

「光励起プロセスの最近の進展」

— あたらしい光源と薄膜形成技術への応用 —



研究ノート

川合知二*

Recent development of Photo-excited Processes

Key Words: Photo-excited Process, laser ablation, Thin Films, SR, Ferroelectrics

1. はじめに

光を用いた薄膜プロセスは以前から研究されていたが、最近新しい光源の開発によってその様相が様変わりし始めている。本稿は最近の光励起プロセスの進展をレーザーアブレーション法を中心に紹介し、今後の進展を考えようとするものである。

関西地区ではSPring-8の放射光が開発されつつあり、平成10年から一般の使用も行われる。また真空紫外域の新しいレーザーが数々開発されつつある。さらにレーザーだけでなくエキシマランプのような新しいランプも生まれつつある。これらの光が励起プロセス、薄膜プロセスにどのように影響を与えてゆくかを考えてみよう。

2. 励起ビームプロセス

表1は、レーザー、イオン、電子、プラズマなどの励起ビームをもちいた非熱平衡プロセスと通常の熱平衡プロセスを比較したものである。励起ビームプロセスの特徴は位置選択的な非熱平衡プロセスにある。使用圧力という観点から考えれば、熱平衡プロセスではより高い圧力に

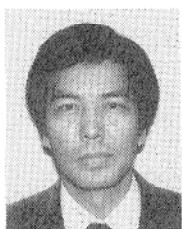
表1 励起ビームプロセスと熱プロセスとの比較

| 熱平衡プロセス | 新プロセス技術 | 非熱平衡プロセス | (利点・特徴) |
|--|---------|----------|---------------------------|
| 1. 圧力—高圧 | | 低圧 | 省エネルギー |
| 2. 熱—高温 | | 低温 | 高品位化 |
| 3. 面—全面 | | 選択性 | 高収率, 無公害 |
| 4. 加工—大 | | 局所選択 | 省資源, 無公害 |
| | | 微細 | 高効率化, 高機能化 省エネルギー, 省資源 |
| 高密度エネルギー源 レーザービーム, イオンビーム, 電子ビーム 等 | | | |

よって反応を進行させるのに対し、励起ビームプロセスではより低圧で反応を進めることができ、省エネ的である。またプロセスを進行させるエネルギー源として熱平衡プロセスは熱を用いるため、より高温へと向かう。一方、励起ビームプロセスでは、ビームエネルギーを用い低温でしかも選択性良く反応させることができるために、高品位、高収率の反応を行わせることができる。熱平衡プロセスは、おもに大面積・大きな範囲で反応を起こさせるが、励起ビームを用いると局所選択的なプロセスが可能となる。従って、より微細な加工に向けたプロセスであるということがわかる。このように熱平衡プロセスがいわゆる重厚長大型のものであるのに対し、非熱平衡励起ビームプロセスが、より低温でより微細な、いわゆる軽薄短小の材料に向けたプロセスであるといえよう。

3. いくつかの励起ビームプロセスの比較

励起ビームには、光、電子、イオンなどがあるが、同じ励起ビームでも、その特徴は異なる。



* Tomoji KAWAI
 1946年6月22日生
 1974年東京大学大学院理学系研究
 科化学専攻博士課程修了
 現在、大阪大学産業科学研究所、
 教授、理学博士、高温超伝導、表
 面化学、人工格子材料設計
 TEL 06-879-8445

表2 励起ビームによるプロセスの特徴
●：優れている ×：劣っている

| 条件 | 熱 | 光 | 電子 | イオン |
|---------|---|---|----|-----|
| 反応時間 | × | ● | ● | ● |
| 局所反応 | × | ● | ● | ● |
| 反応温度 | × | ● | ● | ● |
| エネルギー分布 | × | ● | △ | △ |
| 選択性 | △ | ● | × | × |
| 透過性 | △ | ● | × | × |

表2には、各条件に対するそれぞれのビームの特徴を示してある。例えば反応時間、局所反応、反応温度のコントロールという意味では光・電子・イオンビームプロセスは熱的プロセスに比べて優れている。熱プロセスでは、局所的な反応、また瞬時に反応を止めることなどができにくいことなどの様々な欠点が励起ビームプロセスでは克服されている。入射エネルギー分布や薄膜を作るときのビームの透過性という観点からすると、光は電子やイオンにない大きな特徴を持っていることがわかる。光がとりわけ優れたプロセスコントロールを行えるビームであることがわかるであろう。それにもかかわらず、必ずしも光プロセスが今まで充分使われてこなかった理由としては、光が高価である、またランプなどを除いて手軽ではないという印象があったように思われる。そのような様相が、ここ数年、様変わりしつつある。レーザーなどの光源の進歩のためである。

表3 各光源とそれによって引き起こされる励起現象

| | |
|----------|----------------------------|
| ↑ 短波長 | SR：内殻励起 |
| | 紫外レーザー：内殻励起(多光子) 外殻励起 |
| ↓ 長波長 | 可視レーザー：外殻励起 |
| | 赤外レーザー：振動励起 (多光子：ホット分子) |

表3には、SR(シンクロトロン放射光)と各種レーザーによって引き起こされる反応素過程を比較してある。SRは非常に広い波長範囲で用いられるが、その特徴は短波長にある。SR短波長光照射においては特に原子の内殻が励

起され、そのために非常に反応性が高くなる特徴がある。一方、紫外、可視、赤外レーザーでは、励起する過程が異なる。すなわち内殻(多光子過程)、外殻、もしくは振動モードがそれぞれ励起される。この特徴を生かして様々な薄膜プロセスが行われることになる。

4. 薄膜プロセス：レーザーアブレーションを中心として

光ビーム薄膜プロセスでは、①. 薄膜を作る、②. 積み上げて多層膜を形成する、③. 加工して削る、④. 細かく削る(微細加工)、⑤. 一原子ずつはぎ取る、という多彩なプロセスが考えられる。これをレーザーアブレーション法を例にとって考えてみよう。

図1にはレーザーアブレーション法における薄膜形成のスキームが示されている。レーザーアブレーションとは、固体のターゲットにパルス状のレーザービームが照射され、そこから放出された原子やイオンが基板の上に堆積していくことによって薄膜が形成される過程である。レーザービームを用いることにより、製膜するチャンパー内にいわゆる汚染源がないということが理解される。レーザービームは外から入射されるために真空中には汚染の元となるビーム源をおく必要がないのである。このため真空系内では結晶成長に適した最適な圧力、種類の気体を入れることができ、放出された原子、分子が最も望ましい形で結晶成長する条件を選ぶこ

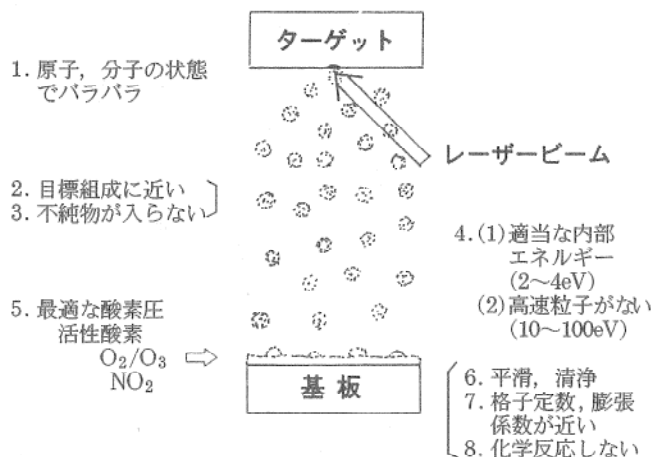


図1 レーザーアブレーションによる薄膜形成スキームとその特徴

とができる。

アブレーションによって生じた原子・分子・イオンは数eVの内部エネルギーを持ち、なおかつ数十eVの運動エネルギーを持つため、膜にダメージを与える極端な高速粒子もなく、低温成長に適している。このように光ビームプロセス、特にレーザーアブレーションが他にない優れた製膜方法であることが理解されるであろう。

5. 応用

レーザーアブレーションを中心とする成膜手法は特に機能性金属酸化物において有効である。金属酸化物は誘電体、磁性体、超伝導体、光エレクトロニクス材料、など今我々がまさに薄膜化したいと思う物質群である。前述のように高い活性をもつ酸素圧下でも自由にこれらの薄膜

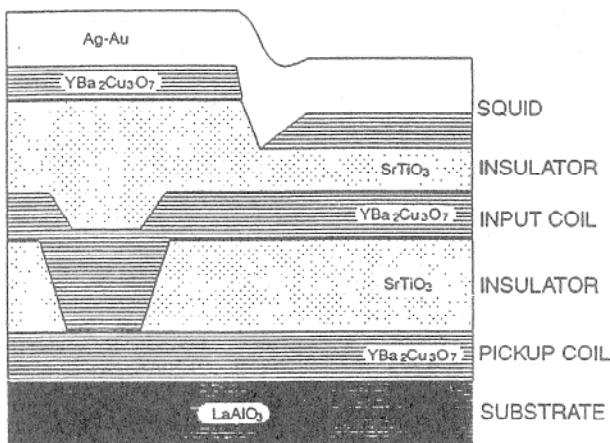


図2 酸化物高温超伝導集積回路の断面図

がつくれるために、レーザーアブレーションプロセスはこのような物質群の形成に非常に有効なのである。

さらに、レーザーアブレーション法ではターゲットをいくつか交互に用いるだけで多層構造を容易に形成できるという利点がある。様々なデバイスにおいて種々の層を積み重ねていくことは今後ますます重要となるであろう。図2は、高温超伝導集積回路の例である。ここではイットリウム系超伝導層、SrTiO₃絶縁層、さらに様々な金属などが積層されている。これらの積層構造を作る、削る、加工するなどの操作がレーザー法では容易にできるのが大きな特徴である。

6. 新しい材料への適用

レーザーアブレーション法は、いくつかのターゲットをアブレーションするだけで様々な層が積層できるために、多層構造を形成することが容易であることをのべた。この層の厚さを原子分子層レベルまで薄くしていくと人工格子を形成することができる。強誘電体、超伝導体の人工格子で大きな成果が得られている。図3にレーザーMBE法による誘電体人工格子の例を示す。異なった格子定数をもつSrTiO₃とBaTiO₃を積層することにより、界面に1万気圧にも対応する大きな圧力が誘起され、結晶が歪み、そのために誘電率が大きく変化することが見だされている。誘電体だけでなく、HgCdTe化合物のような光検知材料に対しても、水銀とカドミウムの比率を変えることにより、バンドギャップ

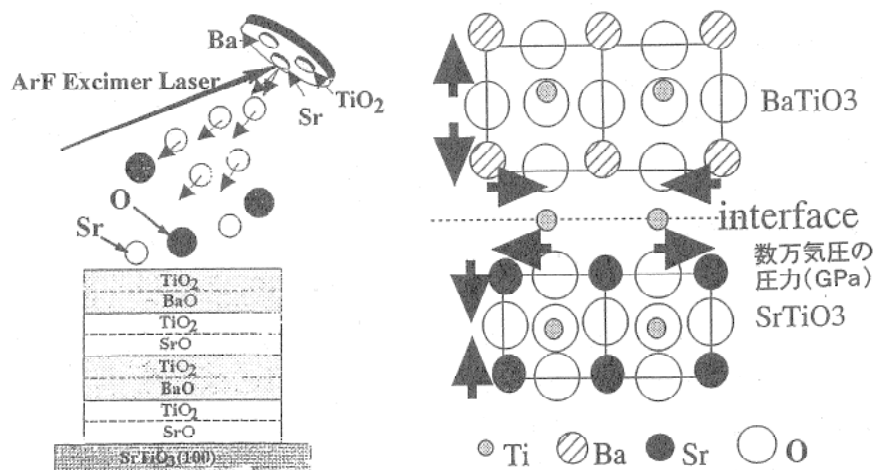


図3 レーザーMBE法によるBaTiO₃/SrTiO₃誘電体人工格子の形成と界面での歪誘起のスキーム

プを変化させるバンドギャップエンジニアリングがレーザー法を用いて始まっている。

7. 今後のレーザーに対する要請

エキシマレーザーは不安定であるという印象を持っていた研究者は多いと思われる。しかし「超先端加工プロジェクト」を中心に大口径、大出力、しかも長寿命、高品位、高繰り返しのエキシマレーザーが開発されつつある。使用する立場からは、メンテナンスのいらぬ低コストの高品位光が最近得られるようになったことは極めてのぞましい。このような状況の下で、レーザー光は材料創成に今後ますます使われていくことと思われる。

レーザープロセスでは大面積の薄膜ができないのではないかと疑問も出されてきた。しかしレーザービームを振る、もしくは基板を回転させることによってレーザーアブレーション法により200ミリメートルの直径の基板上に均一な膜を作ることも行われつつある。(図4) またターゲットを選ぶことにより、表面に不純

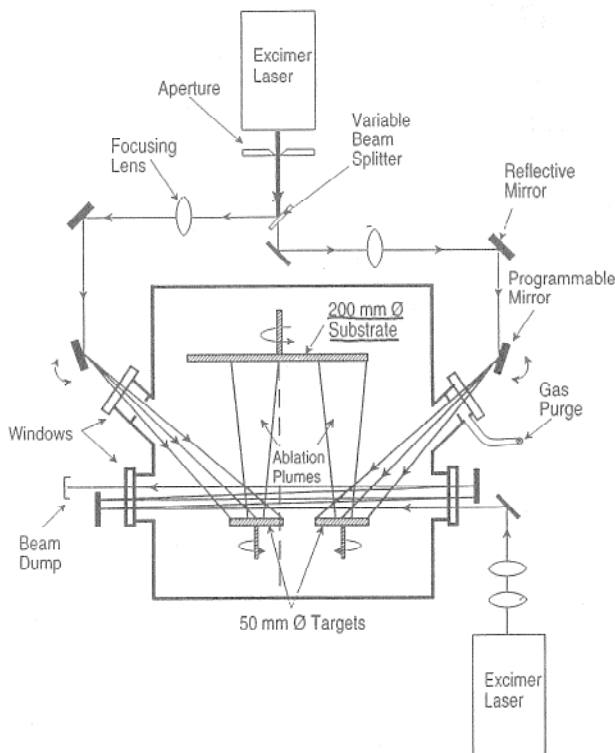


図4 200mmφの大面積成膜を目指したレーザーアブレーション装置
(Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons Inc., P309 (1994)) より

物粒子のないきれいなモルフォロジーを持つ薄膜ができるようになってきた。レーザーアブレーションは今爆発的に使用されようとしている。

8. 他の光励起プロセス

以上、レーザーアブレーションを中心に述べたが、最近の新しい光源の開発は光プロセスをさらに進展させようとしている。短波長域のSRを用いることにより、内殻励起を行うことができるため、エッチング、デポジションなどで今までの光とは大きく異なった効果ができることが報じられている。また、波長可変の自由電子レーザーも開発され、ダイヤモンド状カーボンに選択的に穴をあける加工も可能になってきている。今や、光は軟X線からサブミリ波までほとんど完全に全領域をおおい尽くしており、これらの光源のプロセスへの利用が発展していくことは間違いない。

9. おわりに

光源の進歩に伴い、光プロセスは大きく進展しているが、一方、意外なところで既に用いられているのも事実である。最近、目の治療にレーザーアブレーションが用いられている。近視の人の網膜をごくわずかにレーザーアブレーションによって削ることにより、治療しようという試みであり、多くの実施例で成功をおさめ実用化の域に達している。誘電体、超伝導体、磁性体、光エレクトロニクス材料をシリコンと組み合わせることは今後の重要な方向であるが、レーザーアブレーションの発展を契機として、レーザーCVD、SR-CVDなど多様な手法が今後発展していくであろう。

以上

参考文献

- 1) "Formation of artificial BaTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties" H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai : Appl. Phys. Lett., 65 (15), 1970-1972, 1994.
- 2) 技術ノート 強誘電体薄膜作製法 "レーザーアブレーション", 川合知二, 田畑 仁,

- 柴田佳彦：応用物理, 62 (12), 1244-1245, 1993.
- 3) 強誘電体薄膜と応用特集 “レーザーアブレーション法による強誘電体薄膜の形成”, 川合知二, 河合七雄, 田畑 仁, 柴田佳彦：エレクトロニクス・セラミクス, 45-48, 1993.
- 4) 季刊 化学総説 “表面励起プロセスの化学—無機固体表面層のレーザーアブレーション—”, 川合知二：学会出版センター 日本化学会編, 124-131, 1991.
- 5) 実用技術 “レーザー MBE と高温超伝導超格子”, 川合知二, 河合七雄：日本物理学会誌, 46 (8), 1991.

