

第 63 回応用物理学会春季学術講演会に参加して

内 島 一 哉

Kazuya UCHIJIMA

電子情報学科 2015 年度卒業

1. はじめに

私は 2016 年 3 月 19 日から 22 日に開催された「第 63 回応用物理学会春季学術講演会」へ参加した。「アモルファス窒化炭素薄膜の作製 II」と「RF スパッタリング法によって作製した BCN 薄膜の発光特性」という 2 つの題目でポスター発表を行った。

2. 研究背景

LED (Light Emitting Diode) は照明や信号機、ディスプレイや車のライトなど我々の身の回りで多く使われるようになり、我々の生活を大変豊かなものにしてきた。その中でも白色 LED は、青色 LED によって黄色蛍光体を励起させ、白色発光を得る方式が一般的である。しかしこの方式は、青色と黄色によって白色を表現していることから、演色性に課題を有している。そこで本研究ではアモルファス窒化炭素 ($a\text{-CN}_x$, 以下 CN) に着目した。図 1 に CN の電子状態密度のモデルを示す。窒素のローン・ペア価電子帯と π^* 結合伝導帯間 ($N_{\text{Lone-Pair}}\text{-}\pi^*$ 間) は 1.4~1.9 eV, π 結合価電子帯と π^* 結合伝導帯間 ($\pi\text{-}\pi^*$ 間) は約 3 eV, $N_{\text{Lone-Pair}}$ 価電子帯と δ^* 結合伝導帯間 ($N_{\text{Lone-Pair}}\text{-}\delta^*$ 間) は約 3 eV, δ 結合価電子帯と δ^* 結合伝導帯間 ($\delta\text{-}\delta^*$ 間) は約 10 eV のエネルギーギャップを形成する。このことから励起エネルギーの大きさによって、赤・緑・青・紫外域にまで渡るブロードな発光スペクトル波形を示し、CN 単体で白色光を得る可能性を秘めていることが示唆される。またフォトルミネセンス (Photoluminescence: PL) やエレクトロルミネセンス (Electroluminescence: EL) の報告がある。さらに CN へホウ素 (B) を添

加した物質であるホウ素窒化炭素 (BCN) は、CN よりも明るい PL 発光を示すという報告があり、CN よりも優れた発光特性を示すことが示唆される。以上の点から、CN や BCN を用いた新規白色 LED の実現を目指し、研究を行った。

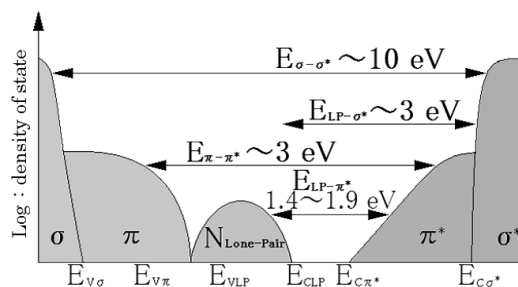


図 1 CN の電子状態密度のモデル

本発表では CN に関して、室温から 1000°C まで昇温処理を行うと 200°C 以上の熱処理で薄膜の変質がみられる点に着目し、さらに低温域かつ一定温度での熱処理による特性評価を行った。また BCN に関しては、CN よりも明るい PL 発光を示す点に加え、BN が有するエネルギーギャップが CN に不足している青色成分を補うのではないかと考察し、発光及び結合に関する評価を行った。

3. 実験方法

CN, BCN 薄膜は共に、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて Si 基板上に成膜した。CN のターゲットはグラファイト焼結体を用い、BCN のターゲットは C 粉末と BN 粉末の混合粉末を用いた。CN, BCN 共に N_2 ガスを流しながら成膜を行った。成膜時間も共に 30 分とし、RF 電力を CN は 150 W, BCN は 200 W とした。成膜後の試料に関して、CN は昇温脱離ガス分析 (Thermal Desorption Spectroscopy: TDS) 装置へ投入し、超高真空環境下で昇温速度 60°C/分、最高到達温度を 50, 75, 100, 150°C とふり、温度到達後 1 時間一定温度の熱処理を行い、脱離ガスの分析を行った。BCN は比較として用意した CN (成膜条件は BCN と同じ) と共に、He-Cd レーザー (波長: 325 nm) を 2 時間照

射し PL 測定を行った。また照射が完了した試料を X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 装置へ投入し、照射箇所とそうでない箇所それぞれの結合状態の分析を行った。

4. 実験結果

図 2 に温度別でみた CN の加熱による脱離ガスについて、横軸に焼成時間、縦軸に四重極形質量分析計が検知したイオン電流値 (脱離ガス検出強度) をとった質量電荷比 $M/z=27$ (シアン化水素: HCN) 及び 52 (ジシアン: C_2N_2) に関するグラフを示す。HCN に関しては 50°C では脱離ガスが検出されず、 C_2N_2 に関しては 75°C 以下では脱離ガスが検出されなかった。両ガス共に確認できたガスは、昇温と同時に急激に脱離し、一定温度の熱処理段階に入ると脱離現象がおさまることがわかった。

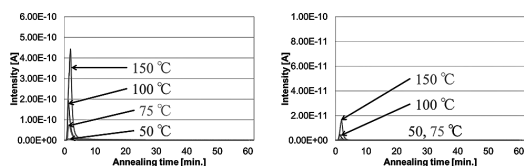


図 2 検出された脱離ガスの強度と焼成時間の関係

また図 3 に He-Cd レーザーを 2 時間照射した時の、横軸に発光波長、縦軸に発光強度をとったグラフ、及びレーザー照射箇所の時間毎の発光の様子を示す。CN, BCN は共に照射時間の増加に応じて発光強度が増加し、BCN はレーザー照射 60 分を経過したところで最高強度に到達したのち、新たに青色領域のピークを増加させながら青・緑色領域にそれぞれ山を作るスペクトルを形成した。発光の様子に関しては、CN が照射時間の経過と共に白色発光を示すのに対し、BCN は CN の白色に青色を補った比較的強い発光を示すことがわかった。発表において、B の添加は想定しているよりもごく僅かに留まっているのではといった議論もあった。今後の研究では、BN と C の混合比を注意深く検討していく必要があると考える。

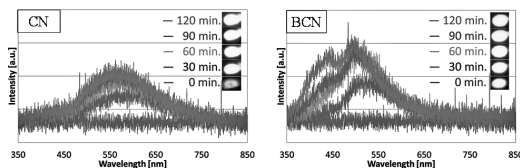


図 3 CN, BCN 薄膜の PL スペクトル及び発光の様子

最後に、図 4 に横軸に結合エネルギー、縦軸に信号が検出された $C1s$, $N1s$, $O1s$ 軌道それぞれの検出強度をとったグラフを示す。CN, BCN は共にレーザー照射前後にかかわらず、ターゲット由来のグラファイトのピークが確認でき、レーザー照射後は照射前に比べ減少することが分かった。またレーザー照射によって CN が H と結合した $C_3H_6N_6$ や、C が O と結合した CO のピークの増加が確認され、H や O が CN, BCN 両薄膜の発光に影響を与えていることがわかった。

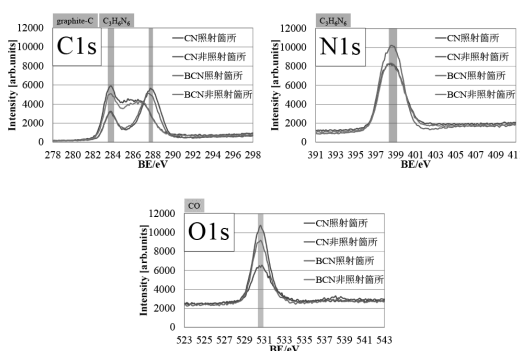


図 4 CN, BCN の各元素軌道の結合スペクトル

5. おわりに

本講演会に参加し、発表を通じて多くの方々から意見をいただきました。また、多くの素晴らしい発表を聞くことができました。これらの経験を今後の研究に活かし、精進していきたいと考えています。

最後に、今回の発表にあたりご指導をいただいた、佐竹聖樹先生、澤島淳二先生、中村重之先生、財部健一先生、福井一俊先生、池田和聡様、伊藤國雄先生、山本伸一先生に深く感謝いたします。