



応用物理学会秋季学術講演会 注目講演プレスリリース

2023年 9月 11日

薄膜新材料探索に向けた赤外レーザー蒸着法の基礎と応用

Basics and Applications of Infrared Laser Deposition toward Exploration of Thin Films and New Materials

赤外レーザー蒸着法がもたらす、 薄くも深い「薄膜作製」の革命

東北大院工

松本 祐司

E-mail: y-matsumoto@tohoku.ac.jp

【発表概要】

- ・ 従来の真空蒸着法に比べ、効率性と簡便性が高い赤外レーザー蒸着法を開発。研究開発を加速・進化させており、同蒸着法を用いた新しい研究開発プロセスや観察法が生まれている
- ・ 赤外レーザー蒸着法が現在、有機ペロブスカイトや分子性の水素化物における最前線の研究開発を加速している

現代の有機・無機半導体デバイス、太陽電池などの技術革新は、数ナノメートルの薄膜製造技術によって実現されている。しかし従来の気相法による真空蒸着法は、限られた試料での効率的な成膜技術が求められる研究開発には不向きな場合がある。そこで2007年に鯉沼秀臣（東工大名誉教授）と弘前大学地域戦略研究所伊高健治教授、東北大学工学研究科工学部の松本祐司教授を含む研究グループによって「赤外レーザー蒸着法」が開発された。この蒸着法が現在、有機ペロブスカイトや分子性の水素化物の開発において脚光を浴びている。講演では、赤外レーザー蒸着法の基礎から、最新の研究事例までが紹介される。

【詳細】

現代のテクノロジーを支える、厚さ数ナノメートルの薄膜

有機・無機を問わない半導体デバイスはもちろん、光の制御や表示デバイス、太陽電池に及ぶテクノロジーの革新は、数ナノメートル（1ナノメートル=100万分の1ミリ）の厚さの「薄膜」作製技術によって支えられていると言っても過言ではない。現代においてこれらの薄膜の作製を支えているのが、膜をつくる材料を気体の状態にして付着させる「気相法」であり、「蒸着」という方法で成膜される。蒸着とは、主に金属の試料を昇華させ、成膜したい基材の上に堆積させることで成膜する手法だ。この蒸着を真空中で行う「真空蒸着法」には、有機・無機材料を問わず「クヌーセンセル」（Knudsen cell）法が広く使われてきた。

クヌーセンセルは、内部に昇華・気化させたい材料が入った「るつぼ」があり、これを加熱（電流による抵抗加熱）し、成膜するという一連の工程で蒸着源として使われる。現在は有機ELや半導体の量産において幅広く採用されている。

「しかし、原理的に試料を加熱しっぱなしになるクヌーセンセルを用いた蒸着は、研究開発用途には適さない場合もあります。研究開発において、研究者たちは少なく、貴重な試料を効率よく使って成膜し、トライアンドエラーを繰り返さなければなりません。そこで鯉沼秀臣（東工大名誉教授）と私を含む研究グループは、2007年に新しい真空蒸着法として『赤外レーザー蒸着法』（図1）を開発しました」と松本祐司教授は話す。

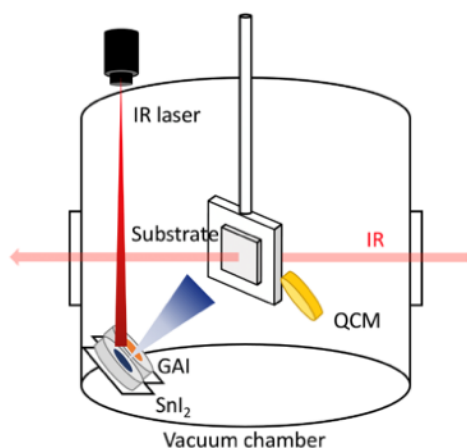


図1（左）赤外レーザー蒸着法の模式図。小型で比較的高出力の半導体レーザーダイオードを加熱源として用いる熱蒸着法。（右）松本氏らから技術供与を受ける株式会社パスカが製品化した「有機デバイス用赤外線レーザー蒸着装置 PAIR-CWLD」。アブレーションレーザーに連続発振の赤外線半導体レーザーを使用している。これにより、レーザー照射の強度制御が容易になる。また、膜厚計から得られる成膜レートのPID制御によって、自動成膜レート制御を実現している。

赤外レーザー蒸着法はクヌーセンセルによる蒸着法と同じ熱プロセスである。しかし赤外レーザー蒸着法の特徴は連続発振する赤外線半導体レーザーによって、昇華性の粉末やイオン液体などの材料を昇華・気化し、蒸着する。クヌーセンセルによる蒸着とは異なり、赤外レーザーを照射したとき、および照射された部分にのみ熱が生じる。これにより、効率的な蒸着を可能にする。また、昇華温度を微細に制御することができ、分子の構造を崩すことなく、高品質の薄膜を効率よく製造することが可能であることから、有機材料の蒸着に適している。

「従来は抵抗加熱で長時間の温め続けが必要でしたが、赤外レーザー蒸着法では瞬間的な加熱による気化・昇華が実現されるため、蒸着の制御性が向上します。技術自体は2007年に誕生しましたが、有機ペロブスカイトや分子性の水素化物、さらにはDNAなどの新しい材料の蒸着において、その優れた制御性が改めて評価されています」（松本）

簡便性とコンパクトさが生む革新

松本氏は研究開発におけるレーザー蒸着法の有用性に、その簡便性と、コンパクトな装置である利点を生かした新しい蒸着法の開発、観察手法などを挙げる。

その簡便性には、蒸着装置内でレーザーの位置を変えるだけで、蒸着する材料を変えることができるという点がある。従来のクヌーセンセルを用いた真空蒸着では、基本的には1つの蒸着源に1つの材料しか対応できない。複数の材料を同時に扱うような蒸着の場合、それぞれの材料に対して蒸着源を増やし、手間をかけて順番に処理する必要がある。

「研究者ならその面倒さをよく理解しているものですが、たとえば材料Aでの実験中に、材料Bで試してみたくなった場合、通常は真空装置を一度大気中に開放し、その後、装置を分解して中身を交換します。そして再度、装置をセットアップし、1日から2日間真空状態に保ってから実験を再開する、といったプロセスが必要です。この過程は非常に手間がかかり、すばやくトライアンドエラーをしたいときには効率的とは言えません」（松本）

一方の赤外レーザー蒸着法では、真空装置内のるつぼに材料を載せ、外部からレーザーで直接加熱して蒸着する。複数の材料を蒸着する場合でも、物理的に異なる加熱元を用意する必要がなく、レーザーの位置を変えるだけで済むため非常に簡単に実験が繰り返せる。

また、赤外レーザー蒸着法は、るつぼの材料を外部から赤外レーザーを照射することによって蒸着ができるため、装置が非常にコンパクトになる。この利点を生かし、新しい蒸着プロセスや観測方法が生まれているという。

「たとえば、私たちの研究室では、丸山准教授が中心となって『In situ赤外分光-蒸着複合装置』（図2）を開発しました。市販されている赤外分光装置に直接蒸着装置を取り付けることで、蒸着と赤外分光の機能を一つの装置で融合させたのです。これにより、材料の蒸着中に、その場で

(in situ) スペクトルの測定が可能となり、効率的かつ詳細な分析を行うことができます」(松本)

開発と測定は表裏一体のプロセスだと言える。研究の進展や新しい材料の探索を迅速に進めるため、蒸着と観測を同時に行っていくことは有効に違いない。従来の方法と比べても、柔軟性と効率性を両立したこの赤外レーザー蒸着法は、研究開発を飛躍的に加速するだろう。

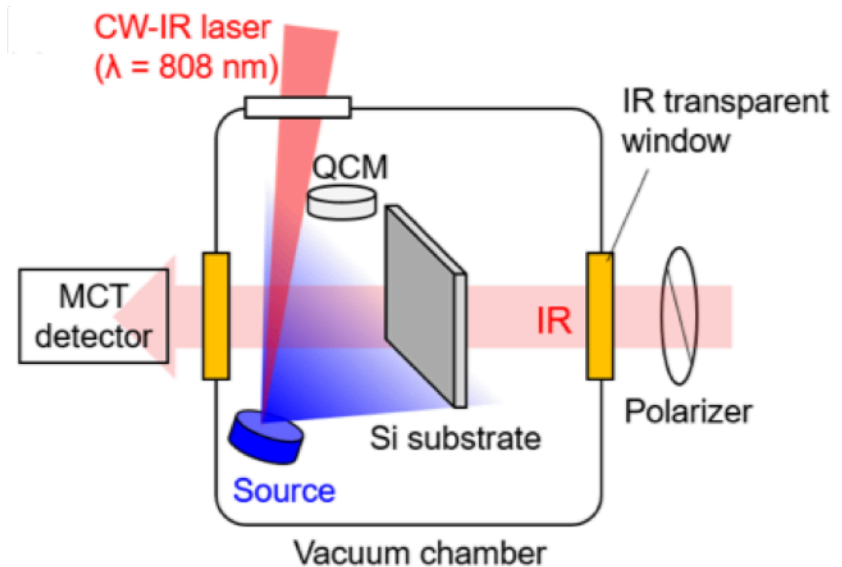
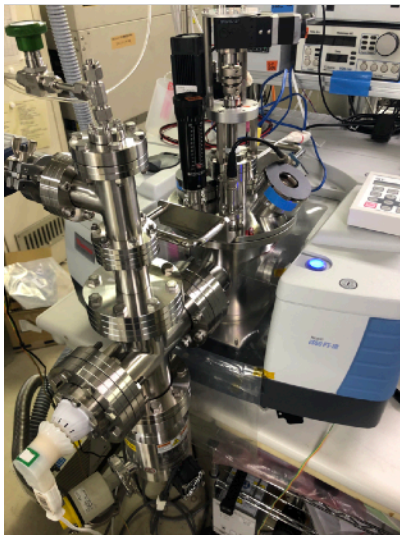


図2 (左) In situ赤外分光-蒸着複合装置 (右) 装置概略図

DNAすらも蒸着可能

赤外レーザー蒸着法は新しい材料開発において、利用が加速している。

「産総研の主任研究員である宮寺哲彦さんが開発した『In-situ放射光-蒸着複合装置』では、赤外レーザー蒸着法を用いて真空蒸着における有機ペロブスカイト材料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの結晶成長ダイナミクスを研究しています。小さいので、放射光に直接真空装置を接続し、蒸着中にX線を使ってペロブスカイトの生成過程をリアルタイムでモニタリングすることが可能です。この研究は世界的に注目を浴びています」(松本)

さらに興味深いのがDNAの蒸着だ。「神奈川大学の松木伸行准教授による研究で、DNAを蒸着することによってガスセンサーとして利用するというものです。赤外レーザーによって、センサーとして機能する分には十分にDNAが蒸着できるといいます。こうした野心的な研究にも応用できるのが赤外レーザー蒸着法の魅力です」(松本)

また、芝浦工大の大川裕之教授は水素化物の研究(エピタキシャル水素化ホウ素金属薄膜)に赤外レーザー蒸着法を導入している。以前は、紫外線レーザーを用いた「PLD(パルスレーザー堆積

法) 」をつかって成膜が行われていたが、赤外レーザーを使用することで、より高品質で、高イオン伝導を実現する水素化物をつくることができるという。

「赤外蒸着法自体はもう十数年前から存在する技術ですが、その特性を活かした新しい応用例や研究が近年増えてきています。この手法の柔軟性と効率性が、さまざまな研究分野での新たな展開を支えているのです」 (松本)

実際の講演では、より多くの研究事例が報告される。また、赤外レーザー蒸着法は、松本氏らから技術供与を受けた株式会社パスカルによって「有機デバイス用赤外線レーザー蒸着装置」として製品化されている。