜の機械的特性、イオンソースのアノード電圧と基板に印加する負パルスバイアスを変化させ、膜の特性について検討した。これによって以下のことが判明した。

- (1) 負パルスバイアスイオンビーム蒸着法によって成膜された DLC は直流バイアス時に比べ、密着力が 2.7 倍、耐久性が約 85 倍と飛躍的に向上した。また低硬度の DLC 膜の生成が可能となり、直流方式と併用することで硬度が幅広く(8~31 Gpa)制御可能となった。
- (2) アノード電圧を上昇させるとラマン分光、XPS、EELS 強度比、つまり  $sp^3/sp^2$  比が増加し、基板電圧を増加させると  $sp^3/sp^2$  比が減少する。
- (3) 負パルスバイアスイオンビーム蒸着法で作成した DLC 薄膜は非晶質部と単結晶部の 2 層または 2 層以上の積層構造を持つ。
- (4) 膜厚についてはアノード電圧、基板電圧特性共に直線的に増加する特性を示し、成膜速度はアノード電圧 100V の時が最速で 12nm/min であった。

#### 謝辞

本研究で使用した成膜装置は科学技術振興事業団の平成 9 年度「独創的研究成果育成事業」で製作したものである。TEM と EELS の測定は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から中小企業総合事業団が受託して実施する中小企業創造基盤技術研究事業に係る研究成果である。また、XPS の利用にあたりご便宜を頂いた日本大学先端材料科学センターの関係各位、及び実験に協力していただいた二階大介、片倉雅之、西澤剛、横山倫也、佐藤利巳、篠原亮、山岡

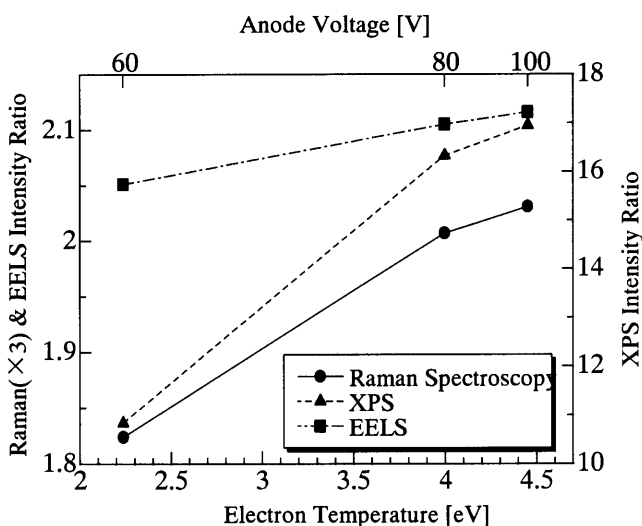


図 14 ラマン分光、XPS、EELS 強度比と電子温度の関係

Fig.14. Relationship between Raman spectrum, XPS and EELS intensity ratio with electron temperature.

晋太郎、依田淳、菅野剛、中塩健太郎の各氏を初めとする放電・レーザ研究室の方々に深く感謝いたします。最後に本研究を行うにあたり御指導を頂いた理化学研究所物質基盤研究部部長の岩木正也博士、日本大学理工学部物理学科助教授の横山和夫博士に深く感謝いたします。

(平成 13 年 4 月 25 日受付、平成 13 年 10 月 18 日再受付)

## 文 献

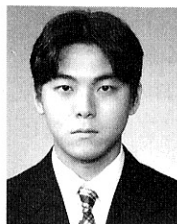
- (1) 中森：「DLC 薄膜の制御と PSII」, アイオニクス, 第 25 巻別冊, 1 (1999)
- (2) J.H.Kaufman, S.Metin : "Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon : Infrared observation of the Raman-active G and D bands", *Phys.Rev. B, Vol.39, No.18, pp.13053-13060 (1989)*
- (3) C. Weissmantel : "Hard coating of carbon, boron nitride, and composites based on these materials", *J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.3, No.6 Nov/Dec, pp.2384-2385 (1985)*
- (4) Carter P.Munson, R.J.Faehl, I.Henins, M.Nastasi, W.A.Reass, D.J.Rej, J.T.Scheuer, K.C.Walter, B.P.Wood : "Recent advances in plasma source ion implantation at Los Alamos National Laboratory", *Surface and Coatings Technology, 84, pp.528-536 (1996)*
- (5) 馬場恒明, 畑田留理子 : 「プラズマソースイオン注入による 3 次元立体物へのイオン注入」, 平成 10 年度第 1 回トライボコーティング技術研究会, Vol.49, No.2, pp.58-61 (1998)
- (6) 吉田仁紀, 中森秀樹, 鈴木薫, 中田順治 : 「プラズマイオン注入による DLC (ダイヤモンド状炭素) 成膜」, 電気学会放電研究会資料, ED-00-21, pp.49-54 (2000)
- (7) 鈴木泰雄 : 「三次元イオン注入 (PBII) 技術の現状と将来」, NEW DIAMOND No.54, pp.2-5 (1997)
- (8) 岩木正哉 : 「イオンビーム照射による炭素材料の表面改質」, 電学誌, 118 巻, 11 号, pp.690-692 (1998)
- (9) 山本和弘 : 「ダイヤモンドをよく知るために - DLC のキャラクターゼーション」, NEW DIAMOND, No.57, pp.38-41 (2000)

中森 秀樹



(正員) 1959 年 6 月 15 日生。1985 年日本大学理工学部物理学科卒業。1989 年 ナノテック(株)設立に参加し 1998 年 ナノテック(株)及び平和電源(株)社長に就任。1997 年より日本大学大学院理工学研究科物理学専攻に在籍(現在博士後期課程)し、DLC 成膜の研究に従事。現在に至る。企業家として当初より日大 TLO に参加し産学連携を促進する。ひまわり財団、市村財団より表彰を受ける。応用物理学会会員。

吉田 仁紀



(正員) 1976 年 9 月 18 日生。1999 年日本大学理工学部電気工学科卒業。同年同大学大学院理工学研究科博士前期課程電気工学専攻入学。現在に至る。プラズマプロセスによる DLC 成膜に関する研究に従事。応用物理学会、放電学会会員。

鈴木 薫



(正員) 1955 年 2 月 11 日生。1978 年日本大学理工学部電気工学科卒業。1980 年同大学大学院理工学研究科博士前期課程電気工学専攻修了。同年同大学理工学部助手。専任講師を経て 1996 年助教授、現在に至る。工学博士。主に放電工学・電気材料・レーザ応用の研究に従事。レーザー学会、応用物理学会、放電学会会員。