

紫外線照射を併用した化学溶液堆積法による  
(La, Sr)MnO<sub>3</sub> 薄膜の作製と評価  
およびそのパターニングに関する研究

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科

田中 清高

2003年3月

# 目次

第 1 章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 研究目的と特徴	3
1.3 論文の構成	4
参考文献	6
第 2 章 ペロブスカイト型 Mn 酸化物	7
2.1 序	7
2.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物	7
2.2.1 ペロブスカイト構造	7
2.2.2 Mn 酸化物	7
2.2.3 CMR 効果	9
2.3 LSMO	12
2.3.1 LSMO の歴史	12
2.3.2 LSMO の現状	12
2.3.3 ハーフメタル	15
参考文献	19
第 3 章 CSD 法による LSMO 薄膜の作製と評価	21
3.1 序	21
3.2 CSD 法	22
3.2.1 CSD 法の概要	22
3.2.2 前駆体	22
3.2.3 成膜手順	22
3.2.4 現状と展開	23
3.3 LSMO 薄膜の作製方法	23
3.3.1 実験方法	23
3.3.2 使用装置	25
3.3.3 使用基板	25

3.4 LSMO 薄膜の評価方法	25
3.4.1 X線回折	25
3.4.2 原子間力顕微鏡	26
3.4.3 抵抗率・磁気抵抗	26
3.4.4 磁化曲線	29
3.4.5 低温・強磁場特性	29
3.5 磁気抵抗効果の本焼成温度依存性	30
3.5.1 微細構造	30
3.5.2 電気・磁気特性	33
3.5.3 磁気抵抗効果	33
3.6 磁気抵抗効果の基板依存性	40
3.6.1 微細構造	40
3.6.2 電気・磁気特性	43
3.6.3 磁気抵抗効果	48
3.7 低温・強磁場特性	53
3.7.1 磁気抵抗効果	53
3.8 本章の結論	56
参考文献	57
第4章 前駆体膜へのUV照射効果	58
4.1 序	58
4.1.1 熱と光	58
4.2 前駆体膜の作製方法とUV照射方法	60
4.2.1 前駆体膜の作製方法	60
4.2.2 UV光源と照射方法	62
4.2.3 ガス封入条件の確認	64
4.3 前駆体膜の評価方法	64
4.3.1 FT-IR	64
4.3.2 表面段差計	71
4.4 熱による前駆体分解	71
4.4.1 作製条件	71
4.4.2 測定結果と考察	71
4.5 UV波長依存性	73
4.5.1 作製条件	73

4.5.2 測定結果と考察	73
4.6 UV 照射雰囲気依存性	75
4.6.1 照射雰囲気検討の重要性	75
4.6.2 作製条件	75
4.6.3 測定結果と考察	77
4.7 擬似大気中 UV 照射の検討	83
4.7.1 作製条件	83
4.7.2 測定結果と考察	83
4.8 本章の結論	88
参考文献	89
<b>第 5 章 UV-CSD 法による LSMO 薄膜の作製と評価</b>	<b>90</b>
5.1 序	90
5.2 LSMO 薄膜の作製方法	90
5.3 LSMO 薄膜の評価方法	92
5.4 大気中 UV 照射での照射時間依存性	93
5.4.1 微細構造	93
5.4.2 電気・磁気特性	97
5.4.3 UV 照射効果の考察	102
5.5 本章の結論	106
参考文献	107
<b>第 6 章 UV-CSD 法によるレジストレスパターニング</b>	<b>108</b>
6.1 序	108
6.1.1 微細パターニング技術の現状	108
6.1.2 直接フォトリソグラフィ法	110
6.1.3 本章でのねらい	111
6.2 パターンの作製方法	111
6.2.1 パターニング方法	111
6.2.2 パターン用マスク	114
6.3 パターンの評価方法	114
6.4 現像条件と UV 照射条件の検討	115
6.4.1 実験方法	115



6.4.2 現像溶媒と現像方法.....	115
6.4.3 照射雰囲気と照射時間.....	118
6.5 照射領域と非照射領域.....	122
6.5.1 実験方法.....	122
6.5.2 測定結果と考察.....	125
6.5.3 ネガ型パターン形成のメカニズム.....	128
6.5.4 ポジ型パターン形成のメカニズム.....	128
6.6 ネガ/ポジ型条件 LSMO 薄膜の特性.....	133
6.6.1 実験方法.....	133
6.6.2 電気・磁気特性.....	133
6.7 パターニングの応用と展開.....	135
6.8 本章の結論.....	136
参考文献.....	137
第7章 総括.....	138
謝辞.....	141
研究業績.....	142

# 第 1 章 序論

## 1.1 背景

スピントロニクス研究が活発になってきた。これは電子の「電荷」と「スピン」の両方を制御する新規デバイス、即ち、スピンドバイスを創成する試みである。その契機となったのが、1988 年に Baibich らが見出した巨大磁気抵抗 (Giant Magneto-Resistance; GMR) 効果である<sup>1)</sup>。彼らが強磁性体 Fe(30 Å) と非磁性体 Cr(9 Å) を 60 回交互積層させた金属人工格子では、4.2 K, 2 T において電気抵抗が約 50% 減少した。その発現機構は、人工格子の周期が伝導電子の平均自由行程より短く、界面におけるスピンに依存した電子散乱が電気抵抗に寄与するからである。その後、物理・応用両面での GMR 研究が進み<sup>2)-5)</sup>、室温でも実用的な MR 比を発現する金属人工格子が得られ、1998 年には HDD 用再生磁気ヘッドに GMR 効果が応用されるに至った。現在では室温で更に大きな MR 比を発現するトンネル磁気抵抗 (Tunnel MR; TMR) 素子<sup>6)-7)</sup>の研究が行われている。GMR ヘッドの他にもスピンドバイスは、不揮発性固体磁気メモリ (Magnetic RAM; MRAM)<sup>8)-9)</sup> やスピントランジスタ<sup>10)</sup> などが研究されている。その一つであるメモリの特性比較を表 1-1<sup>9)</sup> に示す。

表 1-1 各メモリの特性比較

	MRAM	FeRAM	FLASH	1-inch HDD
Access time	300 ns (GMR) → < 60 ns (TMR)	100 ~ 200 ns → 30 ~ 40 ns	50 ns	~ 10 ms
Write time	< 10 ns	~ 100 ns	~ 10 μs	~ 10 ms
Repetition	> 10 <sup>15</sup>	10 <sup>9</sup> ~ 10 <sup>12</sup>	10 <sup>5</sup>	Infinite
Cell density	6 ~ 12 F <sup>2</sup>	8 F <sup>2</sup> (2T 2C)	4 F <sup>2</sup>	—
Tip capacity	> 1 Gb	< 10 Mb	> 1 Gb	—
Power	< 10 mW	> 10 mW	10 ~ 100 mW	> 1 W
Process (Cost)	Low temperature process	High temperature process	Lower Bit Cost	Lowest Bit Cost

現在のメモリの主流である DRAM(Dynamic RAM)は、電源を切るとデータが揮発する欠点がある。この欠点を克服する「究極のメモリ」と呼ばれる強誘電体不揮発性メモリ(Ferroelectric RAM; FeRAM)<sup>11)</sup>も残留分極疲労やセラミックスゆえに結晶化温度が高いなどの問題点が多い<sup>12)</sup>。一方 MRAM では、FeRAM よりも大容量化・低消費電力化が可能と言われ、更には室温成膜が可能というプロセス上の利点を有している。

GMR 研究の最中、1994 年には Tokura らが、ペロブスカイト型 Mn 酸化物での低温における桁違いの MR 変化を見出した<sup>13)</sup>。この現象はコロッサル磁気抵抗(Colossal MR; CMR)効果と呼ばれた。この発見以来、磁気メモリ、磁気センサ用としての酸化物の可能性が提唱され続け、更には基礎科学の分野でも注目され<sup>14)</sup>、スピン・電荷・軌道複合系としての Mn 酸化物の物性が明らかになりつつある。第 2 章で述べる様に、この Mn 酸化物の中にはハーフメタルが存在し、その高スピン偏極率のために非常に大きな MR 比の発現が期待され、スピンドバイス材料として大きな可能性を秘めている。また、Mn 酸化物でも多結晶体の場合は、弱磁場領域において MR 比が急峻に変化する<sup>15)</sup>という特異な現象を発現し、微弱な磁場で動作が可能なセンサ用材料として注目を集めている。

しかしながら、どの様に優れた特性を発揮する機能性材料であっても、電子デバイスや光デバイスへ応用するには、薄膜の状態からサブマイクロメートル( $\mu\text{m}$ )サイズ、更にはナノメートル(nm)サイズへと微細加工する必要性がある。第 6 章で述べる様に、現在では多数のパターニング方法が存在し、微小で、効率良く、明瞭なパターンを形成するための研究が精力的に行われている。そして、パターニング後も優れた特性を維持する事が重要である。

この様な背景から、本論文では、ペロブスカイト型 Mn 酸化物(La, Sr)MnO<sub>3</sub>に着目した。(La, Sr)MnO<sub>3</sub> 薄膜は、化学溶液堆積(Chemical Solution Deposition; CSD)法と、その方法に紫外線(ultraviolet light; UV)照射を併用した UV-CSD 法により作製し、主に室温・弱磁場における MR 効果、および UV 照射による微細構造と電気・磁気特性への影響について論じる。また、UV-CSD 法を応用したパターニング方法を新たに検討し、パターンの形成メカニズムについて論じる。

## 1.2 研究目的と特徴

本論文では、弱磁場領域での急峻な MR 効果が注目を集め、ハーフメタルと提唱されスピンドバイス材料としての可能性を秘めているペロブスカイト型 Mn 酸化物 LSMO を扱った。デバイス応用に適する条件として、特定用途を除き室温・弱磁場において実用的な MR 変化を発現する必要があるが、この材料は前述した様に要求される性質とは逆の性質を持つ。そのため、室温・弱磁場における物性を評価し、実用化を阻む要因を追究していく事が重要である。

本論文における第一の目的は、CSD 法により LSMO 薄膜を得る事である。LSMO は粒・粒界 (grain boundary) 構造を持ち、室温・弱磁場領域で発現する急峻な MR 変化はこの粒界におけるトンネル電流が原因であると言われている。従って、本焼成条件と基板を変えて LSMO 薄膜を作製し、結晶構造解析、表面モフォロジー観察、並びに電気・磁気特性測定の結果より、室温・弱磁場において高い MR 変化を得るための要因について粒・粒界構造から論じる。なお、LSMO 薄膜の成膜方法はスパッタ、PLD (Pulse Laser Deposition) 法が主流であるが、本論文では磁性酸化物薄膜の成膜法としては馴染みの薄い CSD 法を用いた。この方法は、組成制御性に優れ、比較的低い温度での結晶化が可能であるという特徴を有している。

第二の目的は、CSD 法に UV 照射を併用する UV-CSD 法の検討である。CSD 法に UV 照射、レーザ照射、電子線照射を併用した場合、前駆体 (precursor) の改質によって結晶化温度の更なる低減や特性改善の可能性はある。従って、UV 照射条件を変えて前駆体膜を作製し、フーリエ変換赤外分光 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) と膜厚測定の結果より、UV 照射による前駆体の分解・揮発メカニズムを明らかにする。また、UV-CSD 法により作製した LSMO 薄膜での UV 照射効果について併せて論じる。

第三の目的は、UV-CSD 法を応用したレジストレスでのパターンニング方法の開発である。UV 照射 (露光) 条件と現像条件を変えてパターンニングを行い、その結果として得られたネガ型パターンとポジ型パターンの形成メカニズムについて論じる。そして、両パターンが得られた UV 照射条件で作製した LSMO 薄膜での特性について論じる。

### 1.3 論文の構成

本論文の全体構成を図 1-1 に示す。

第 1 章では本研究の背景と目的, 第 2 章ではペロブスカイト型 Mn 酸化物について述べる。第 3 章では CSD 法により LSMO 薄膜を作製し, 主に室温・弱磁場における MR 効果について述べる。第 4~6 章は CSD 法に UV 照射を併用した UV-CSD 法の研究である。第 4 章では前駆体膜に対して UV 照射を行い, 照射条件による前駆体改質について述べる。この結果を基にして, 第 5 章では大気中での UV-CSD 法により LSMO 薄膜を作製し, その UV 照射効果について述べ, 第 6 章では UV-CSD 法を応用したレジストレスでのパターニング方法の開発について述べる。第 7 章は本研究の総括とする。

本論文では基板/薄膜の順に表記する。例えば SrTiO<sub>3</sub> 基板に LSMO 薄膜を成膜した場合は, SrTiO<sub>3</sub>/LSMO となる。また, 紫外線照射を併用した化学溶液堆積法については, 一般的ではないが「UV-CSD 法」と省略して表記する。

磁場の単位については, 現在では MKSA 単位系である A/m が推奨されている。しかし, 本論文では学会や論文等で広く用いられている cgs ガウス単位系である Oe(エルステッド)を用いた。ちなみに,  $1 \text{ (A/m)} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ (Oe)}$  である。

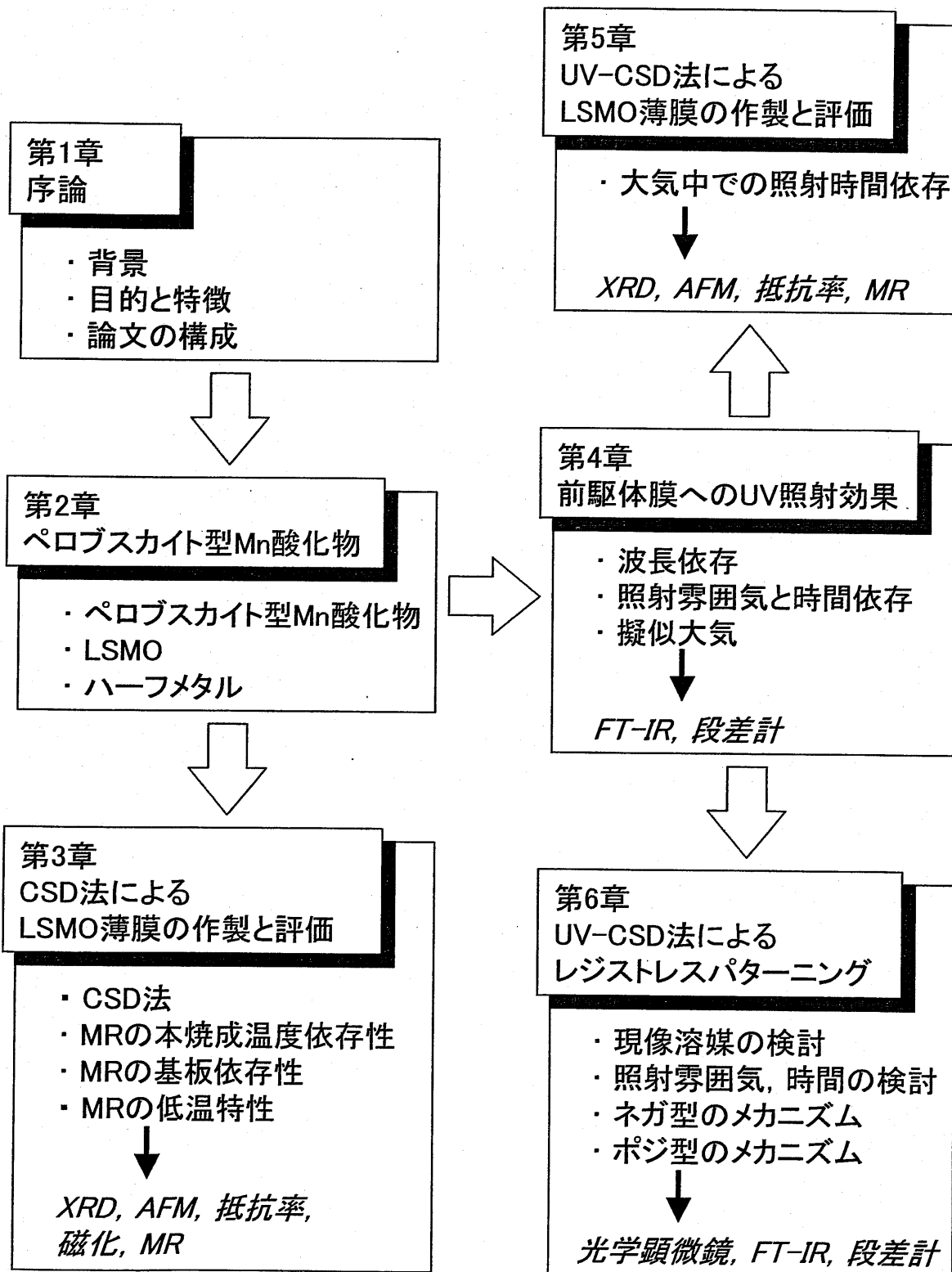


図1-1 本論文の構成

## 参考文献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2472.
- 2) T. Shinjo and H. Yamamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64** (1990) 3061.
- 3) S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche : *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 2304.
- 4) 神田達哉, 神保睦子, 綱島滋, 後藤章二, 熊沢正幸, 内山晋: 日本応用磁気学会誌, **17** (1993) 359.
- 5) H. Sakakima and M. Satomi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L484.
- 6) M. Julliere: *Phys. Lett.*, **54A** (1975) 225.
- 7) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **139** (1995) L231.
- 8) Y. Irie, H. Sakakima, M. Satomi and Y. Kawabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) L415.
- 9) 猪俣浩一郎: 日本応用磁気学会誌, **23** (1999) 1826
- 10) M. Johnson: *Science*, **260** (1993) 320.
- 11) J. F. Scott and C. A. Araujo: *Science*, **246** (1989) 1400.
- 12) 塩寄忠 他: 強誘電体薄膜集積化技術 サイエンスフォーラム (1992).
- 13) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 3931.
- 14) 十倉好紀 他: 固体物理「巨大磁気伝導の新展開」特集号 (1997).
- 15) H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong and B. Batlogg: *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 2041.

## 第 2 章 ペロブスカイト型 Mn 酸化物

### 2.1 序

半世紀以前より、ペロブスカイト型 Mn 酸化物が強磁性金属を示す事が知られている<sup>1)</sup>。この材料は古典的物質ではあるが、現在、精力的に研究されている理由は、実験的な技術や理論的な解析手法が飛躍的に進歩し、スピン・電荷・軌道の複合物性を究明していく準備が整ったからである。

本論文ではペロブスカイト型 Mn 酸化物の一つである(La, Sr)MnO<sub>3</sub>(LSMO)を扱った。本章ではペロブスカイト型 Mn 酸化物と、この材料が注目される事となったコロツサル磁気抵抗(CMR)効果について最初に述べる。そして、現在での LSMO 研究の現状、およびハーフメタル(half-metal)について述べる。

### 2.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物

#### 2.2.1 ペロブスカイト構造

(La<sub>1-x</sub> M<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub> はペロブスカイト構造(一般式 ABO<sub>3</sub>)である。ペロブスカイトとは天然に存在する CaTiO<sub>3</sub> の分子式を持つ鉱物の名称である。この結晶と同型の結晶構造をペロブスカイト型構造と呼び図 2-1 に示す。

この構造は B サイトのイオンを取り囲んだ酸素が八面体を形成する。これを安定させるために A サイトのイオンはスペーサの役目をする。ただし、3 つのイオン半径の相対的な関係により、酸素八面体や B イオンの位置が不安定になり本来の位置からずれ易く、単位格子の歪みにより多彩な機能を誘起する事が大きな特徴である。

#### 2.2.2 Mn 酸化物

(La<sub>1-x</sub> M<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub>(M=II 族の Ca, Sr, Ba)の場合、A サイトに La または M が入り、酸素八面体の中心である B サイトに Mn が入る。Mn-O 層が強磁性を、(La, M)-O 層が非磁性をそれぞれ示すため、単層膜内に強磁性層と非磁性層が交互に存在する。この場合、非磁性層を挟んだ強磁性層の磁気モーメントは反強磁性的であり、自発磁化(スピン)は反平行である。

このペロブスカイト型 Mn 酸化物が発現する特性には、金属-絶縁体転移によ



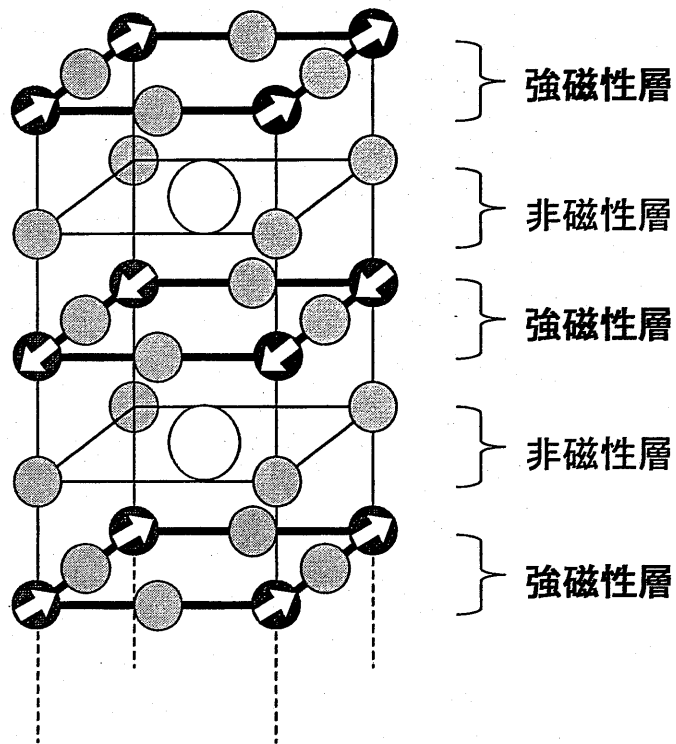
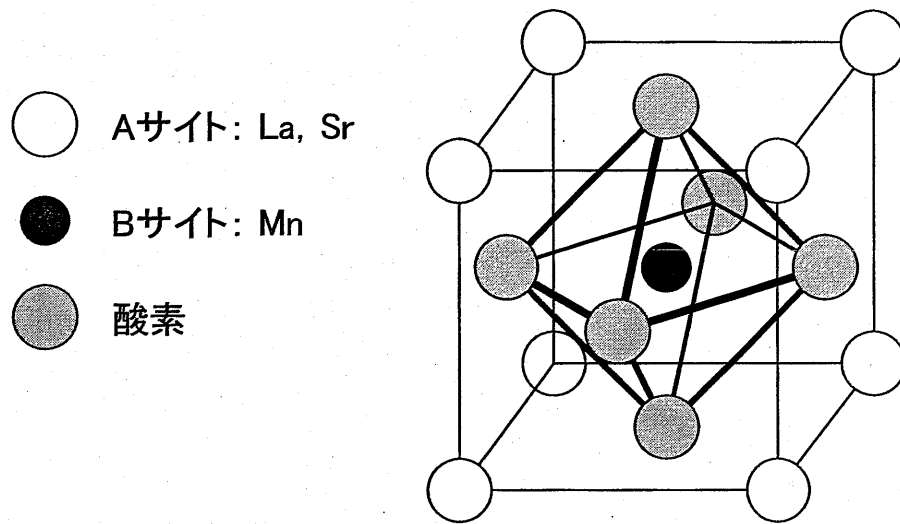


図2-1 ペロブスカイト構造

る低温・強磁場における CMR 効果, また, 多結晶体の場合には弱磁場における急峻な MR 変化がある。

### 2.2.3 CMR 効果

( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x$ ) $\text{MnO}_3$  における CMR 効果の発現原理を説明する<sup>2)</sup>。ペロブスカイト構造の A サイトに位置する 3 価の希土類原子の一部を 2 価のアルカリ土類金属で置換すると, B サイトに位置する遷移金属 Mn の価数を 3 価( $d$  電子 4 つ)から 4 価( $d$  電子 3 つ)へと制御する事が可能となる。 $d$  軌道は 5 重に縮退しているが, 酸素八面体に囲まれた様な立方対称場のな中ではこの縮退が解け, 3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道と, 2 重縮退した  $e_g$  軌道の 2 つに分裂する(図 2-2)。

$\text{LaMnO}_3$  では  $d$  電子のうち 3 つは  $t_{2g}$  軌道に入り局在スピン  $S=3/2$  を形成し, 残りの  $d$  電子は  $e_g$  軌道に入り伝導電子として振舞う(図 2-3(a))。局在スピンと伝導電子の間には大きなフント結合があるため, ホールドープにより( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x$ ) $\text{MnO}_3$  とすることで二重交換相互作用が生じて強磁性金属状態が実現する。

ゼロ磁場において, ( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x$ ) $\text{MnO}_3$  の局在スピンは反平行状態のため, 伝導電子は移動できずに高抵抗を示す。ところが, 磁場を印加して局在スピンを磁場方向に揃える事で, 伝導電子の移動が容易になって低抵抗となる(図 2-3(b))。この様に( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x$ ) $\text{MnO}_3$  では, 磁場の有無により局在スピンの向きが変化し, 伝導電子の移動が大きく左右されるために CMR 効果が発現する。

この CMR 効果による MR 比は, ( $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}$ ) $\text{MnO}_3$  薄膜での 200 K, 6 T における 1400% や, バルク( $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ ) $\text{MnO}_3$  での 57 K, 8 T における  $1 \times 10^8\%$  が報告されている<sup>3)-4)</sup>。

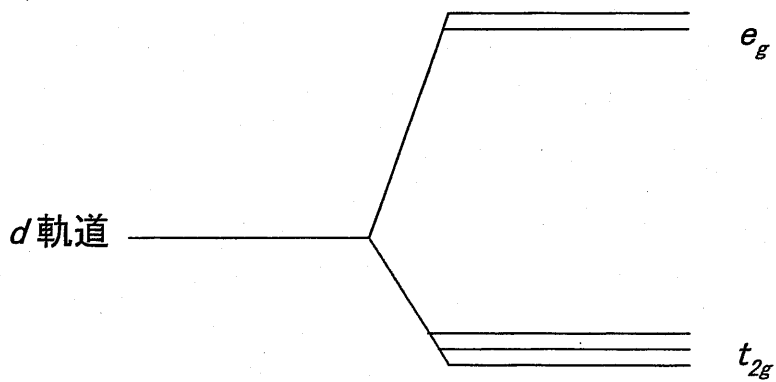
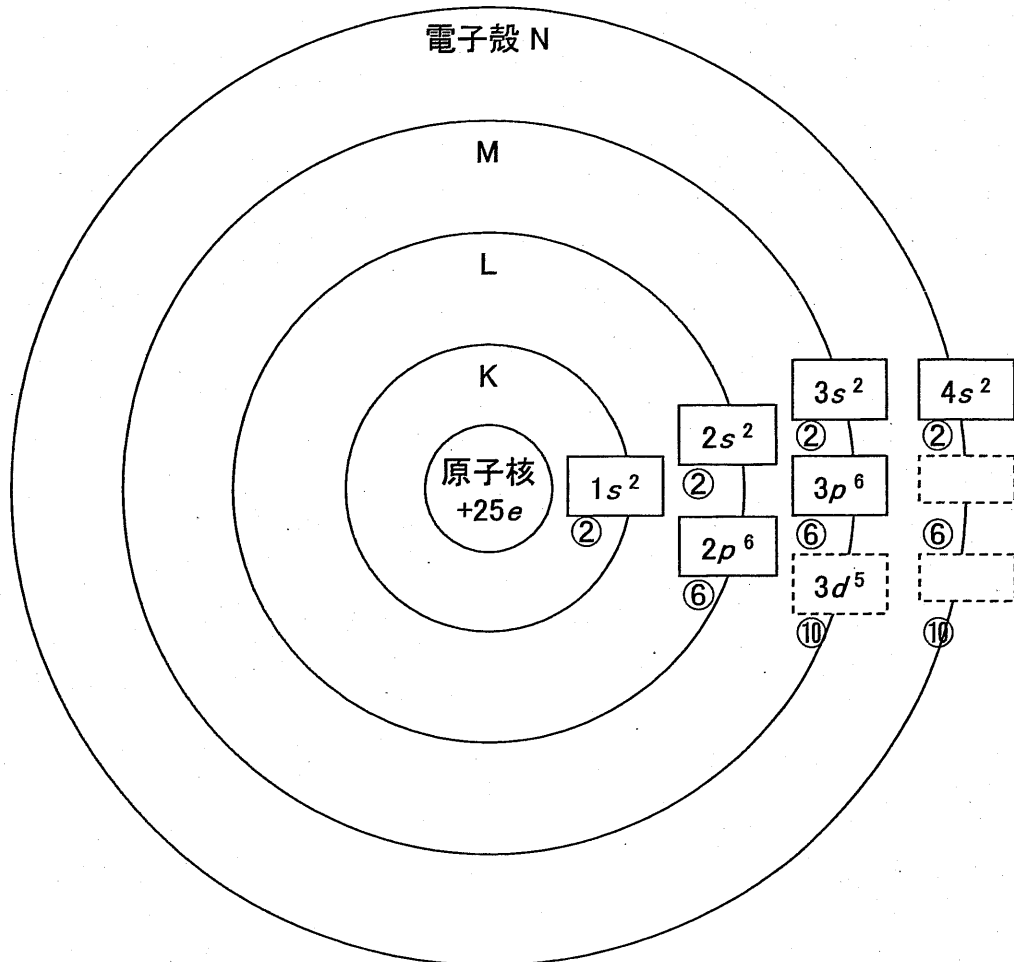
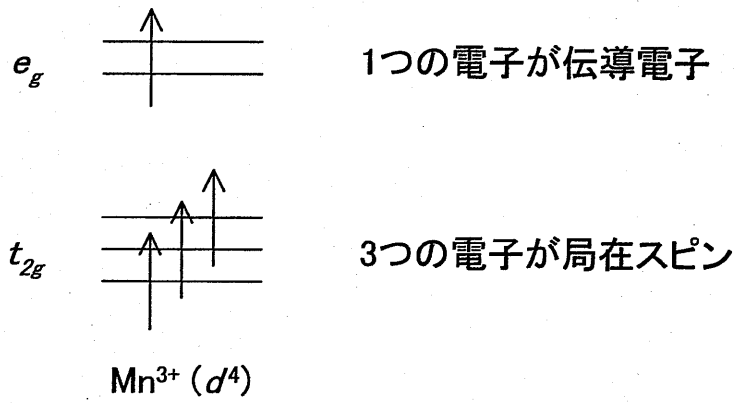
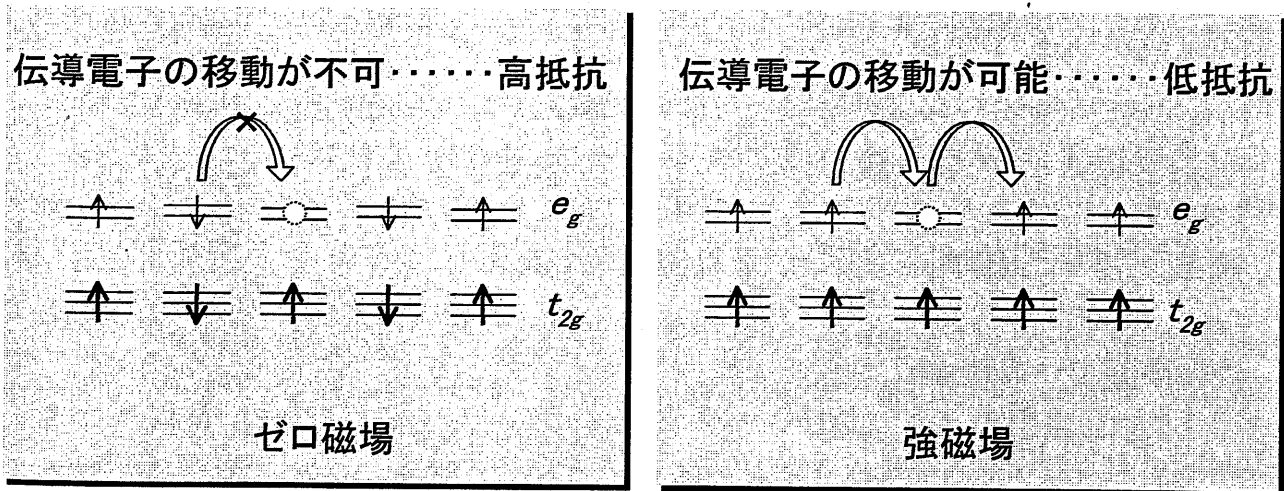


図2-2 Mn原子の電子配置と $d$ 軌道の分裂



(a)  $LaMnO_3$ でのMn原子の電子配置



(b)  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ でのMn原子の電子配置

図2-3 CMR効果発現の原理

## 2.3 LSMO

$(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{MnO}_3$  の代表的な材料が  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  である。 $\text{LaMnO}_3$  の  $\text{La}^{3+}$  の位置を 2 価のイオン  $\text{Sr}^{2+}$  で置換し、その置換比率が  $x$  の材料である。

### 2.3.1 LSMO の歴史

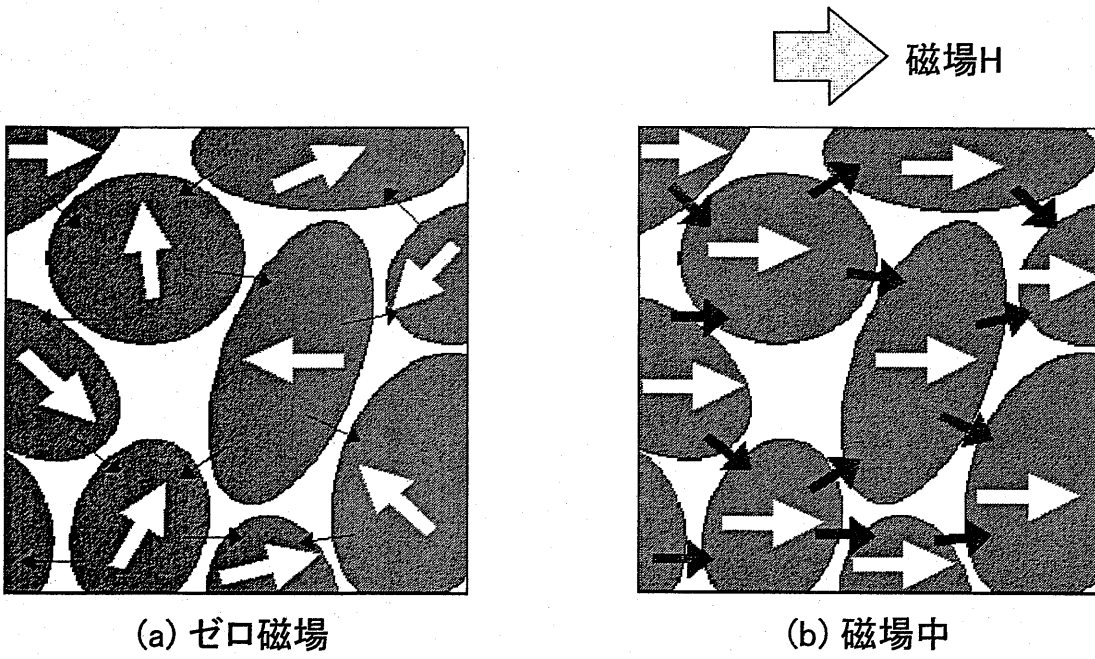
LSMO は、これまでは固体電解質型燃料電池の陽極材料として研究されてきた。それは、LSMO が高い酸素還元性を持ち、電解質であるイットリア安定化ジルコニア (yttria-stabilized zirconia; YSZ) に対して化学的に安定であり、熱膨張係数も良く一致しているためである<sup>5)</sup>。

最近では、MR 効果を発現する酸化物として、特に図 2-4 に示す様な粒・粒界構造に起因する多結晶体における弱磁場での急峻な MR 変化<sup>6)</sup> が注目を集め、磁気デバイス等への応用が検討されている。また、LSMO は 3 次元構造であるが、層状構造である  $(\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x})\text{Mn}_2\text{O}_7$  の研究も行われている<sup>7)</sup>。更にはハーフメタルであると提唱され、スピンドバイス材料候補として期待されている。

### 2.3.2 LSMO の現状

LSMO の電子相図を図 2-5 に示す<sup>8)</sup>。 $x=0$  である  $\text{LaMnO}_3$  から  $x$  が増加していくと、ホールドープによって Mn の価数が増加していく。これは反強磁性絶縁体相から強磁性絶縁体相を経て強磁性金属相への相転移でもある。なお、LSMO ( $x=0.33$ ) のキュリー点  $T_c$  は 350~370 K 付近にあり<sup>9)-10)</sup>、室温域では強磁性金属的な振舞いを示す。なお、他の代表的な Mn 酸化物である  $(\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33})\text{MnO}_3$  の  $T_c$  は 255 K<sup>11)</sup>、 $(\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{MnO}_3$  は 260 K<sup>12)</sup> であるため、これらの室温域での応用は難しい。

LSMO 薄膜の室温における MR 比は、エピタキシャル薄膜よりも多結晶薄膜の方が大きいと報告され<sup>13)</sup>、その多結晶 LSMO 薄膜での弱磁場 (~500 Oe) における MR 比は約 0.65% と報告されている<sup>14)</sup>。しかしこの値は、金属人工格子での GMR 比 (~60%)、更には磁性金属 (合金) での異方性磁気抵抗比 (~6%) にも及ばず、デバイス応用を可能とする MR 比が LSMO 薄膜では得られていないのが現状である。



- 各粒のスピンの向きはランダム
- 伝導電子のトンネルが困難

- 各粒のスピンの揃う
- 伝導電子のトンネルが容易

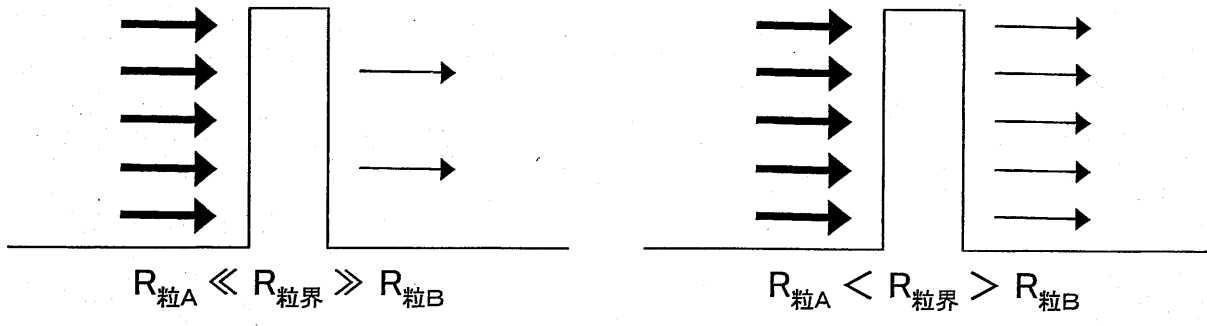


図2-4 多結晶Mn酸化物におけるMR変化の原理

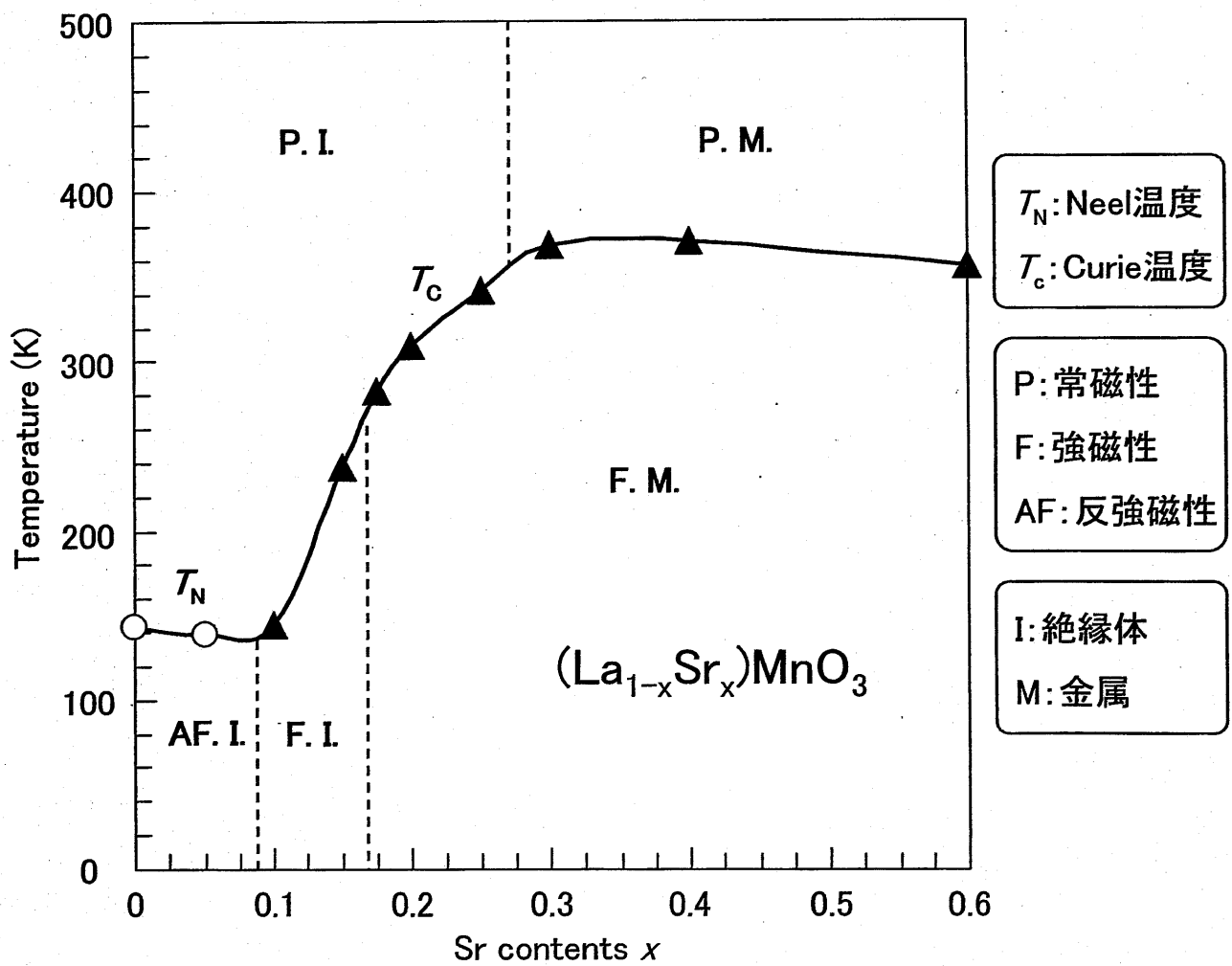


図2-5  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ の電子相図<sup>8)</sup>

### 2.3.3 ハーフメタル

数年前よりハーフメタル<sup>15)</sup>という言葉が磁性体の分野ではよく聞き、LSMO もハーフメタルであると提唱されている。ここでは Mn 酸化物を例にして、ハーフメタルについて説明する。

Mn 酸化物の各 Mn イオンには  $S=3/2$  の局在スピンの存在する。伝導電子はこれら局在スピンの間の強磁性相互作用(二重交換相互作用<sup>16)</sup>)を媒介しながら、結晶中を動き回っている。そして、伝導電子と局在スピンの間にはフント(Hund)結合による強磁性相互作用が働く。そのため、図 2-6 に示すバンド図の様に、強磁性状態では局在スピンのつられて伝導電子もスピン偏極している。ここで、スピン偏極率  $P$  (spin polarization)を、

$$P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \quad (2-1)$$

と定義する。ここで  $N_{\uparrow}$  ( $N_{\downarrow}$ ) は majority (minority) carrier の密度である。Mn 酸化物の様に、スピン偏極率が 100% に近い金属をハーフメタルと呼ぶ。なお、半金属 (semi-metal) とは全く別である。ちなみに強磁性金属である Fe, Co, Ni とその合金 NiFe のスピン偏極率は表 2-1 に示す様に 37~46%<sup>17)</sup> である。

表 2-1 強磁性体のスピン偏極率

強磁性体	スピン偏極率(%)
NiFe	37
Co	42
Fe	45
Ni	46

ハーフメタルという概念は、1983 年に理論家 Groot ら<sup>18)</sup>によって提唱された。ハーフメタル状態が実在する確認方法には、スピン分解光電子分光<sup>19)</sup>と超伝導体を点接触させる方法<sup>17)</sup>がある。表 2-2 は、Soulen ら<sup>17)</sup>が超伝導体 Nd を試料に点接触させる事によって測定したハーフメタルのスピン偏極率を示す。

表 2-2 ハーフメタルのスピン偏極率

強磁性体	スピン偏極率(%)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	60
(La <sub>0.67</sub> , Sr <sub>0.33</sub> )MnO <sub>3</sub>	78
CrO <sub>2</sub>	90



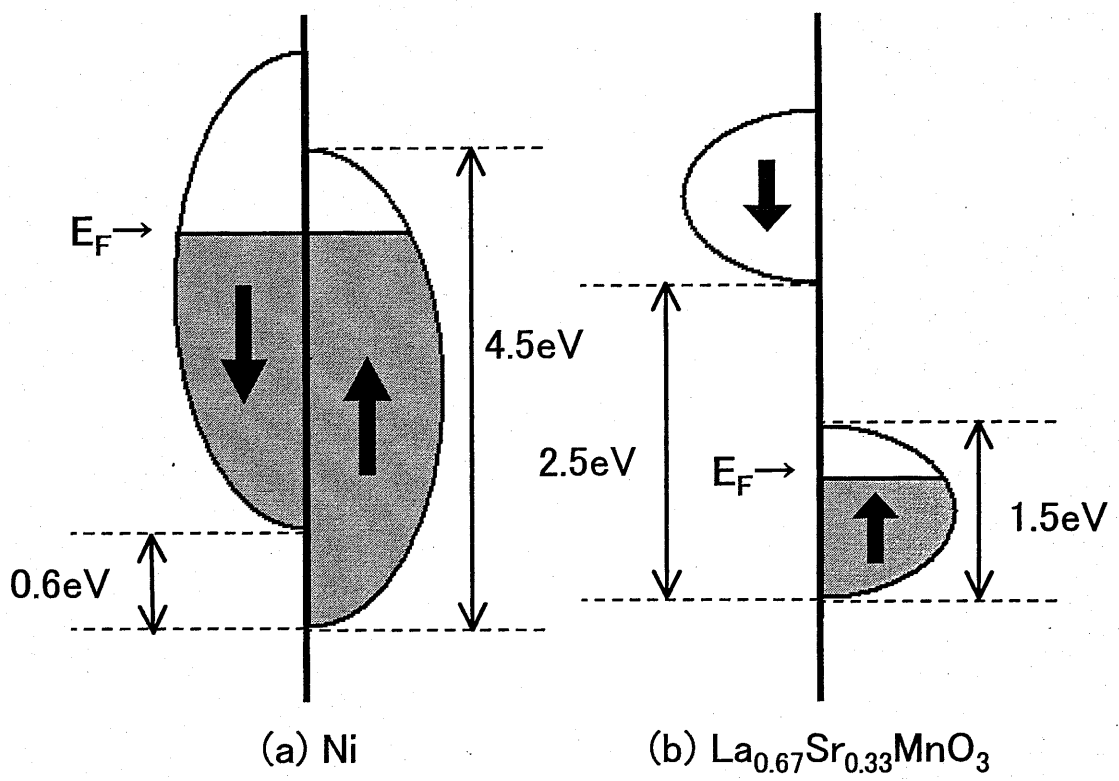


図2-6 Niと $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{MnO}_3$ における伝導帯のエネルギー準位図<sup>6)</sup>

ハーフメタルは、ペロブスカイト型 Mn 酸化物以外にも二重ペロブスカイト型酸化物  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ <sup>20)</sup>, パイライト型化合物  $\text{CoS}_2$ <sup>21)</sup>, ルチル型酸化物  $\text{CrO}_2$ <sup>22)</sup>, パイクロア型 Mn 酸化物  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>23)</sup>, そして逆スピネル型酸化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>24)-25)</sup> などがある。1.1 で触れた TMR 素子は強磁性体/絶縁体/強磁性体の 3 層構造であり, 強磁性体材料に対して式(2-2)から TMR 比の理論値を求める事ができる。

$$\text{TMR} = 2P_1P_2/(1-P_1P_2) \quad (2-2)$$

ここで,  $P_1$  と  $P_2$  は絶縁体を挟んだ強磁性体のスピン偏極率である。式(2-2)で  $P_1=P_2$  とし, 表 2-1, 2-2 のスピン偏極率を代入した計算結果を図 2-7 に示す。この式より, 強磁性金属での理論 TMR 比は約 50% であり, 実験値と同程度から少し低い程度である<sup>26)</sup>。これに対してハーフメタルである LSMO の理論 TMR 比は約 310% にも達する。しかしながら, 室温付近での実験値は強磁性金属の TMR 比よりも遥かに低い値<sup>27)-28)</sup>しか得られていないのが現状である。

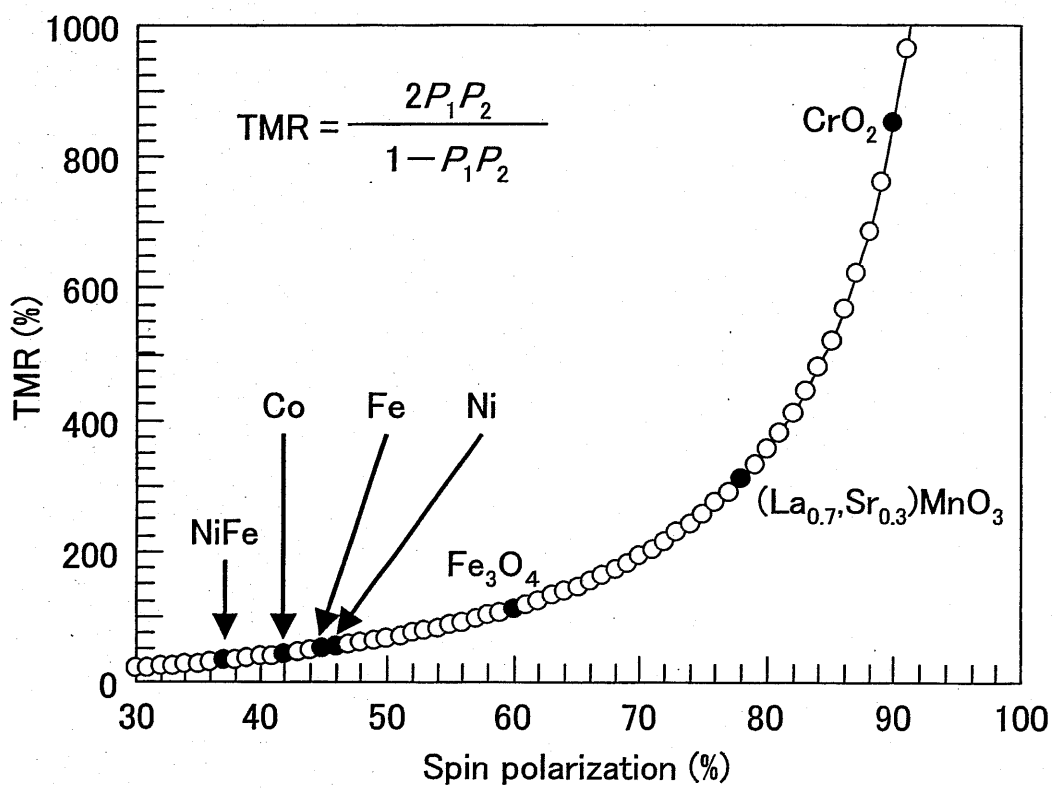


図2-7 ハーフメタルを用いた場合のTMR理論値

## 参考文献

- 1) G. H. Jonker and J. H. Santen: *Physica*, **16** (1950) 337.
- 2) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 3931.
- 3) S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen: *Science*, **264** (1994) 413.
- 4) G.-Q. Gong, C. Canedy, G. Xiao, J. Z. Sun, A. Gupta and W. J. Gallagher: *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1783.
- 5) H. Fukunaga, C.-J. Wen and K. Yamada: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** (1999) 229.
- 6) H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong and B. Batlogg: *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 2041.
- 7) H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui: *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 3638.
- 8) A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura: *Phys. Rev.*, **B51** (1995) 14103.
- 9) H. L. Ju, C. Kwon, Q. Li, R. L. Greene and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 2108.
- 10) Z. Guo, J. Zhang, W. Ding, H. Huang and Y. Du: *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1897.
- 11) P.-J. Kung, D. B. Fenner, D. M. Potrepka and J. I. Budnick: *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 427.
- 12) Z. Guo, J. Zhang, W. Ding, H. Huang and Y. Du: *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1897.
- 13) M. Ziese, G. Heydon, R. Hohne, P. Esquinazi and J. Dienelt: *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 1481.
- 14) T. Trajanovic, C. Kwon, M. C. Robson, K.-C. Kim, M. Rajeswari, R. Ramesh, T. Venkatesan, S. E. Lofland, S. M. Bhagat and D. Fork: *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 1005.
- 15) 守友浩: *日本応用磁気学会誌*, **23** (1999) 2103.
- 16) P. W. Anderson and H. Hasegawa: *Phys. Rev.*, **100** (1955) 675.
- 17) R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry and J. M. D. Coey: *Science*, **282** (1998) 85.
- 18) R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 2024.
- 19) J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan: *Nature*, **392** (1998) 794.
- 20) K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura: *Nature*, **395** (1998) 677.
- 21) K. Adachi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38** (1975) 81.
- 22) H. Y. Hwang and S.-W. Cheong: *Science*, **278** (1997) 1607.

- 23) H. Y. Hwang and S.-W. Cheong: *Nature*, **389** (1997) 942.
- 24) E. J. W. Verwey *et al*: *J. Chem. Phys.*, **15** (1947) 181.
- 25) 竹内学, 平本雅祥, 松川望, 足立秀明, 岡村総一郎, 塩寄忠: *日本応用磁気学会誌*, **25** (2001) 155.
- 26) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mater.*, **139** (1995) L231.
- 27) Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang and V. P. Dravid: *Phys. Rev. B*, **54** (1996) R8357.
- 28) 小畑毅, 島川祐一, 眞子隆志, 久保佳実: *日本応用磁気学会誌*, **24** (2000) 1086.

## 第 3 章 CSD 法による LSMO 薄膜の作製と評価

### 3.1 序

ペロブスカイト型 Mn 酸化物薄膜の成膜法は、スパッタ、PLD 法が主流であり、これまでに数多く報告されている<sup>1)-2)</sup>。本論文ではこの Mn 酸化物薄膜の成膜法として化学溶液堆積(以下 CSD)法を用いた。CSD 法は Mn 酸化物薄膜の成膜法としては馴染みが薄いですが、1990 年代後半から数件の報告例が存在する(表 3-1)<sup>3)-5)</sup>。

表 3-1 CSD 法による Mn 酸化物作製の報告例

発表者/年	Mn 酸化物/基板	前駆体	本焼成温度(※)
S-Y. Bae <i>et al.</i> <sup>3)</sup> /1996	La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> /MgO(100), LaAlO <sub>3</sub> (100)	酢酸金属塩	700~1000°C
T. Manabe <i>et al.</i> <sup>4)</sup> /1997	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> (100)	ナフテン酸金属塩	800~1200°C
U. Hasenkox <i>et al.</i> <sup>5)</sup> /1997	La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> /Si	酢酸金属塩	850°C

※ 電気・磁気特性が得られた本焼成温度

本章では初めに CSD 法について述べる。次に、CSD 法により(La<sub>0.67</sub>, Sr<sub>0.33</sub>)MnO<sub>3</sub>(以下 LSMO)( $a = 3.87\text{\AA}$ )薄膜を得るために、3.5 では格子定数が近い(100)SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板を用いて LSMO 薄膜を作製し、LSMO 薄膜における磁気抵抗(以下 MR)効果の本焼成温度依存性について論じる。そして、3.6 ではデバイス応用に適した(100)Si/SiO<sub>2</sub>基板を用いて LSMO 薄膜を作製し、LSMO 薄膜における MR 効果の基板依存性として、(100)SrTiO<sub>3</sub>基板の場合と比較して論じる。

## 3.2 CSD 法

### 3.2.1 CSD 法の概要

CSD 法とは、ゾルゲル(sol-gel)法、MOD(Metal Organic Decomposition)法の総称である。1969年に Schroder による機能性薄膜の作製に端を発し<sup>6)</sup>、1970～80年代にかけて多く研究され確立された成膜法である<sup>7)</sup>。出発原料は金属元素  $M$ —酸素  $O$ —炭素  $C$  結合をもつ前駆体(precursor)溶液を用い、その溶液を基板にスピコート(回転塗布)あるいはディップコートし、その後の熱分解、結晶化によって酸化物薄膜を得る方法である。この方法は真空装置を用いない安価な成膜法であり、組成制御に優れ、大面積や複雑な形状への成膜が可能であり、大量生産にも適している。

### 3.2.2 前駆体

金属成分を含む溶液を基板に塗布し急激に加熱させた場合、金属成分の析出や凝集が生じる。この原因は、急加熱によって結晶核が発生し、続いて結晶成長が生じるためである。このような現象を防ぎ、基板上に均質な薄膜を形成させるためには、結晶核の発生や成長を抑制してアモルファス状態を創り出す必要がある。従って、核となる金属元素を互いに隔離させるために、金属元素に有機分子が結合した前駆体を用いられる様になった。

ゾルゲル法では、有機溶媒に溶かした金属アルコキシドを加水分解・重縮合して形成される  $M-O-M$  結合を前駆体としている。この時はゾル状であるが、熱処理によりゲル状のアモルファスを経てから結晶化を行う<sup>8)</sup>。一方の MOD 法では、 $O-M$  結合を有するカルボン酸などの金属塩を前駆体としている。前駆体の種類としては、酢酸<sup>3)</sup>、ナフテン酸<sup>4)</sup>、オクチル酸<sup>9)</sup>等のカルボン酸の金属塩化合物が用いられている。ゾルゲル法のように水を加える必要がなく、そのまま有機溶媒に溶かして用いる事が可能である。

### 3.2.3 成膜手順

CSD 法の成膜手順を説明する。MOD 溶液を出発原料として複合酸化物薄膜を得る場合、最初に数種類の溶液の酸化物濃度を計算し、目的とする複合酸化物の前駆体溶液を調製する。この前駆体溶液を基板に滴下し、基板を高速回転させ遠心力を利用して均一な薄膜を形成(スピコート)し、その後の乾燥により有機溶媒を除去する。次に、仮焼成により有機物を分解・除去し、基板上に金属酸化物のみを堆積させる。所望の膜厚を得る場合はここまでのプロセスを数

回繰り替えし、最後の本焼成により固相反応が行われ、酸化物薄膜を得る事ができる。

### 3.2.4 現状と展開

優れた特徴を有する CSD 法によって超伝導体、誘電体、磁性体、透明電極、紫外線防止膜などが作製されている。その膜質は化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法や物理気相成長 (Physical Vapor Deposition; PVD) 法と比較すると良くないと指摘される事がある。しかし、強誘電体薄膜などにおいて膜厚 100 nm 以下の高品質の膜ができる実績があり、前駆体と溶媒、本焼成条件の選択次第では、他の成膜法に匹敵する膜質を実現できる。更に、基板材料を考慮する事によって、本焼成後酸化物の結晶軸配向などの問題点も改善する事が可能となる<sup>10)</sup>。

CSD 法により得られる膜の別の特徴として多孔質性が挙げられ、他の成膜法で多孔質膜を得る事は不可能と考えられる。この多孔質膜は、光触媒、センサ、湿式太陽電池用電極などへの利用が可能である。最近ではこの多孔質膜が注目され、その状態を応用する事によるコンポジット化や微細パターンニングといった新たな局面を迎えている<sup>11)</sup>。有機・無機を問わず多くの機能性材料とコンポジット化する事により新規材料の創成が可能であり、大きな可能性を秘めている。また、微細パターンニングについては第 6 章で述べる。

## 3.3 LSMO 薄膜の作製方法

### 3.3.1 実験方法

図 3-1 は、CSD 法による LSMO 薄膜作製の流れ図を示す。

本章での出発原料には(株)高純度化学研究所製の MOD 溶液「La-03C」(焼成後酸化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 酸化物濃度 3 wt%), 「Sr-06C」( $\text{SrO}$ , 6 wt%), 「Mn-03D」( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 3 wt%)の 3 本を用いた。MOD 溶液を 0.67:0.33:1.0 のモル比で混合したが、実際の調製量は、La-03C, Sr-06C, Mn-03D それぞれ 2.673 g, 0.425 g, 1.927 g であり、この前駆体溶液の焼成後酸化物の化学式を算出すると  $1.0083(\text{La}_{0.6667} \text{Sr}_{0.3333})\text{MnO}_3$  となった。

この溶液を基板に滴下し、スピコートで 4000 回転で 10 秒、乾燥を  $120^\circ\text{C}$  で 5 分、仮焼成を  $275^\circ\text{C}$  で 5 分行った。ここまでのプロセスを 5 回繰り替えし、最後に本焼成を行った。乾燥、仮焼成、本焼成の熱処理はすべて大気中で行った。

なお、乾燥までの段階ならばトルエンなどの有機溶媒によって前駆体膜を除



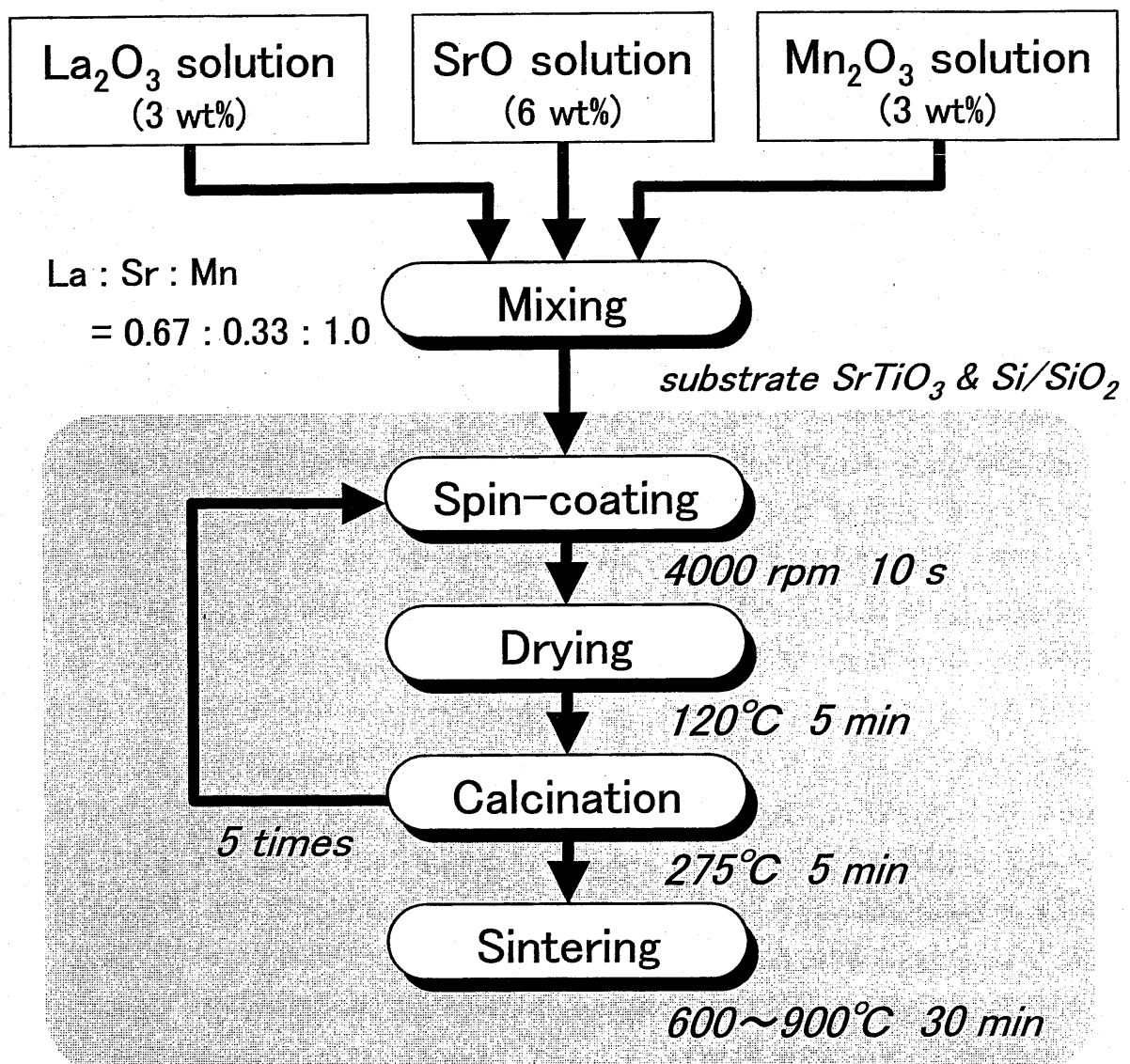


図3-1 CSD法によるLSMO薄膜の作製の実験流れ図

去する事が可能である。従って、本論文では、膜の一边をトルエンで除去する事により基板表面を露にして、その基板表面を膜厚測定時の基準面とした。

### 3.3.2 使用装置

装置は、スピコートには(有)共和理研のフォトレジストスピナーK-359SD-1を用いた。乾燥と仮焼成用ホットプレートには(株)井内盛栄堂のホットプレートHP-400とセフィーシャルホットプレートHHP-401をそれぞれ用いた。本焼成には(株)ヤマト科学のマッフル炉FP22を用いた。その昇温速度は約12~15°C/minであり、所望の温度で30分間保持した後は自然冷却とした。

### 3.3.3 使用基板

本章で用いた基板は、(100)SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板とSiO<sub>2</sub>自然酸化膜付(100)Si基板(以下Si/SiO<sub>2</sub>)の二つである。それぞれの物理定数を表3-2に示す。

表 3-2 基板の性質と物理定数

	SrTiO <sub>3</sub>	Si
色	無色	銀色
結晶系	立方晶系	立方晶系
結晶型	ペロブスカイト型	ダイヤモンド型
格子定数	$a = 3.905 \text{ \AA}$	$a = 5.43 \text{ \AA}$
融点	2080°C	1410°C
熱膨張係数	$9.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	$3.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

(100)SrTiO<sub>3</sub>基板は、(株)エレクトロニクスエンドマテリアルズコーポレーション(E&M)製の15 mm角の片面鏡面研磨済みを用いた。なお、既に洗浄処理が施されているため、改めて洗浄は行わなかった。一方、Si/SiO<sub>2</sub>基板は約12 mm角に分割して用いた。

## 3.4 LSMO 薄膜の評価方法

### 3.4.1 X線回折

LSMO薄膜の結晶構造解析は、X線回折(X-ray diffraction; XRD)により2θ/θスキャン法と2θスキャン法で測定した。装置は、(株)マックスサイエンスの薄膜X線回折装置M18XHFVAを用いた。X線にはCu Kα<sub>1</sub>を用い、その波長は

1.54056 Åである。X線回折の一般的な測定方法である $2\theta/\theta$ スキャン法の測定原理を図3-2に示す。ブラッグの法則

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

を満たす結晶面で回折が生じる。本論文では基板に(100)Si/SiO<sub>2</sub>を用いた場合は $2\theta/\theta$ スキャン法によって評価した。 $2\theta/\theta$ スキャン法によって薄膜を測定した場合、薄膜の回折ピークと共に基板の回折ピークも検出され、特に基板面に起因するピーク強度は大きいため薄膜のピークが隠れる場合がある。図3-3より、(100)SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したランダム配向のLSMO薄膜を $2\theta/\theta$ スキャン法によって解析した場合には、LSMO薄膜の(100)と(200)が(100)SrTiO<sub>3</sub>基板のピークによって隠れた。従って、 $\theta$ 軸を固定して $2\theta$ 軸のみをスキャンさせ $2\theta/\theta$ の関係を崩す事によって基板面の回折ピークを除去した。(100)SrTiO<sub>3</sub>基板を用いた場合は、 $\theta = 15 \text{ deg.}$ に固定した $2\theta$ スキャン法により評価した。

### 3.4.2 原子間力顕微鏡

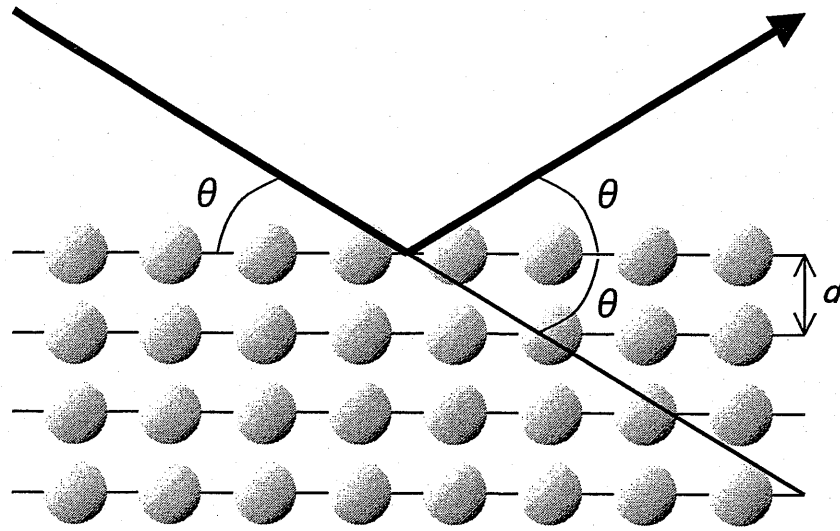
LSMO薄膜の表面モフォロジィは、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)で観察した。装置は、3.5では(株)TOPO METRIXの走査プローブ顕微鏡TMX-2100シリーズ、そして3.6ではセイコーインスツルメンツ(株)の走査型プローブ顕微鏡(ステーション部SPI-3800N, ユニット部SPA400)を用いた。なお、AFMカンチレバにはSN-AF01を用い、材質はSiN、バネ定数は0.09 N/mである。

### 3.4.3 抵抗率・磁気抵抗

LSMO薄膜の抵抗率 $\rho$ は、直流四探針法により室温において測定した。四探針法の原理を図3-4に示す。抵抗率の計算式には、

$$\rho = (\pi / \ln 2) \times t \times (V / I) \quad (3-2)$$

を用いた。ここで、 $\pi / \ln 2$ は電流の広がり方を考慮した因子、 $t$ は薄膜の膜厚、 $V$ は内側2点間の電位差、 $I$ は一定電流値である。この計算式は、試料面内の特性が均一で、かつ膜厚 $t$ が針間隔に比べて小さい時に用いられる。装置は、(有)ハヤマの磁気抵抗効果測定装置MR500MHTを用い、ゼロ磁場での電流・電圧値より抵抗率を計算した。なお、針間隔は2 mmであり、針内にはバネが組み込まれ均一に力が加わる様に設計されている。なお、LSMO薄膜の膜厚は、(株)ケーエ



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

図3-2 X線回折の原理

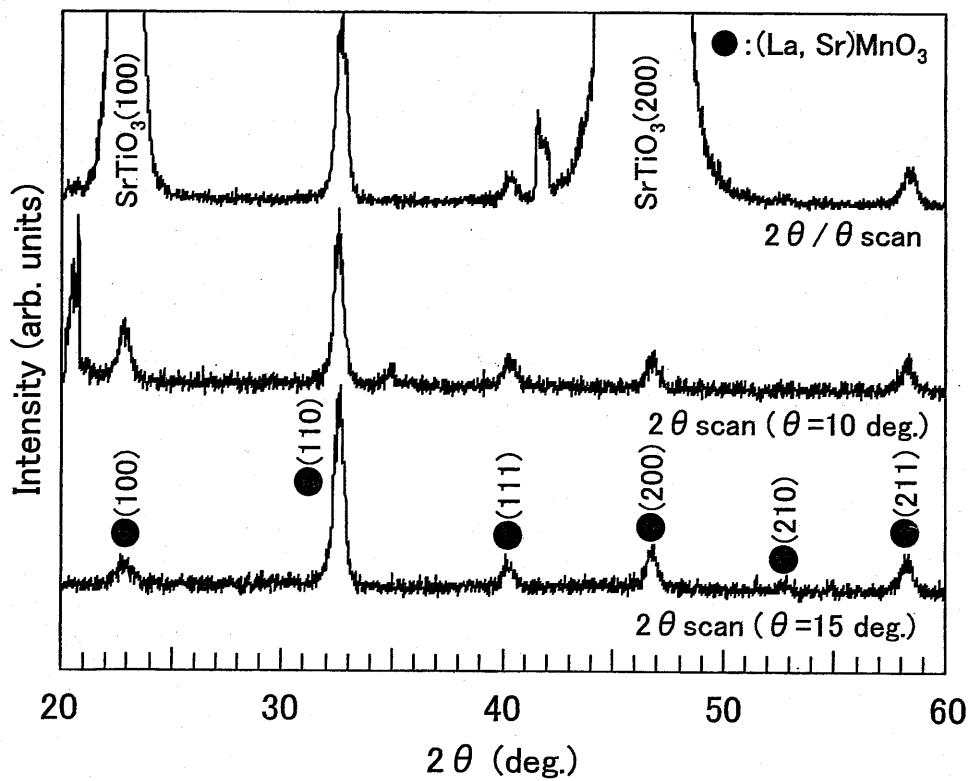


図3-3  $2\theta/\theta$  スキャンと  $2\theta$  スキャンの比較

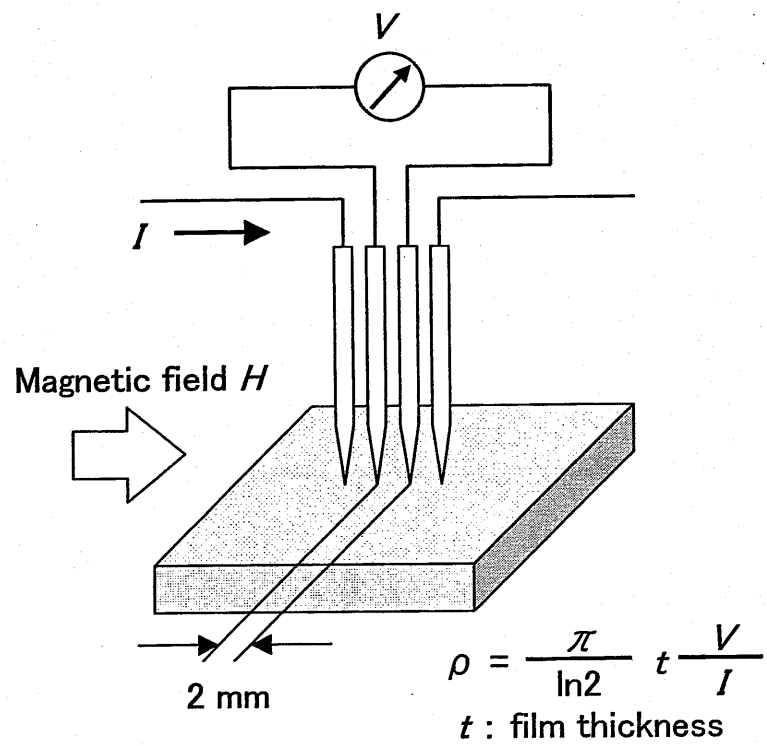


図3-4 直流四探針法による  
抵抗率測定方法と印加磁場方向

ルエー・テンコールの触針式段差計 Alpha-Step500 により測定した。

LSMO 薄膜の磁気抵抗 MR は、直流四探針法により室温において測定した。電磁石は図 3-4 の抵抗率測定時の両側に配置し、試料に対して平行方向に磁場を加えた。計算式は、

$$MR = \Delta \rho / \rho_0 \times 100 = (\rho_{\max} - \rho_{\min}) / \rho_{\min} \times 100 \quad (3-3)$$

を用いた。ここで、 $\rho_{\max}$  は MR ヒステリシスでの抵抗率の最大値、 $\rho_{\min}$  は MR ヒステリシスでの抵抗率の最小値である。装置は、(有)ハヤマの磁気抵抗効果測定装置 MR500MHT を用い、最大印加磁場は  $\pm 500$  Oe である。

#### 3.4.4 磁化曲線

LSMO 薄膜の磁化曲線(M-H ヒステリシスループ、履歴曲線)は、振動試料型磁力計(Vibration Sample Magnetometer; VSM)を用いて室温において測定した。装置は、(株)成瀬科学器械の VSM を用い、最大印加磁場は  $\pm 5$  kOe である。

#### 3.4.5 低温・強磁場特性

LSMO 薄膜の低温・強磁場での電気・磁気特性として、抵抗率と磁気抵抗を直流四端子法により測定した。装置は、超伝導量子干渉素子(Superconducting Quantum Interference Device; SQUID)が内蔵されたカンタム・デザイン(株)の物理特性測定システム(Physical Property Measurement System; PPMS)MODEL 6000 を用い、10 K までの低温、そして、最大印加磁場は  $\pm 5$  T ( $\pm 50$  kOe)で行った。なお測定に際し、薄膜表面に短冊状の金(Au)電極をスパッタ法により堆積させ、超音波工業(株)の超音波ワイヤーボンダ USW-5Z60K を用いて金電極とサンプルホルダとをアルミ(Al)細線で接続した。抵抗率と磁気抵抗は式(3-2)と(3-3)から同様に計算した。

### 3.5 磁気抵抗効果の本焼成温度依存性

LSMO 薄膜の本焼成温度依存性について検討するため、本焼成温度は 600, 700, 800, 900°C, 保持時間は 30 分として LSMO 薄膜を作製した。なお、基板には(100)SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板を用いた。

#### 3.5.1 微細構造

##### (1) 薄膜状態と溶液について

CSD 法により SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した LSMO 薄膜は、不透明であり濃茶色であった。平均膜厚は約 250 nm であるが、全ての LSMO 薄膜において面内方向の膜厚は若干不均一であった。また、基板中心から放射状の模様がスピコート後の膜表面で観測された。これは本章で用いた(株)高純度化学研究所製の La 溶液が、他の Sr, Mn 溶液ほど塗れ性が良くないためと考えられる。なお、この放射状の模様は本焼成後にそれほど目立たなくなった。しかしながら、前駆体溶液の塗れ性の改良が、完全に均一な LSMO 薄膜の形成のために必要である。

##### (2) 結晶構造

図 3-5 は、CSD 法により作製した SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における XRD パターンの本焼成温度依存性を示す。なお、基板の回折ピークを除去するために 2θ スキャン法によって測定した。図 3-5 より、全ての薄膜がペロブスカイト単相に結晶化した事が確認でき、また、異相は観測されなかった。回折ピーク強度は、本焼成温度の上昇により単調に増加した。幾つかの研究グループでは、LaAlO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の様な単結晶基板上でのペロブスカイト型 Mn 酸化物薄膜のエピタキシャル成長を報告している<sup>2), 4), 12)</sup>。LSMO の格子定数( $a = 3.87 \text{ \AA}$ )は SrTiO<sub>3</sub>( $a = 3.905 \text{ \AA}$ )に近く、格子ミスマッチは 0.717%と非常に小さい。しかしながら、本論文での CSD 法によって得られた(100)SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上の LSMO 薄膜はランダム配向による多結晶体であった。

##### (3) 表面モフォロジ

図 3-6 は、CSD 法により作製した SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における表面モフォロジの本焼成温度依存性を示す。図 3-6 より、600°C 焼成 LSMO 薄膜では幾つかの粒が部分的に成長していた。明確な粒構造は 700°C 焼成 LSMO 薄膜から観測され、その平均粒径は約 40 nm であった。粒径は本焼成温度の上昇とともに増加し、900°C 焼成 LSMO 薄膜では約 110 nm に達した。

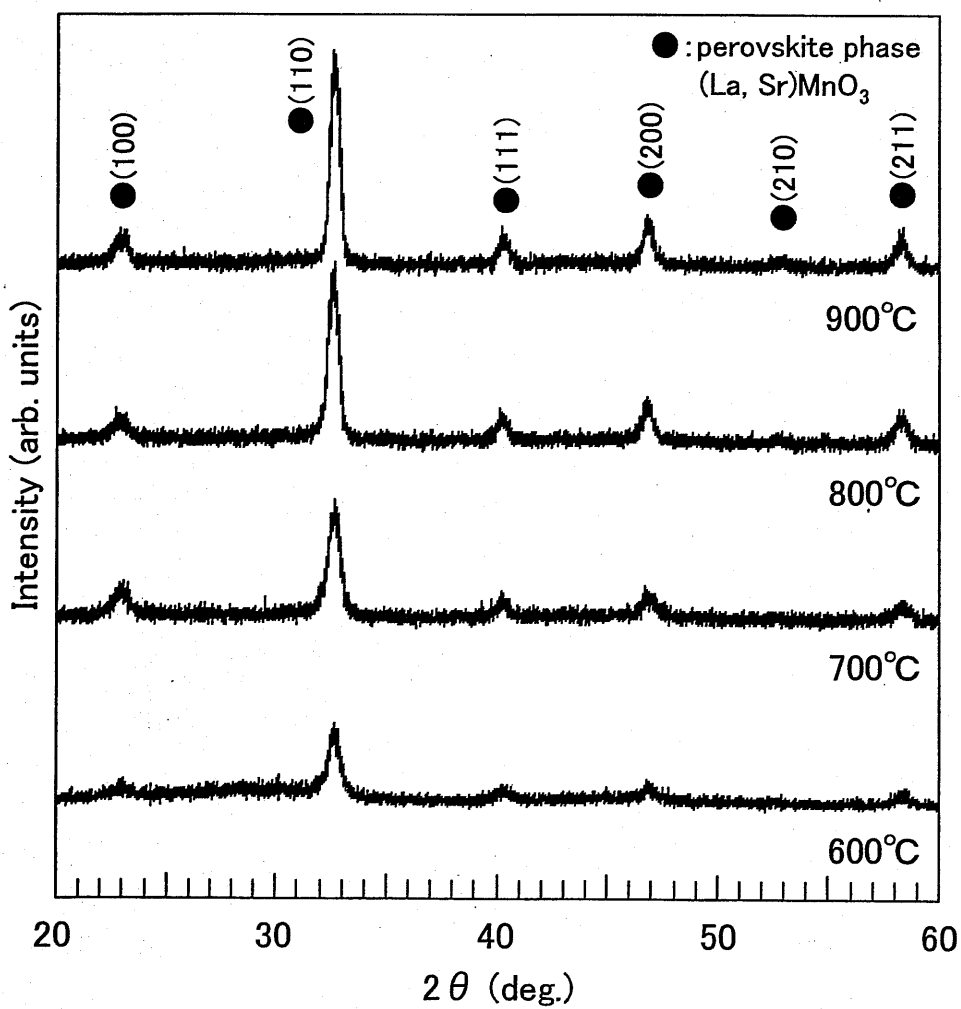


図3-5 CSD法により作製したSrTiO<sub>3</sub>/LSMO薄膜におけるXRDパターンの本焼成温度依存性



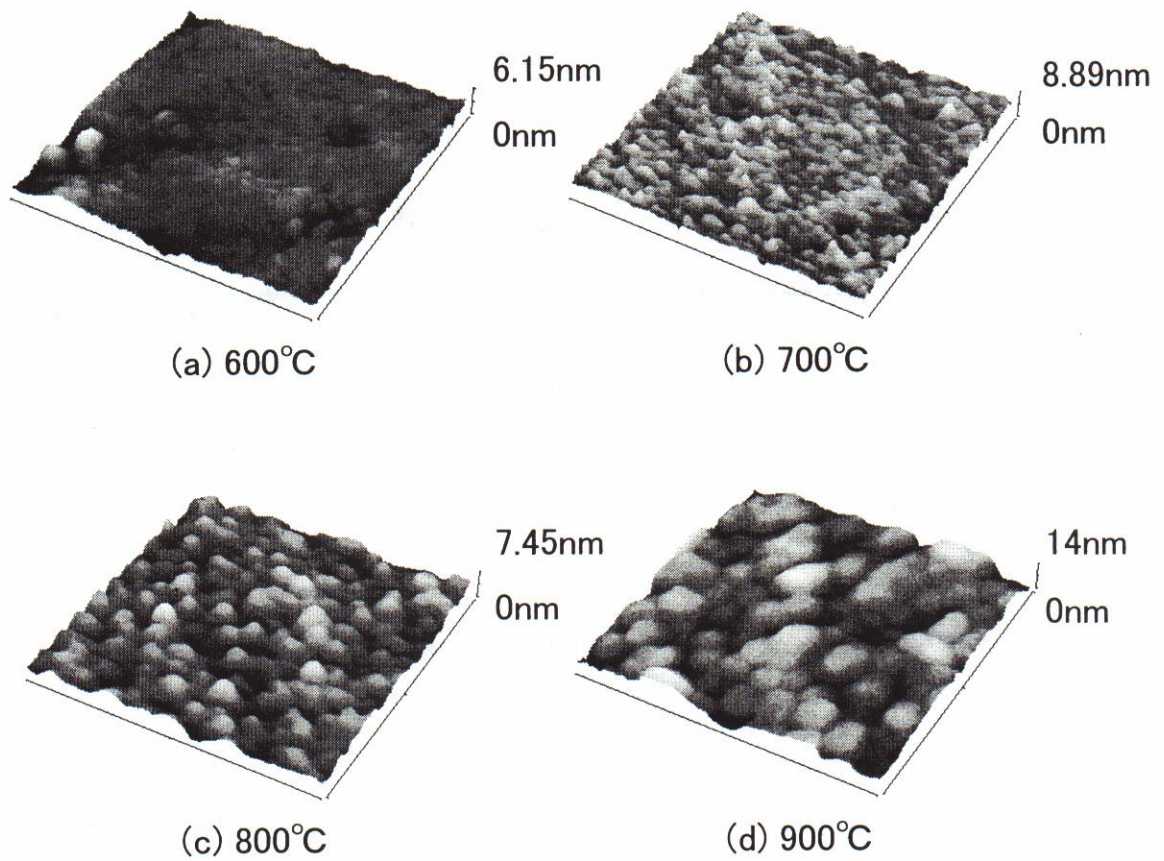


図3-6 CSD法により作製したSrTiO<sub>3</sub>/LSMO薄膜における表面AFM像の本焼成温度依存性（一辺は1  $\mu$ m）

### 3.5.2 電気・磁気特性

#### (1) 抵抗率

図 3-7 は、CSD 法により作製した SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における抵抗率の本焼成温度依存性を示す。なお、測定は室温・ゼロ磁場において行った。図 3-7 より、LSMO 薄膜の抵抗率は本焼成温度の上昇とともに単調に減少し、900°C 焼成 LSMO 薄膜では約 19 mΩ cm であった。この抵抗率の減少は、LSMO 薄膜の粒成長と結晶性の改善、即ち、結晶粒界の減少のためと思われる。

#### (2) 磁化曲線

図 3-8 は、CSD 法により作製した SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における磁化曲線の本焼成温度依存性を示す。なお、測定は室温・弱磁場(～5 kOe)において行った。図 3-8 より、全ての LSMO 薄膜は典型的な強磁性体のヒステリシスループを示した。保磁力  $H_c$  はほぼ一定であったが、飽和磁化値  $M_s$  は本焼成温度の上昇によって単調に増加した。この飽和磁化値の増加は、Mn イオンの原子価の変化を反映していると思われる。900°C 焼成 LSMO 薄膜の飽和磁化値は 410 emu/cm<sup>3</sup> と見積もられた。この値は、LSMO 単結晶の飽和磁化の値(約 420 emu/cm<sup>3</sup>)<sup>13)</sup>と殆ど同じである。以上より、CSD 法によって得られた薄膜は多結晶体ではあるが、バルクに匹敵する磁化値を発現する薄膜が得られた。

### 3.5.3 磁気抵抗効果

#### (1) 多結晶体での磁気抵抗効果

図 3-9 は、CSD 法により作製した SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における MR ヒステリシスの本焼成温度依存性を示す。なお、測定は室温・弱磁場(～500 Oe)において行った。図 3-9 より、いずれも印加磁場によって抵抗が減少する負の MR 効果が現れた。600°C 焼成 LSMO 薄膜の MR 変化は線形に減少し、500 Oe における MR 比は 0.35% であった。他の LSMO 薄膜では、比較的強磁場領域(200～500 Oe)での MR 比において線形な減少を示した。この線形な MR 比は、ペロブスカイト型 Mn 酸化物で数多く観測されている印加磁場による「局在スピンの強磁性的配列」の効果と思われる。この効果による MR 比は、全ての SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜で殆ど同じと思われる。図 3-9 の MR ヒステリシスから、この「局在スピンの強磁性的配列」による MR 比( $\Delta MR$ )が式(3-4)によって示されると推測した。

$$\Delta MR = -(0.24/500) \times H (\%) \quad (3-4)$$

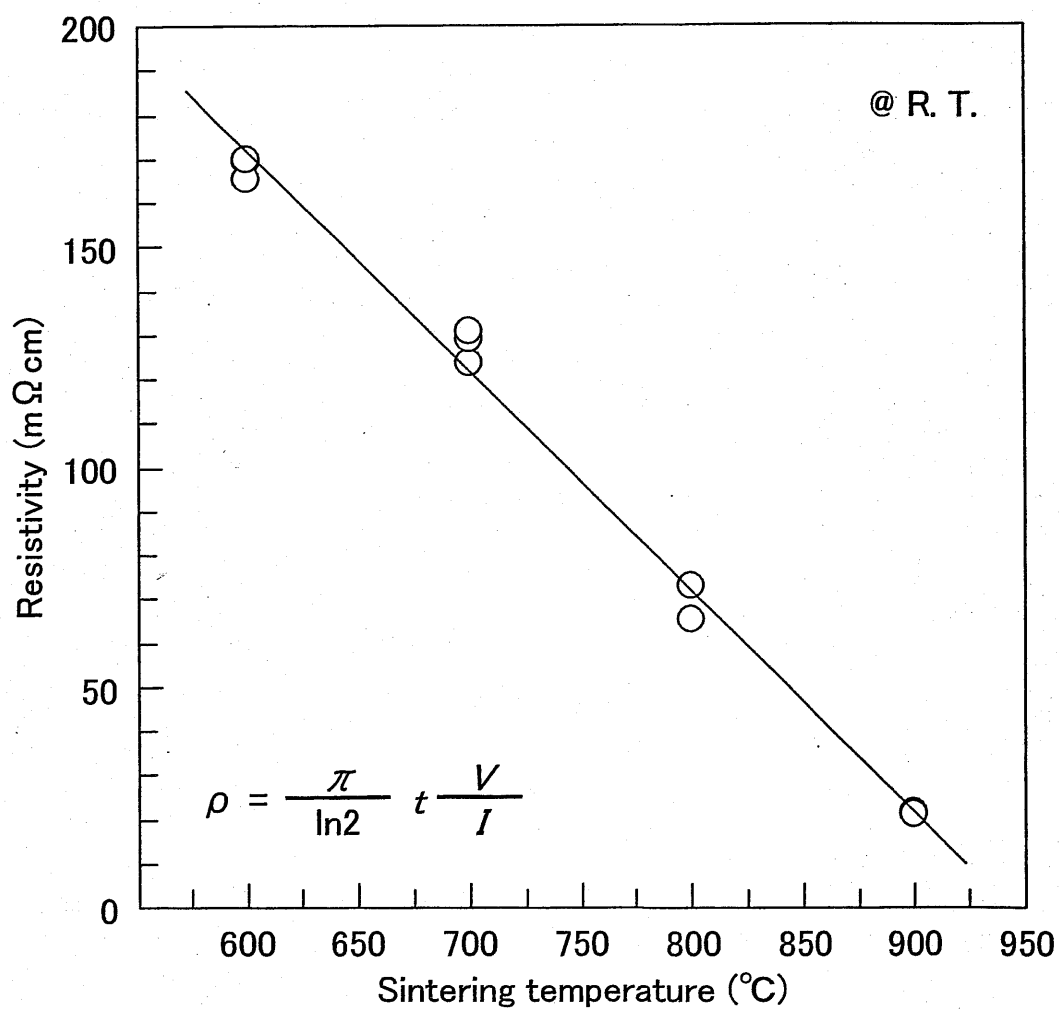


図3-7 CSD法により作製したSrTiO<sub>3</sub>/LSMO薄膜における抵抗率ρ(室温)の本焼成温度依存性

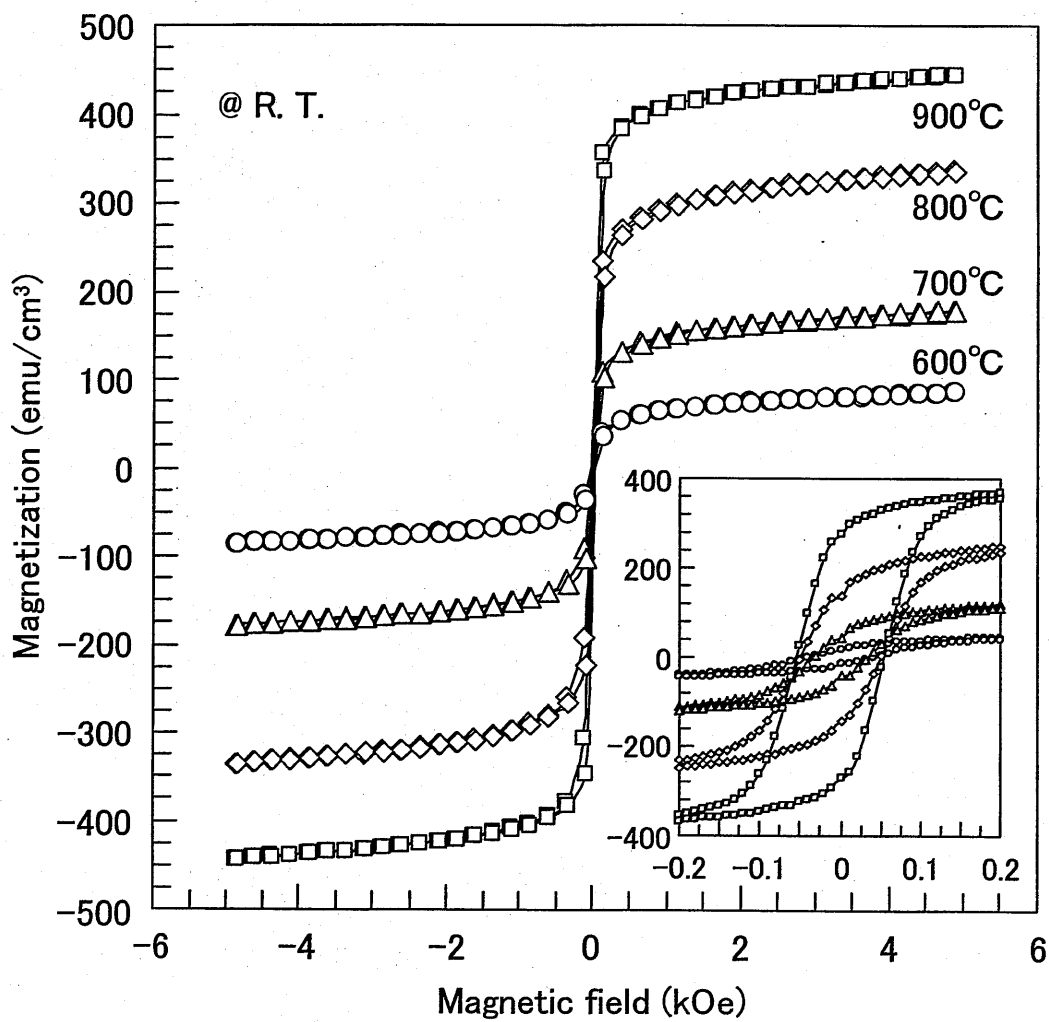


図3-8 CSD法により作製したSrTiO<sub>3</sub>/LSMO薄膜における磁化曲線(室温, 5 kOe)の本焼成温度依存性

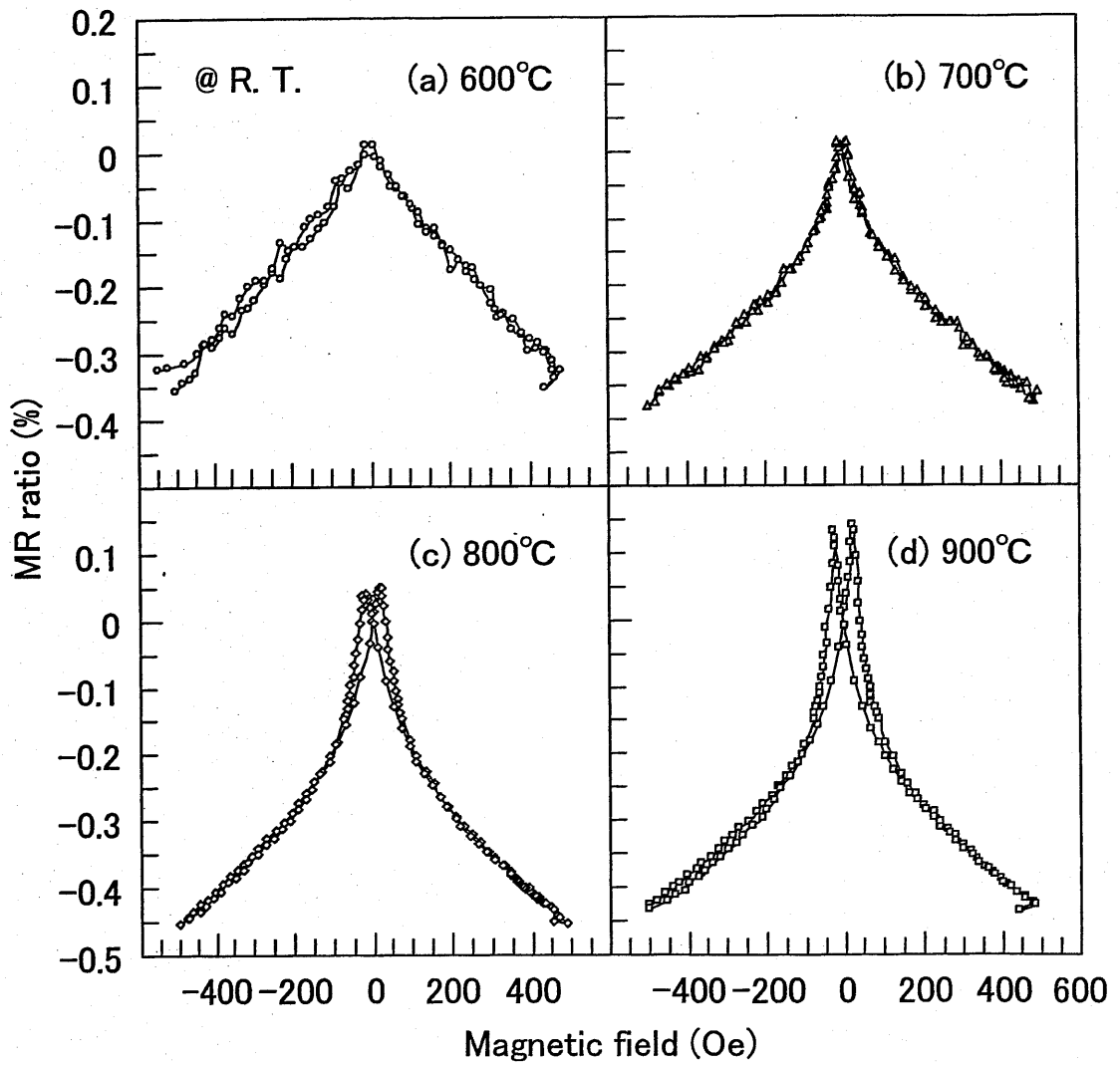


図3-9 CSD法により作製したSrTiO<sub>3</sub>/LSMO薄膜におけるMR効果(室温, 500 Oe)の本焼成温度依存性

また、700℃以上で本焼成した LSMO 薄膜では、ゼロ磁場付近の急峻な MR 変化による 2 つのピークを示した。そのピーク高さは本焼成温度の上昇とともに増加し、900℃焼成 LSMO 薄膜での全 MR 比は 0.57% に達した。この様なゼロ磁場付近での急峻な MR 変化は、Hwang らの多結晶バルク LSMO では「スピン偏極粒間トンネル (spin-polarized intergrain tunneling)」のためと指摘されている<sup>14)</sup>。つまり、ゼロ磁場では粒間の局在スピンと伝導電子のスピンがランダムであり、伝導電子が粒界をトンネルするのは困難である。この状態に磁場を印加すると、粒間の局在スピンが磁場方向に揃い、伝導電子はスピンの向きを保存して粒界をトンネルする事が容易になる。その結果、ゼロ磁場付近では抵抗率が急激に変化する。

## (2) 弱磁場 MR の考察

「局在スピンの強磁性的配列」と「スピン偏極粒間トンネル」の効果はこのモデルに基づいて分離するために、式(3-4)によって表した  $\Delta MR$  を測定値から引いた。得られた値を「スピン偏極粒間トンネル」による MR 比 ( $|MR^*|$ ) として図 3-10 にプロットした。なお、各頂点の値がゼロになる様にその曲線は調整した。図 3-10 より、「スピン偏極粒間トンネル」効果は、本焼成温度の上昇とともに増加するという事が分かった。この増加の原因は、本焼成温度の上昇による磁化の増加であると考えられる。多結晶体の「スピン偏極粒間トンネル」による MR 効果は、

$$MR = -(JP/4k_B T)[M^2(H) - M^2(0)] \quad (3-5)$$

によって与えられる。ここで、 $J$  は粒間交換定数 (intergrain exchange constant),  $P$  は電子偏極 (electron polarization), そして、 $M$  は飽和値で規格化した磁化 (magnetization normalized to the saturation value) である<sup>14)-15)</sup>。この式(3-5)では、MR が最大印加磁場における磁化の二乗  $M^2$  に比例すると言っている。

ここで、CSD 法により作製した SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における  $|MR^*|$  と  $M^2$  との関係を図 3-11 に示す。なお、 $|MR^*|$  は図 3-10 の値であり、 $M^2$  はバルク値に近い値を示した 900℃焼成 LSMO 薄膜の 500 Oe での磁化によって規格化した値である。図 3-11 より、 $|MR^*|$  は殆ど  $M^2$  に比例したが、900℃焼成 LSMO 薄膜の  $|MR^*|$  は  $M^2$  から予測される値よりも僅かに低かった。多結晶 Mn 酸化物での「スピン偏極粒間トンネル」効果は粒径に依存すると言われている<sup>14), 16)-17)</sup>、即ち、より小さな結晶粒で構成される LSMO 薄膜では、より粒界の影響を受け、より大きな MR 比を発現すると推測される。図 3-6 の AFM 像から、より高い温度で本焼成した多結晶 LSMO 薄膜は、より大きな結晶粒で構成されている。この事が、

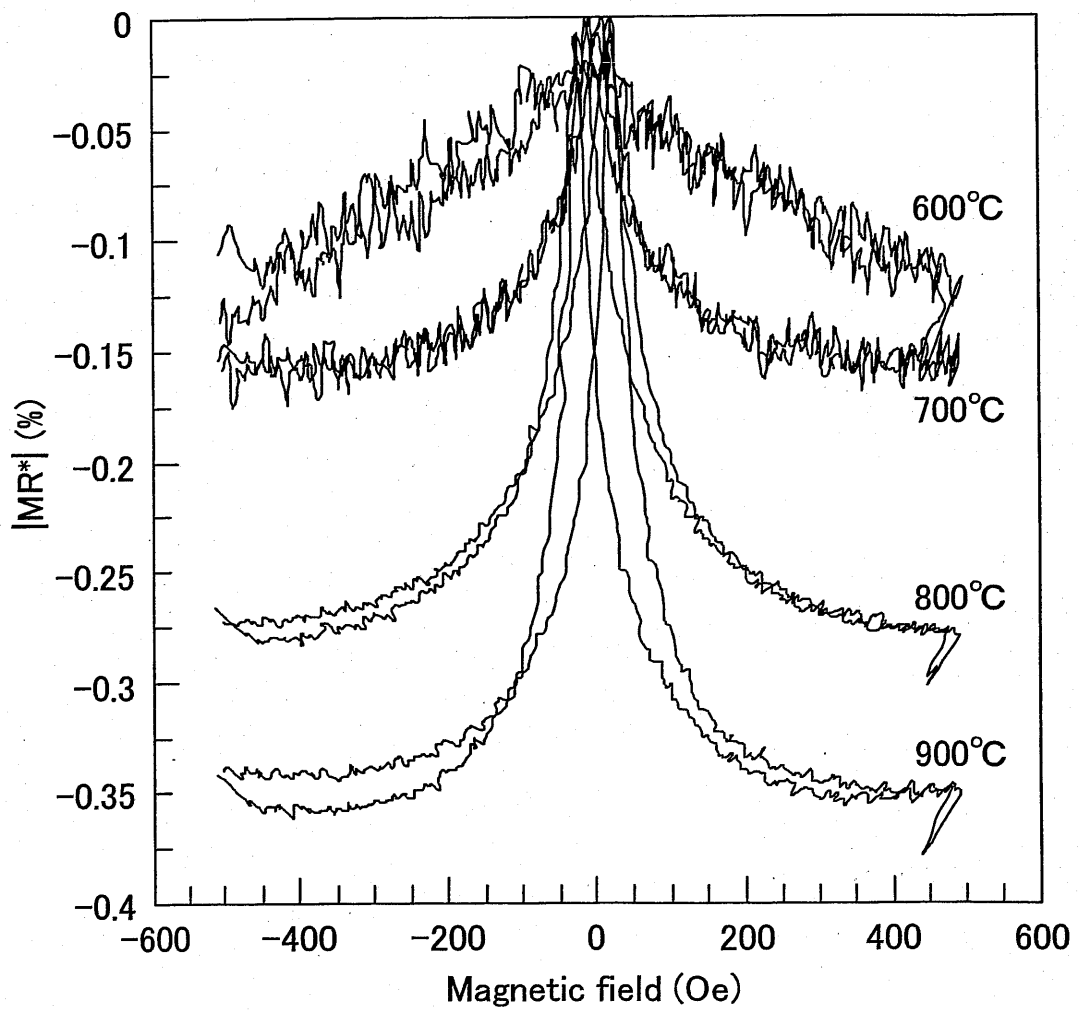


図3-10 CSD法により作製した $\text{SrTiO}_3/\text{LSMO}$ 薄膜  
における  $|MR^*|$  の本焼成温度依存性

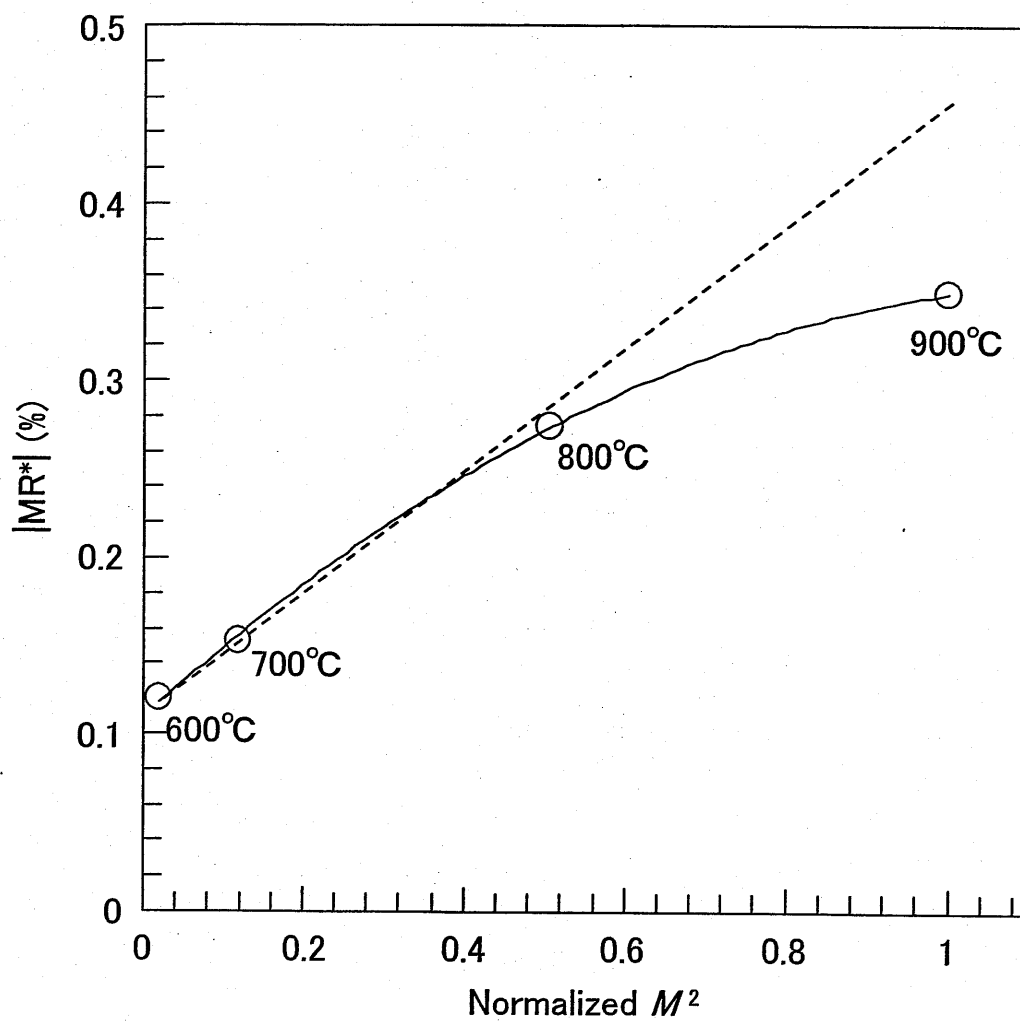


図3-11 CSD法により作製したSrTiO<sub>3</sub>/LSMO薄膜  
における  $|MR^*|$  と  $M^2$  の関係



900℃焼成 LSMO 薄膜が、 $M^2$  から予測される値よりも小さな  $|MR^*|$  を示した理由であると考えられる。

### 3.6 磁気抵抗効果の基板依存性

LSMO 薄膜の基板依存性について検討するため、基板には Si/SiO<sub>2</sub>、本焼成での温度を 600~950℃、保持時間を 30 分として LSMO 薄膜を作製した。そして、3.5 と同様に評価して、(100)SrTiO<sub>3</sub> 基板を用いた場合と比較する。

#### 3.6.1 微細構造

##### (1) 結晶構造

図 3-12 は、CSD 法により作製した Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における XRD パターンの本焼成温度依存性を示す。図 3-12 より、Si/SiO<sub>2</sub> 基板に成膜した LSMO 薄膜は、600℃焼成では回折ピークが見られずアモルファス状態であった。ペロブスカイト単相のピークが現れたのは 625℃焼成からであり、典型的なランダム配向の多結晶体に結晶化した。本焼成温度を上昇させた場合、650℃焼成から 800℃焼成までは回折ピークに顕著な変化は無かった。なお、32.6 deg.付近の(110)ピークが左右非対称な場合もあるが、これは基板の(200)Si のピークが重なったためである。更に本焼成温度を上昇させた場合、900℃焼成からは強度は非常に弱いペロブスカイト以外のピークが現れ始めた。これらのピークは、LSMO 薄膜と Si/SiO<sub>2</sub> 基板が反応して生成された(La, Sr, Mn)-Si-O である。925℃焼成ではペロブスカイト単相のピーク強度が小さくなり、950℃焼成ではペロブスカイト単相のピークが無くなった。950℃焼成ではペロブスカイト構造が崩壊したと考えられる。

##### (2) 表面モフォロジィ

図 3-13 は、CSD 法により作製した Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における表面モフォロジィの本焼成温度依存性を示す。図 3-13 より、600℃焼成での表面には結晶粒の様な模様が確認できるが完全に分離した粒ではなかった。650℃焼成では部分的に粒が形成され、粒が完全に分離し明確な粒・粒界構造となるのは 700℃焼成であった。700℃焼成までは粒成長が顕著ではなく、粒径は約 35~40 nm に留まった。本焼成温度の上昇と共に粒径は大きくなり、925℃焼成では約 85 nm と最大になった。更に本焼成温度を上昇させた 950℃焼成では、粒・粒界構造が崩壊した様子を確認できた。

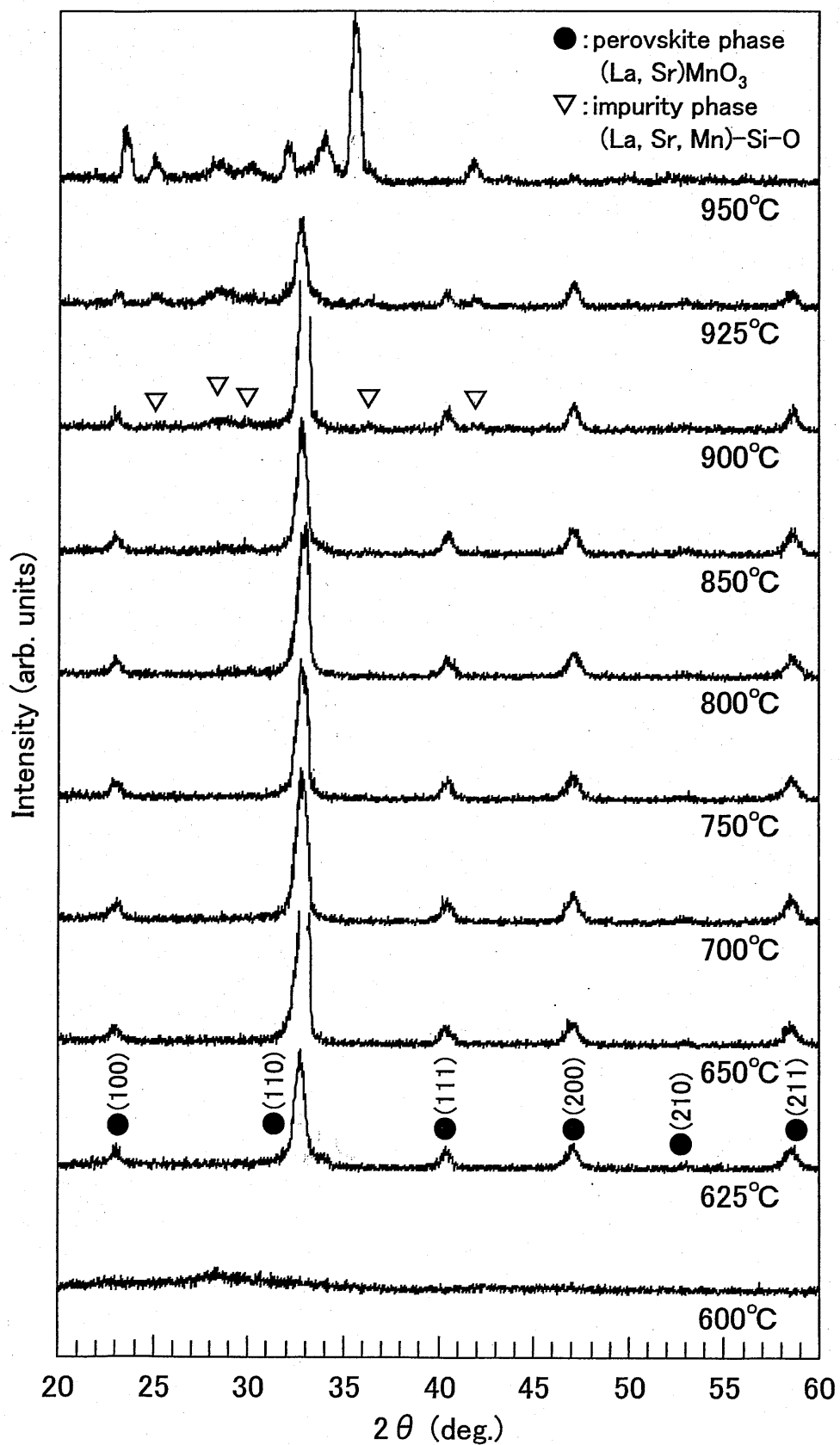


図3-12 CSD法により作製したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜におけるXRDパターンの本焼成温度依存性

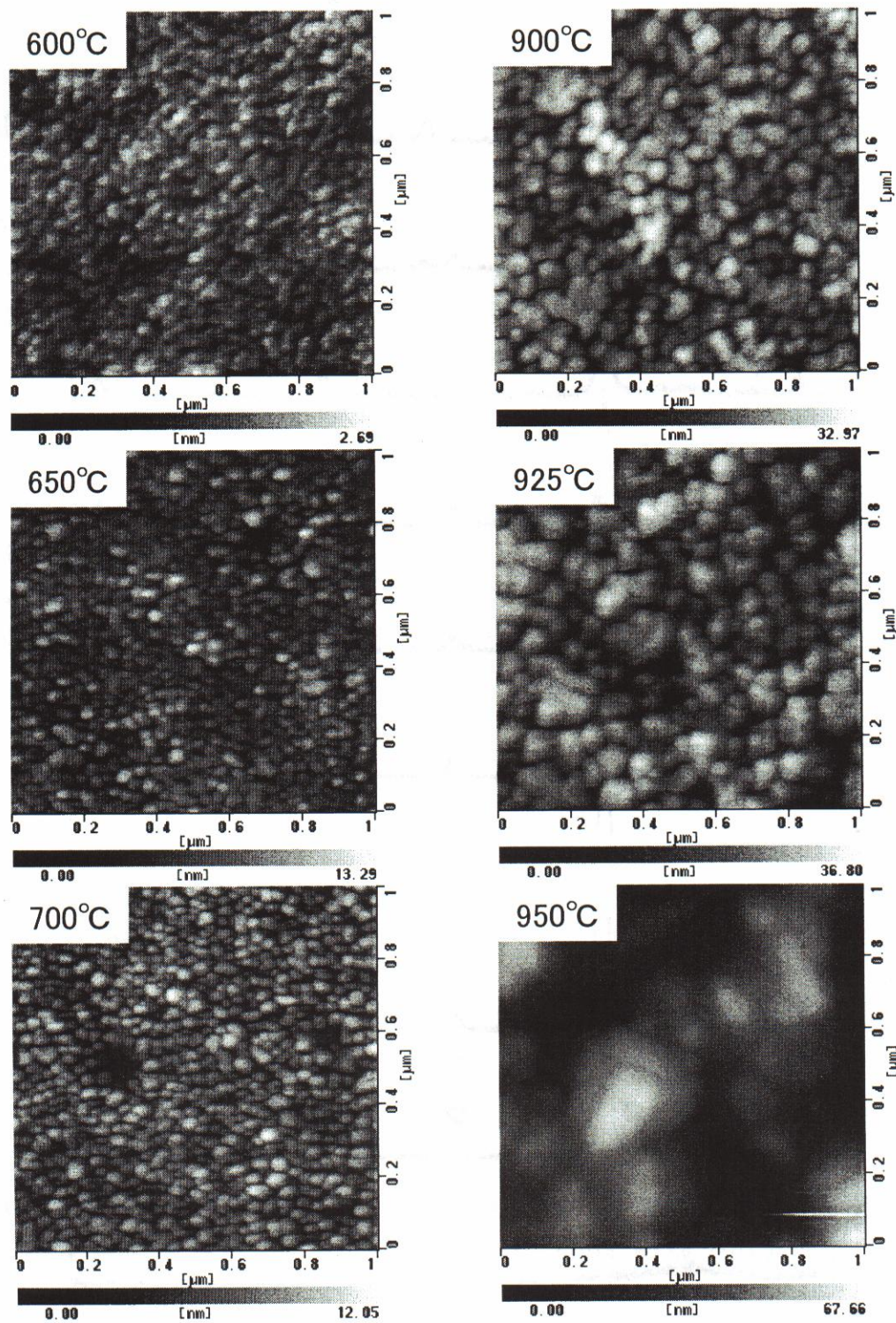


図3-13 CSD法により作製したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜におけるAFM像の本焼成温度依存性

図 3-14 は、CSD 法により作製した Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における粒径の本焼成温度依存性を示す。なお、比較対象として、SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における粒径もプロットした。図 3-14 より、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方が小さな結晶粒で構成されている事が分かった。図 3-12 より、900℃焼成から(La, Sr, Mn)-Si-O のピークが現れ始めているが、900℃よりも低い本焼成温度でも基板である Si が膜内に拡散していると推測される。つまり、この拡散 Si の存在によって粒成長が抑制されたと考えられる。

XRD 解析と AFM 観察の結果から、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜は本焼成温度が 625～925℃の間であれば、ペロブスカイト構造を持ち、粒・粒界構造を有していると結論づけられる。

### 3.6.2 電気・磁気特性

#### (1) 抵抗率

図 3-15 は、CSD 法により作製した Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における抵抗率の本焼成温度依存性を示す。なお、600℃焼成は結晶化していないため測定は不可能であった。図 3-15 より、抵抗率は本焼成温度の上昇とともに減少し、900℃焼成では約 220 mΩ cm であった。この減少は、LSMO 薄膜の粒成長と結晶性の改善、即ち、結晶粒界の減少のためと思われる。しかし、925℃焼成での抵抗率は 900℃焼成よりも高くなり、950℃焼成では測定が不可能であった。

比較対象として、SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における抵抗率もプロットしたが、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方が高抵抗を示した。共に多結晶体ではあるが、Si/SiO<sub>2</sub> 基板に成膜した場合の方が LSMO 薄膜の粒径が小さい、即ち、結晶粒界が多いためと考えられる。

#### (2) 磁化曲線

図 3-16(a)は、CSD 法により作製した Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における磁化曲線の本焼成温度依存性を示す。なお、測定は室温・弱磁場(～5 kOe)において行った。図 3-16(a)より、いずれの磁化曲線も典型的な強磁性体のヒステリシスを示したが、最大印加磁場 5 kOe では完全に飽和しなかった。

図 3-16(b), (c)は、図 3-16(a)から得られた Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における 5 kOe での磁化と保磁力  $H_c$  の本焼成温度依存性をそれぞれ示す。なお、比較対象として、SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜の値もプロットした。図 3-16(b)より、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の磁化は、本焼成温度の上昇とともに増加したが、850℃焼成(約 320 emu/cm<sup>3</sup>)を境に急激に減少した。900℃焼成 SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜の磁化は約 410 emu/cm<sup>3</sup> とバルク値に近い値を示したが、同じく 900℃焼成した Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の磁

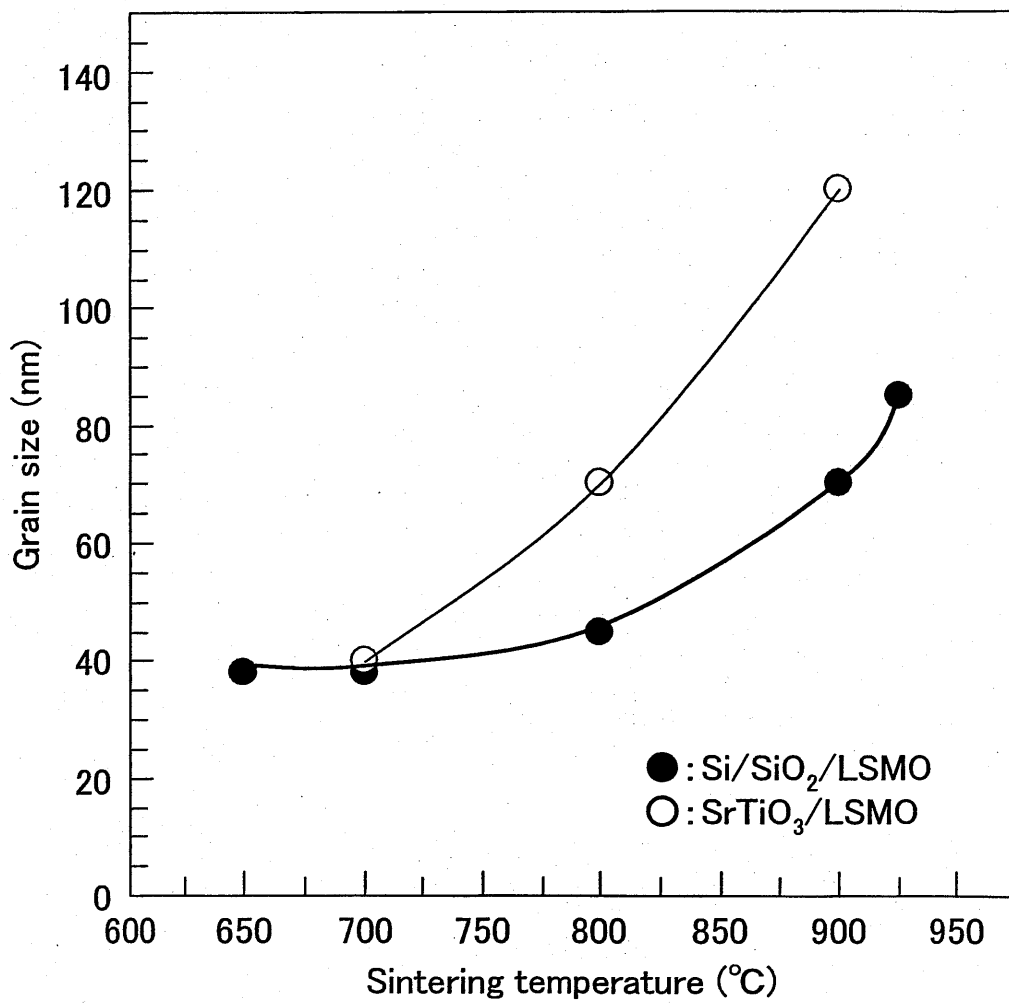


図3-14 CSD法により作製したLSMO薄膜における  
粒径の本焼成温度依存性

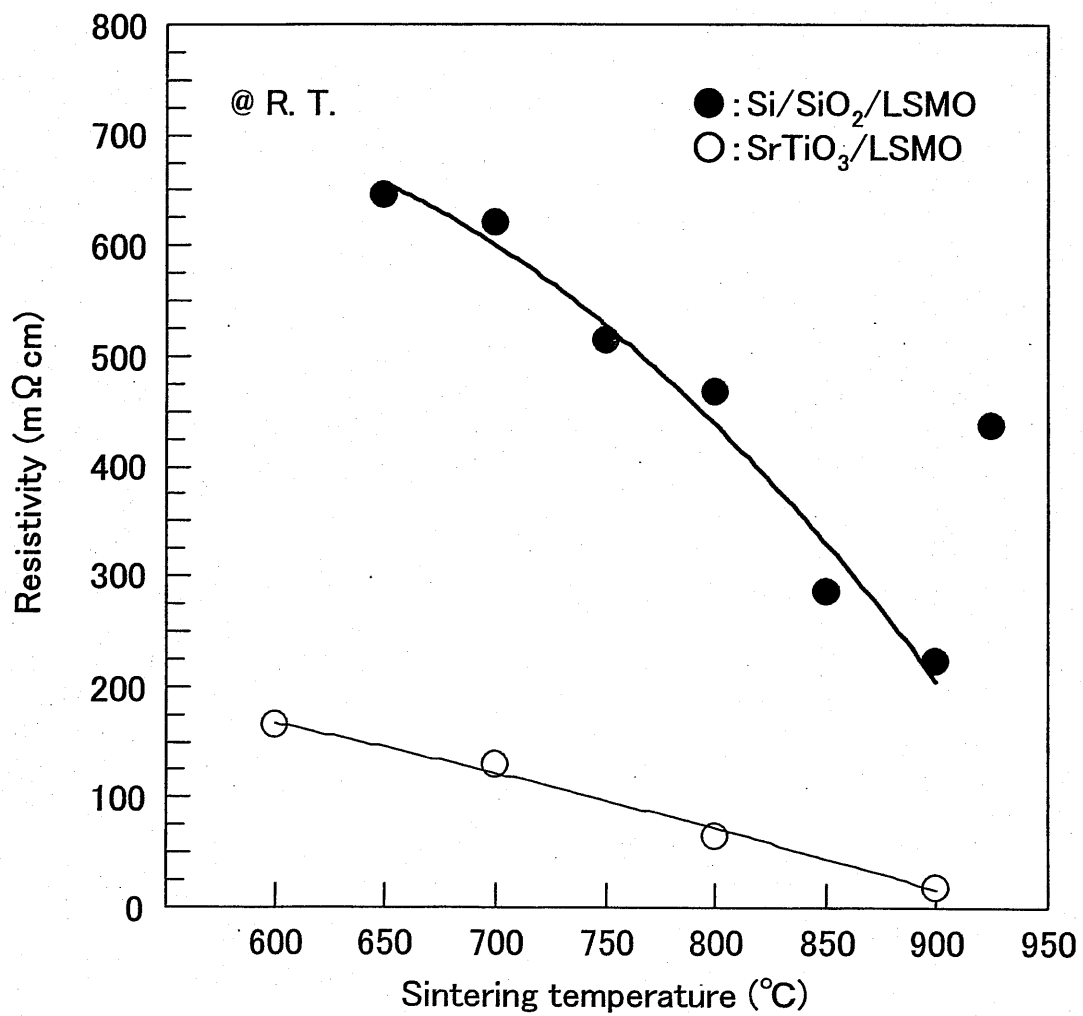
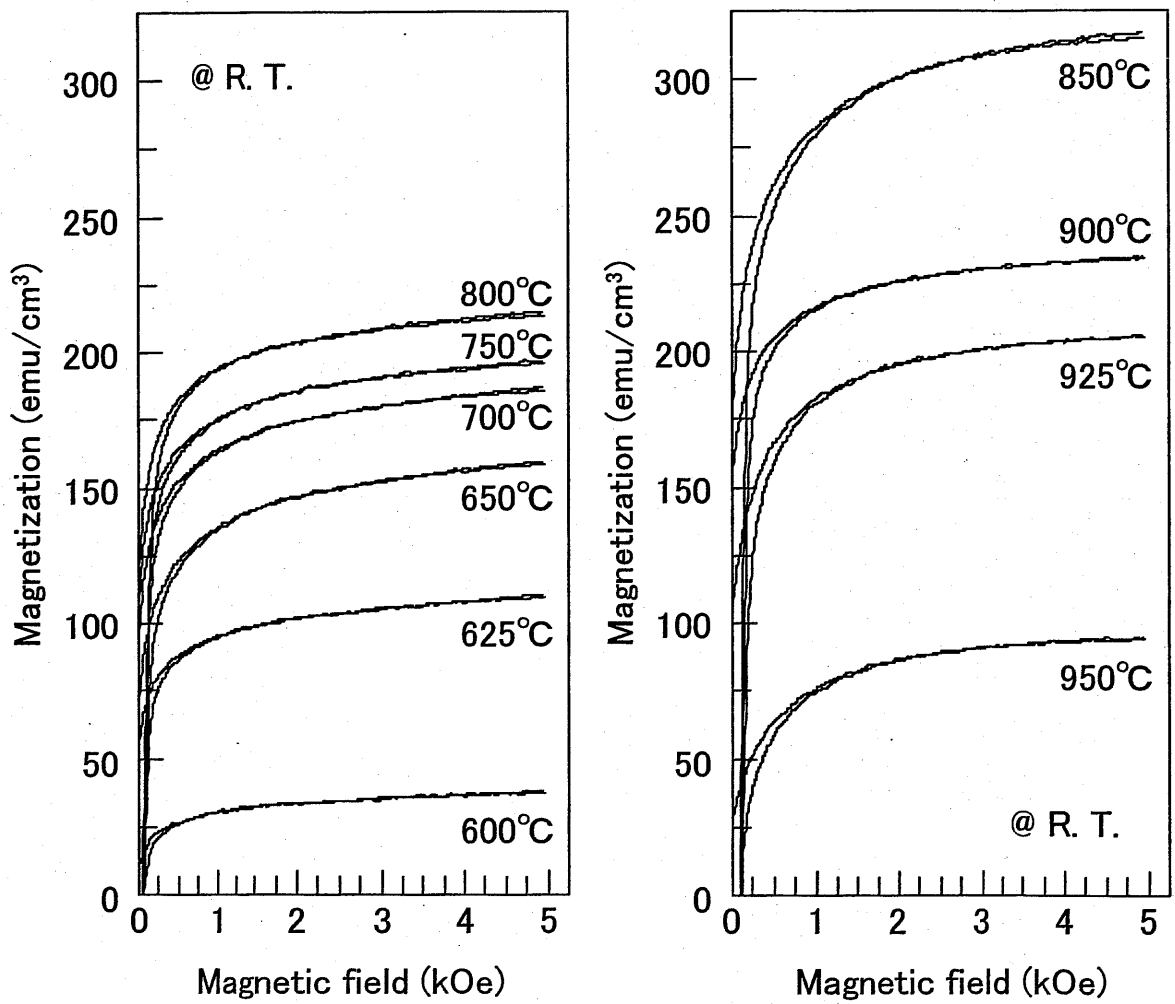


図3-15 CSD法により作製したLSMO薄膜における抵抗率(室温)の本焼成温度依存性



(a) 磁化曲線

図3-16 CSD法により作製したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜における磁化特性(室温, 5 kOe)の本焼成温度依存性

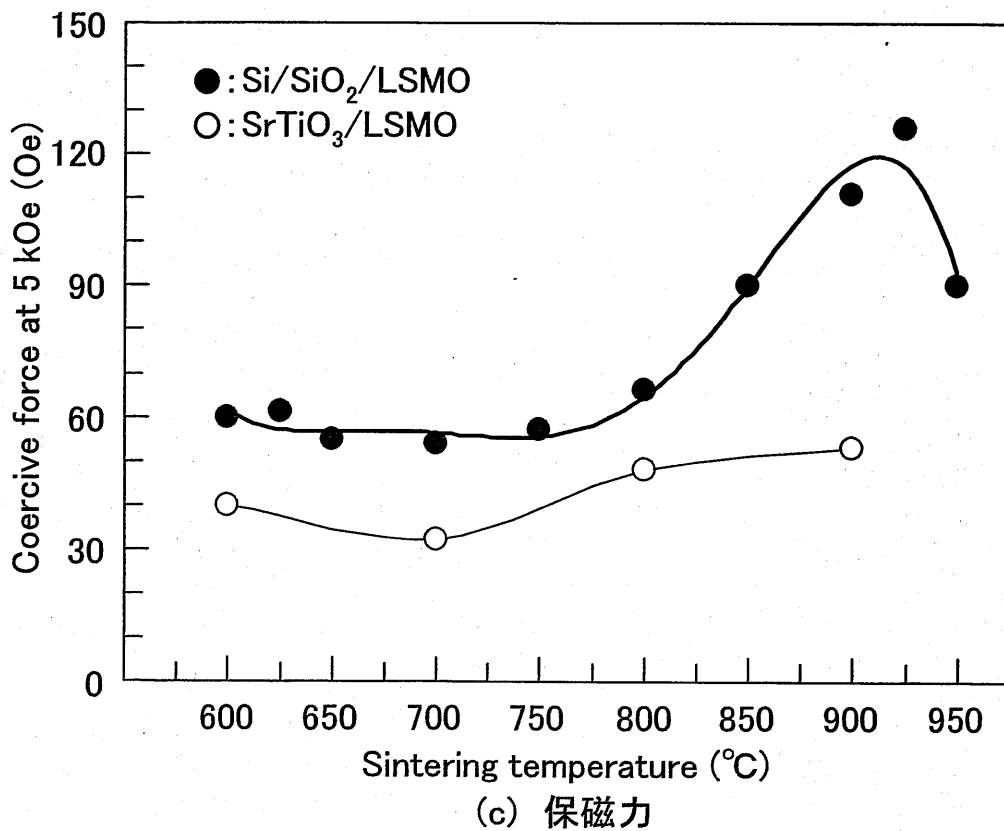
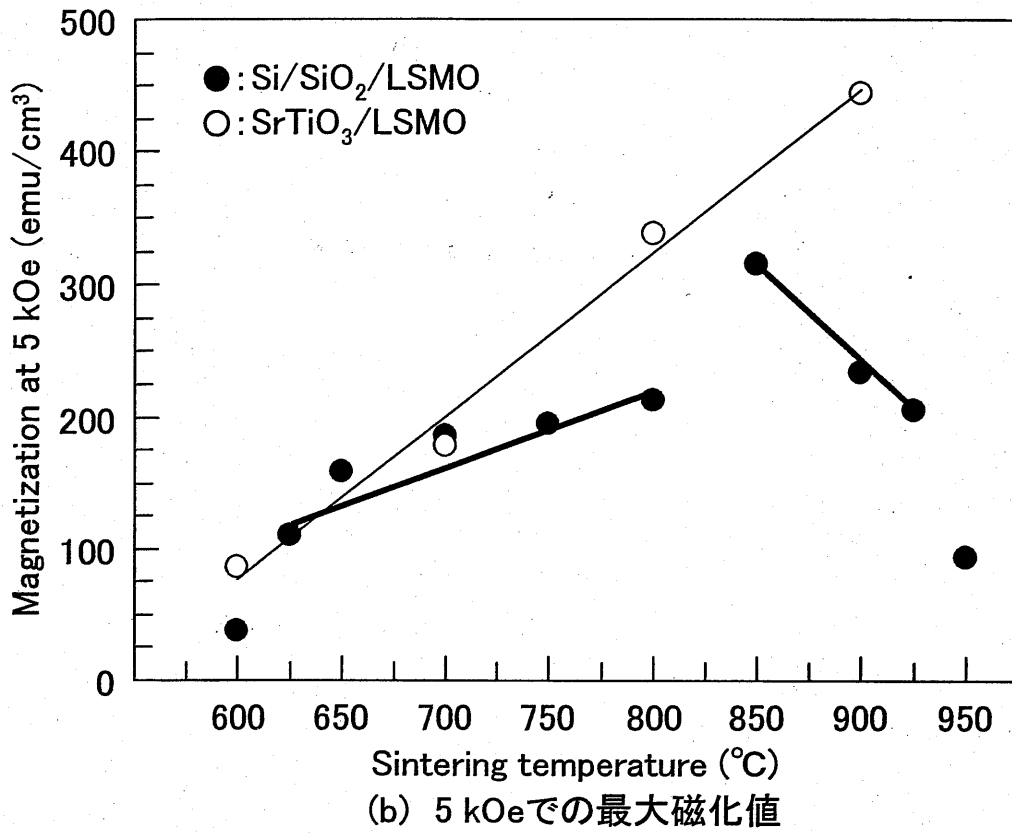


図3-16 CSD法により作製したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜における磁化特性(室温, 5 kOe)の本焼成温度依存性



化は約  $230 \text{ emu/cm}^3$  と小さかった。また図 3-16(c)より, Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の保磁力は, 750°C焼成まではほぼ一定(60 Oe)であったが, 本焼成温度の上昇とともに増加して 925°C焼成では 125 Oeとなった。図 3-12 の XRD より, 850°C以上の本焼成温度では LSMO 薄膜と Si/SiO<sub>2</sub> 基板の反応による生成物 (La, Sr, Mn)-Si-O が存在する。この生成物が LSMO の強磁性を低下させた原因であると考えられる。

### 3.6.3 磁気抵抗効果

#### (1) 多結晶体での磁気抵抗効果

図 3-17(a)は, CSD 法により作製した Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における MR ヒステリシスの本焼成温度依存性を示す。なお, 測定は室温・弱磁場(～500 Oe)において行った。図 3-17(a)より, 650°C～925°C焼成において MR ヒステリシスが確認され, SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜と同様にゼロ磁場付近での 2 つのピークが確認され, 比較的強磁場領域での MR 比は線形に減少した。MR 比は, 本焼成温度の上昇とともに増加し, 最大値は 900°C焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜での 1.09%であった。また, 925°C焼成での MR 比は 900°C焼成よりも若干減少した。

比較的強磁場領域での MR 比の傾きは, Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の場合では本焼成温度の上昇とともに若干大きくなった。この MR 比は, 印加磁場による「局在スピンの強磁性的配列」効果であり, 式(3-6),

$$\Delta MR = -(\text{各本焼成温度での変化量}/500) \times H (\%) \quad (3-6)$$

によって推測される。また, ゼロ磁場付近での「スピン偏極粒間トンネル」効果によると考えられる MR 変化は本焼成温度の上昇とともに増加した。

図 3-17(a)から得た Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜における MR 比と, 比較対象として SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜における MR 比を図 3-17(b)にプロットした。図 3-17(b)より, 室温・弱磁場(500 Oe)における MR 比は Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方が増加した。図 3-14 に示した様に, Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方がより小さな結晶粒で構成されるため, 粒間トンネル効果の影響が多くなった事が原因と考えられる。

#### (2) 弱磁場 MR の考察

多結晶 Mn 酸化物での MR 効果には 2 つの効果共存する。ここで, ゼロ磁場付近で示した急峻な変化に着目するために, 「局在スピンの強磁性的配列」と「スピン偏極粒間トンネル」の効果をもつて分離した。

得られた  $|MR^*|$  と  $M^2$  との関係を図 3-18 に示す。なお,  $M^2$  については, バル

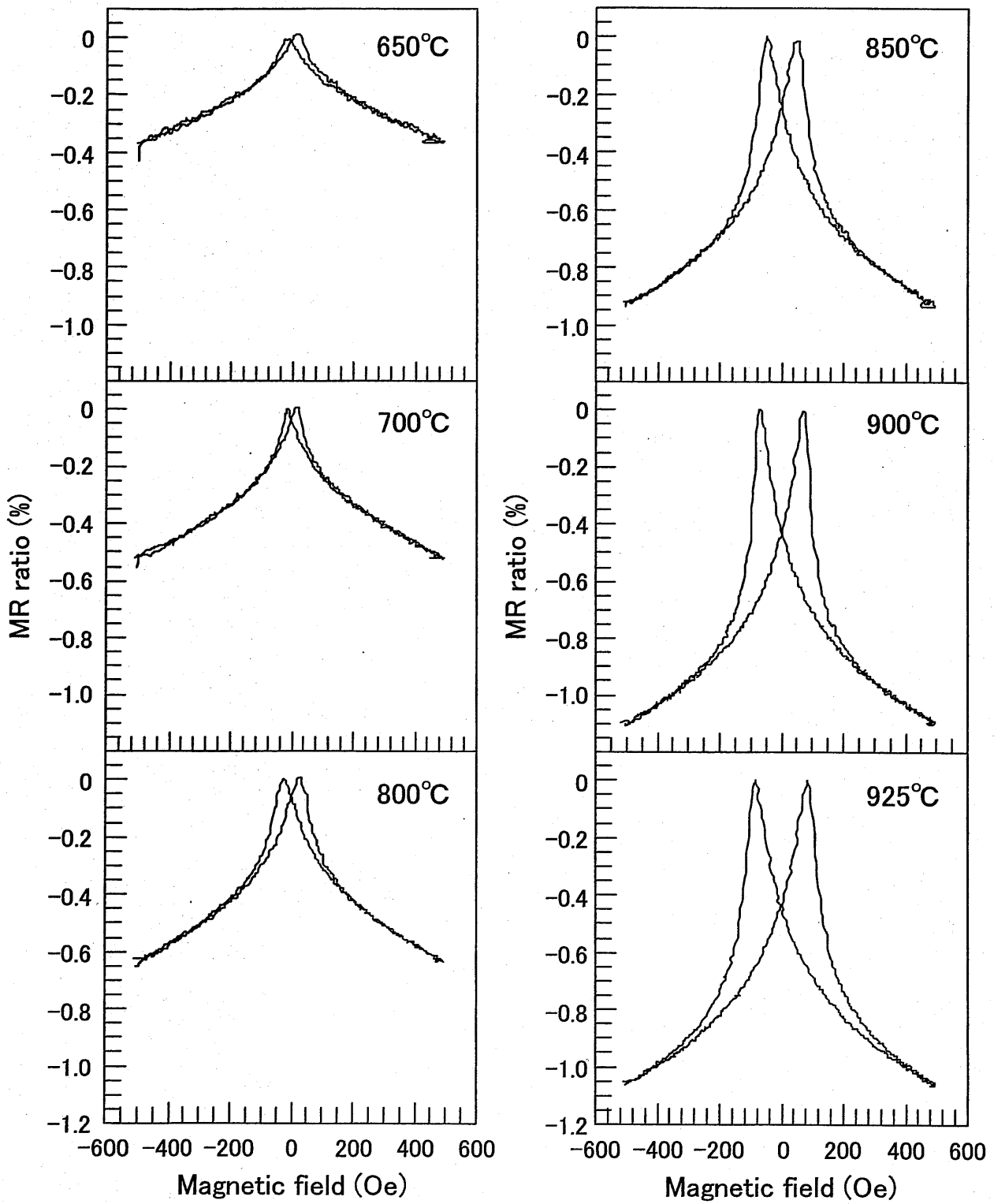


図3-17(a) CSD法により作製したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜におけるMRヒステリシス(室温, 500 Oe)の本焼成温度依存性

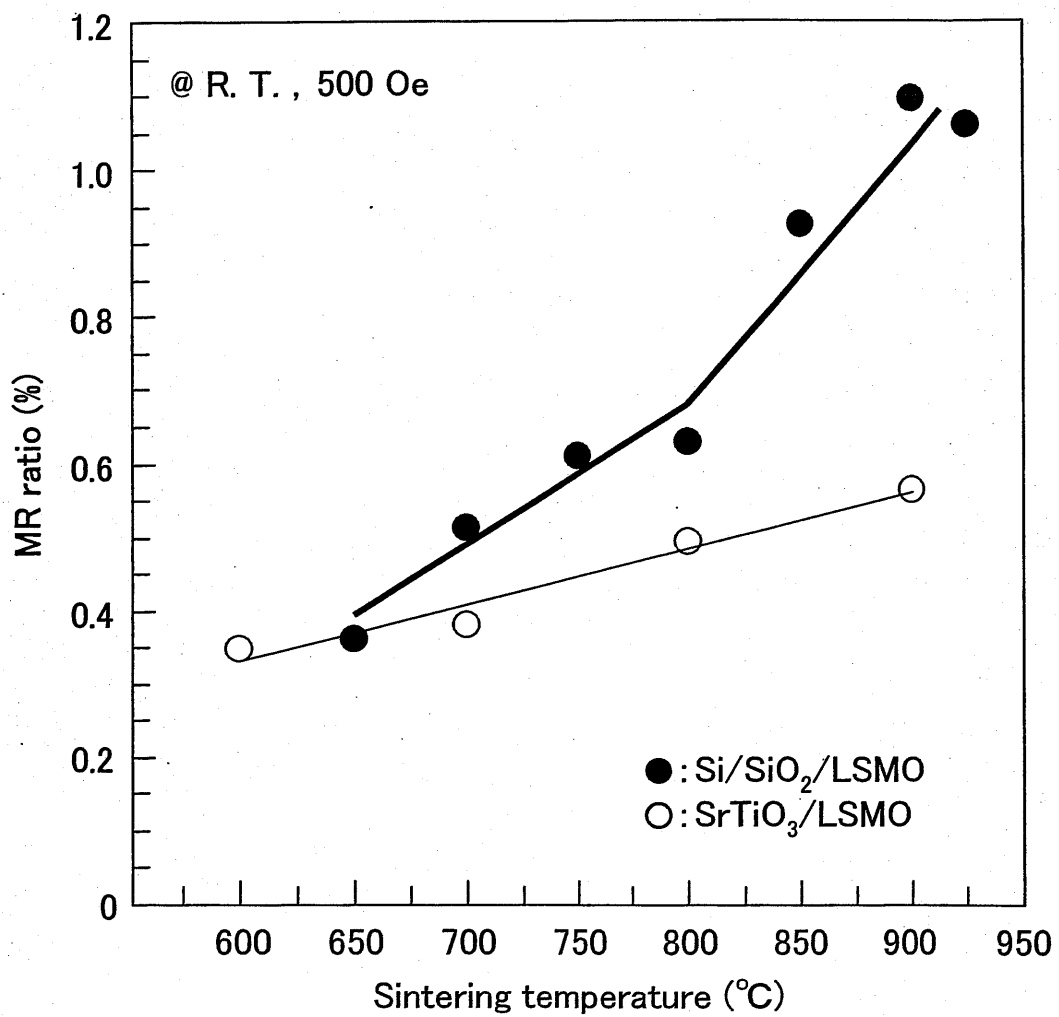


図3-17(b) CSD法により作製したLSMO薄膜におけるMR効果(室温, 500 Oe)の本焼成温度依存性

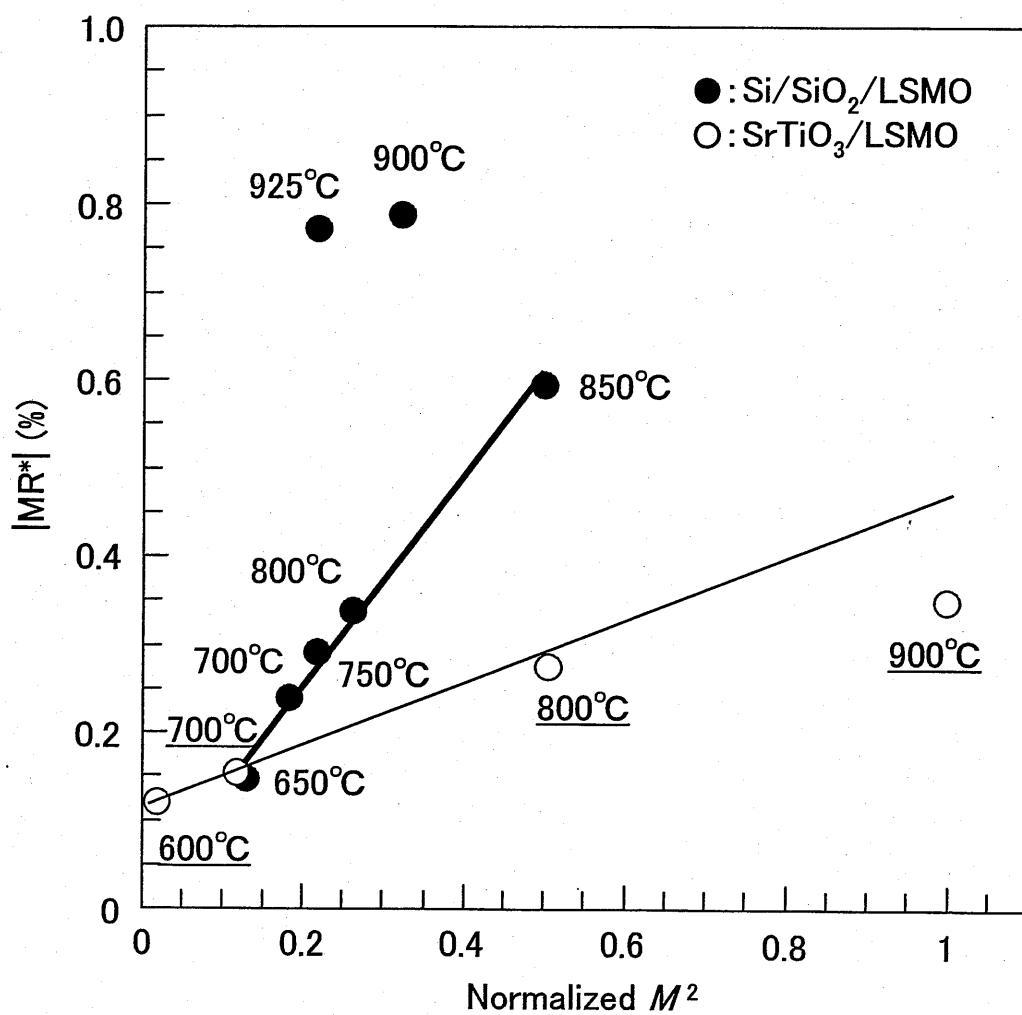


図3-18 CSD法により作製したLSMO薄膜  
における  $|MR^*|$  と  $M^2$  の関係

ク値に近い値を示した 900°C 焼成 SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜の 500 Oe での磁化値によって規格化した。図 3-18 より, Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜のプロットは 850°C 焼成までほぼ同一線上に存在し、「スピン偏極粒間トンネル」効果  $|MR^*|$  は磁化の二乗  $M^2$  に依存する事が分かった。また, 比較対象として SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜もプロットしたが, 直線の傾きは Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方が大きかった。即ち, 磁化値が小さくても「スピン偏極粒間トンネル」効果による MR 比が多く発現するという事である。図 3-16(c)より, Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の保磁力は, SrTiO<sub>3</sub>/LSMO 薄膜の保磁力よりも高いため, 印加磁場に対する粒間での局在スピンの向きが揃い難くなる。この状態では伝導電子が粒界をトンネルする事が困難であるために抵抗が高くなるが, 保磁力以上の磁場印加によって伝導電子が一気に粒界をトンネルする様になり抵抗が低くなる。この様な理由から, MR 比, 即ち磁場に対する抵抗変化率は Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方が大きくなったと考えられる。

しかしながら, 900, 925°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜のプロットは線から大きく外れ, 別の要因があると示唆される。なぜ 2 つのプロットがこの様な位置に存在するのか。ここで 900°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜を 850°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜と比較すると, 粒径は 900°C 焼成の方が大きく, 磁化は 900°C 焼成の方が小さい。そして, 900°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜では 1.09% の MR 比を示したが,  $|MR^*|$  は約 0.79% にも達し全体の変化の約 7 割を占めている。図 3-12 の XRD より, 900°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜ではペロブスカイト単相以外の相が存在する。即ち, LSMO 薄膜と Si/SiO<sub>2</sub> 基板が反応した生成物 (La, Sr, Mn)-Si-O が存在している。この反応生成物が磁化を減少 (図 3-16(b)), 即ち強磁性を低下させた原因でもある。しかし, 磁化が減少したにも関わらず, 900, 925°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜では MR 比が増加した事が矛盾する。更に LSMO 薄膜の表面モフォロジに着目すると (図 3-13), MR 測定が不可能であった 950°C 焼成では粒・粒界構造が崩壊したが, 900, 925°C 焼成ではまだ粒・粒界構造を有している。以上より, 反応生成物は主に粒界付近に存在し, トンネル障壁として機能していると推測される。特に 900°C 焼成ではトンネル障壁の高さが最大となり, トンネル効果の影響が最も顕著に現れたと考えられる。

### 3.7 低温・強磁場特性

3.5と3.6では、室温・弱磁場におけるMR効果について論じた。3.7では、低温・強磁場におけるMR効果測定のため、第4章以降で用いる溶液からSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜を作製し、PPMSを用いて評価した。なお、本焼成温度はペロブスカイト単相が得られた800℃と、室温・弱磁場において最も大きなMR比が得られた900℃とした。

#### 3.7.1 磁気抵抗効果

図3-19(a), (b)は、CSD法により作製し、800℃と900℃焼成したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜における強磁場MR効果をそれぞれ示す。測定温度は250 Kから10 Kまで、最大印加磁場は5 T(50 kOe)まで行った。なお、下側はゼロ磁場付近を拡大した図である。図3-19(a), (b)より、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜のMR比は測定温度が低い方が増加した。10 KにおけるMR比は、800℃焼成では51.1%、900℃焼成では47.2%をそれぞれ示した。このMR比の増大は、低温・強磁場ではMnイオンの局在スピンの熱ゆらぎが抑制され、更にスピンを磁場方向に強制的に揃える事が可能となり、室温域よりも低抵抗状態を実現できるからである。また、低温における800℃焼成と900℃焼成でのMRヒステリシスの形状は、室温の時(図3-17(a))ほどの差異はなかった。低温での磁化特性は結晶化温度に殆ど依存しないと言われている<sup>14)</sup>。従って、10 KにおけるMR比で800℃焼成の方が大きい値を示した原因は、900℃焼成よりも小さな粒径で構成されるために「スピン偏極粒間トンネル」の効果が多く現れたと考えられる。

図3-20は、強磁場におけるSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜でのMR比の測定温度依存性を示す。なお、比較対象として室温・弱磁場におけるMR比もプロットした。図3-20より、200~250 Kにおいて800℃焼成と900℃焼成のMR比が逆転した。800℃焼成と900℃焼成を比較すると、図3-16(b), (c)より、室温での磁化は800℃焼成の方が若干小さく、保磁力も小さい。更に図3-14より、粒径は800℃焼成の方が小さい。以上より、800℃焼成は室温付近では発現しない「スピン偏極粒間トンネル」の効果が存在し、測定温度の低下によって徐々にその効果が現れたと考えられる。

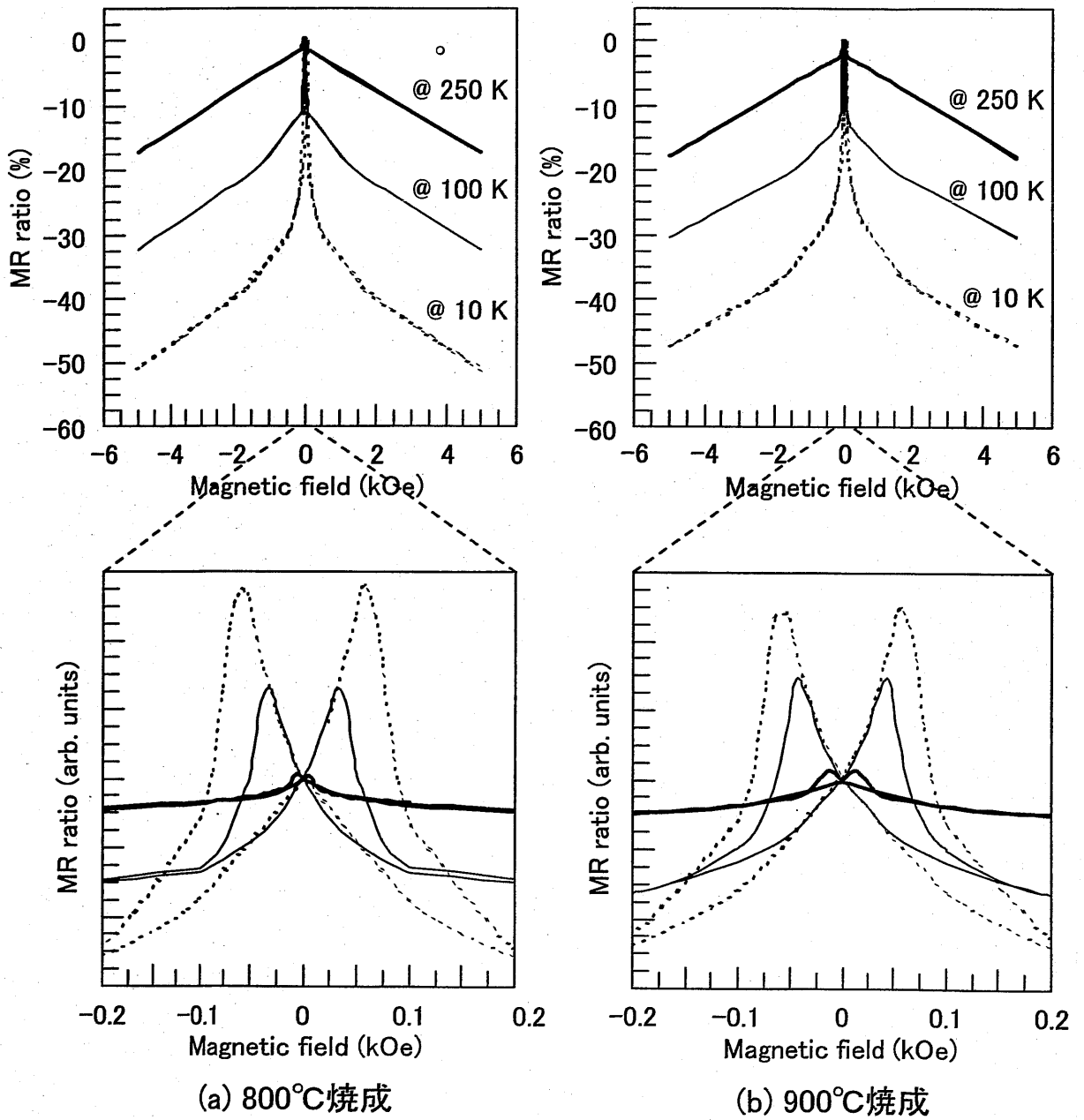


図3-19 CSD法により作製したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜におけるMRヒステリシス(低温, 5 T)

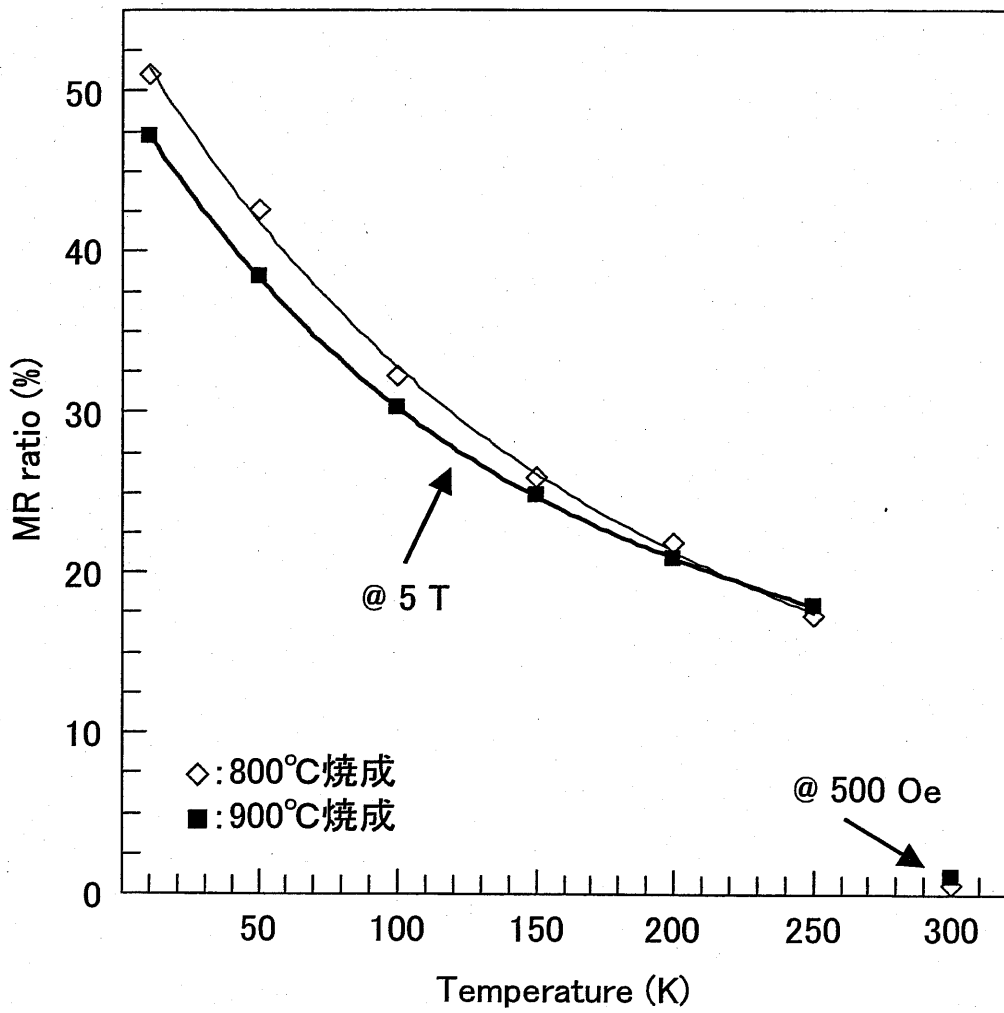


図3-20 CSD法により作製したSi/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜におけるMR効果の温度依存性



### 3.8 本章の結論

本章では、ペロブスカイト型 Mn 酸化物薄膜の成膜法としては馴染みの薄い CSD 法によって LSMO 薄膜を作製し、その MR 効果における本焼成温度依存と使用基板依存について考察した。

XRD より、いずれの LSMO 薄膜もペロブスカイト単相のピークが現れ、ランダム配向の多結晶体が得られた。しかし、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜は 900°C 焼成から不純物相が確認された。また AFM より、粒・粒界構造を確認し、本焼成温度が高い方が粒成長し、粒径は Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方が小さかった。

室温・弱磁場における MR 効果は、本焼成温度が高い方が大きく、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の方が大きかった。多結晶 LSMO における MR には、「局在スピンの強磁性的配列」と「スピン偏極粒間トンネル」の 2 種類の効果が共存する。MR ヒステリシスにおいて、前者は比較的強磁場領域での単調な減少部分に、後者はゼロ磁場付近での急峻な変化部分にそれぞれ相当する。本焼成温度が高い場合に MR 比が大きくなった原因は、磁化値の増加である。また、Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の場合に MR 比が大きくなった原因は、小さな粒で構成されるために粒界でのトンネル効果が多く現れたためである。

しかし、900°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜にて MR 比が増加した原因は異なると指摘した。900°C 焼成した場合は、LSMO 薄膜と Si/SiO<sub>2</sub> 基板が反応して生成物 (La, Sr, Mn)-Si-O が形成される。この反応生成物は粒界付近に存在し、トンネル障壁の高さが最大となったために、室温・弱磁場における MR 比が増加したと考えられる。

本章にて得られた MR 比の最高値は、室温・弱磁場 (500 Oe) の測定条件では 900°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の 1.09% であり、10 K・強磁場 (5 T) では 800°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の 51.1% であった。現在までに他の成膜法により数多く報告されている LSMO 薄膜の MR 比と比較すると、本論文で得た値は比較的大きい。室温・弱磁場において MR 比を増加させるには、若干の不純物相の存在が重要である事が明らかとなった。また、CSD 法によって小さな結晶粒で構成された多結晶薄膜が得られ、「スピン偏極粒間トンネル」効果を増加させる事が可能となった。しかしながら、LSMO 薄膜を室温において磁気抵抗材料として応用するには MR 比は非常に小さく、900°C という本焼成温度も半導体プロセスへの応用を考慮すると非現実的な温度である。

## 参考文献

- 1) K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, K. O'Donnell and E. Steinbei: *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 968.
- 2) A. M. Grishin, S. I. Khartsev and P. Johnsson: *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 1015.
- 3) S-Y. Bae and S. X. Wang: *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 121.
- 4) T. Manabe, I. Yamaguchi, W. Kondo, S. Mizuta and T. Kumagai: *J. Mat. Res.*, **12** (1997) 541.
- 5) U. Hasenkox, C. Mitze and P. M. Waser: *Integrated Ferroelectrics*, **18** (1997) 339.
- 6) H. Schroder: *Phys. Thin Films*, **5** (1969) 87-141.
- 7) 松下徹: “無機コーティング” 近代編集社 (1983) p. 133
- 8) 作花澄夫: “ゾルーゲル法の科学” アグネ承風社 (1988).
- 9) S. Okamura, Y. Yagi, A. Kakimi, S. Ando, K. Mori and T. Tsukamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 5224.
- 10) 水田進, 熊谷俊弥, 真部高明: *日本化学会誌*, **1** (1997) 11.
- 11) 作花澄夫: *セラミックス*, **37** (2002) 136.
- 12) S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen: *Science*, **264** (1994) 413.
- 13) A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura: *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 14103.
- 14) H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong and B. Batlogg: *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 2041.
- 15) J. S. Helman and B. Abeles: *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976) 1429.
- 16) R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri and C. N. R. Rao: *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2291.
- 17) X. Liu, Z. Jiao, K. Nakamura, T. Hatano and Y. Zeng: *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 2431.

## 第 4 章 前駆体膜への UV 照射効果

### 4.1 序

第 3 章では、一般的な化学溶液堆積(以下 CSD)法により(La<sub>0.67</sub>, Sr<sub>0.33</sub>)MnO<sub>3</sub>(以下 LSMO)薄膜を作製し、その磁気抵抗(以下 MR)効果について評価した。その結果、室温・弱磁場(500 Oe)における MR 比の最大値は、900°C 焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の 1.09%であった。この値は他の成膜法と比較すると大きいですが、磁気抵抗材料として応用するには非常に小さい。また、本焼成温度 900°C は、半導体プロセスへの応用を考慮すると非現実的な温度である。

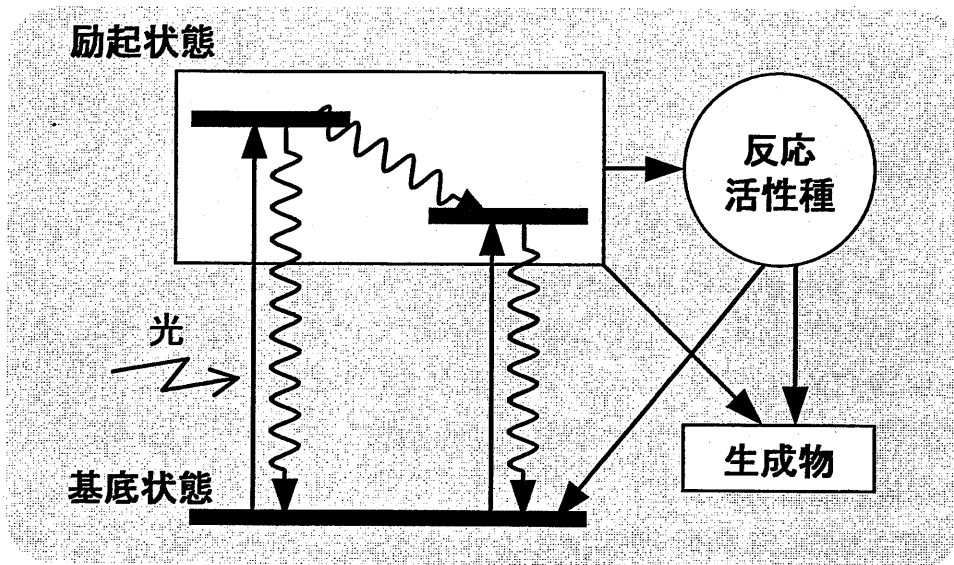
このようなことから、LSMO 薄膜の特性改善や結晶化温度の低下をねらい、CSD 法に併用するプロセスに着目した。併用プロセスの最近の研究例として、前駆体 (precursor)膜にエキシマ UV 照射した場合の強誘電体 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 薄膜では結晶性の向上が報告され<sup>3)</sup>、電子線照射した場合の強誘電体 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 薄膜では特性の改善が報告されている<sup>4)</sup>。また、レーザー照射のみで前駆体膜を結晶化させる報告も存在している<sup>5)</sup>。電子線、レーザー照射は微小領域への照射であり、数 cm の基板にスピコートした前駆体膜の全面に照射するには効率が非常に悪い。従って本論文では、大面積への一括照射が容易である UV 照射に着目した。

併用プロセスは乾燥と仮焼成の間に導入する場合が一般的であるため、本章では、UV 照射効果の検討のために前駆体構造が存在する状態に着目した。即ち、乾燥前駆体膜に対し、UV 照射条件を光源の波長、照射雰囲気、そして、照射時間を変化させ、前駆体の分解・揮発のメカニズムについて論じる。なお、第 3 章で用いた溶液は前駆体と溶媒が不明であるため、UV 照射効果について論じる事は難しい。従って、本章では前駆体と溶媒が明確である溶液を新たに用いる事にした。

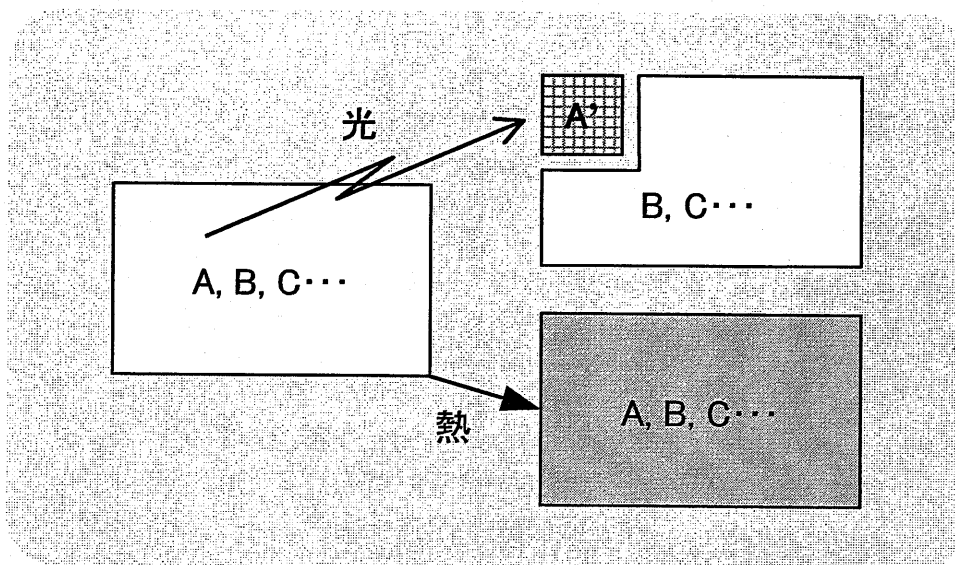
#### 4.1.1 熱と光

熱と光の対比として誇張した表現ではあるが、「熱にできない事を光がする、光にできない事を熱がする。」という言葉が光化学の分野では言われている<sup>1)</sup>。

光の特徴の一つを図 4-1 に示す。ある物質に光を照射すると励起状態が容易に得られ、更に励起状態からイオンやラジカルの様な反応活性種を得る事ができる<sup>2)</sup>。ここで、仮に熱で励起分子を生成させる場合を考える。分子の取り得るエネルギー状態と分子の存在確率は、Boltzmann 統計に従い式(4-1)で表わされる。



(a) 光による励起状態とその後の反応過程



(b) 光と熱が原子集団に及ぼす影響

図4-1 光と熱

$$N_i \propto \exp(-E_i/RT) \quad (4-1)$$

ここで  $N_i$  は状態  $i$  に存在する分子数,  $E_i$  は状態  $i$  のモル単位エネルギー,  $R$  は気体定数である。ここでベンゼン分子を例に挙げると, 最低励起状態は約 460 kJ/mol である。室温 (300 K) で基底状態 ( $E_0$ ) に存在する分子数  $N_0$  と, 最低励起状態 ( $E_1$ ) に存在する分子数  $N_1$  の比は,

$$\begin{aligned} N_1/N_0 &= \exp\{-(E_1-E_0)/RT\} \\ &= \exp(-460 \times 10^3 / 8 \times 300) = 4 \times 10^{-84} \end{aligned} \quad (4-2)$$

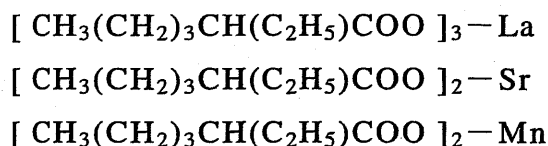
式 (4-2) の様になり無限に小さい。即ち, 室温では最低励起状態に分子は存在せず基底状態にある。また, 100°C で加熱しても上式より分子は殆ど全てが基底状態である。仮に励起分子を熱で発生させるには, 数千度から一万度以上という非現実的な温度が必要である。

別の特徴として, 光吸収は特定の原子集団に固有の波長で生じる。つまり熱とは異なり, 媒質や他の原子集団に影響を与えずに, 特定の原子集団の選択的励起が可能である<sup>2)</sup>。

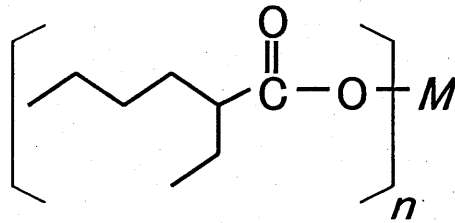
## 4.2 前駆体膜の作製方法と UV 照射方法

### 4.2.1 前駆体膜の作製方法

出発原料には, 日本フェロ・テクノロジー(株)製の有機金属塩溶液「La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>Mn<sub>1.00</sub>O<sub>3</sub> スピンコート剤」を用いた。前駆体は次に示す様な 2 エチルヘキサン酸金属塩 (図 4-2) であり, 溶液濃度は 0.2 mol/l, 溶媒はキシレン C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> である。なお, この溶液は既に前記の様なモル比で混合されている。



成膜手順を図 4-3 に示す。基板は第 3 章の実験結果から Si/SiO<sub>2</sub> 基板を用いた。成膜条件は, スピンコート を 3000 回転で 20 秒, 乾燥を 150°C で 5 分とし, その後に UV 照射を行った。前駆体膜への UV 照射効果を検討するには, その



Metal 2-ethyl-hexanoate

図4-2 2エチルヘキサン酸金属塩の構造

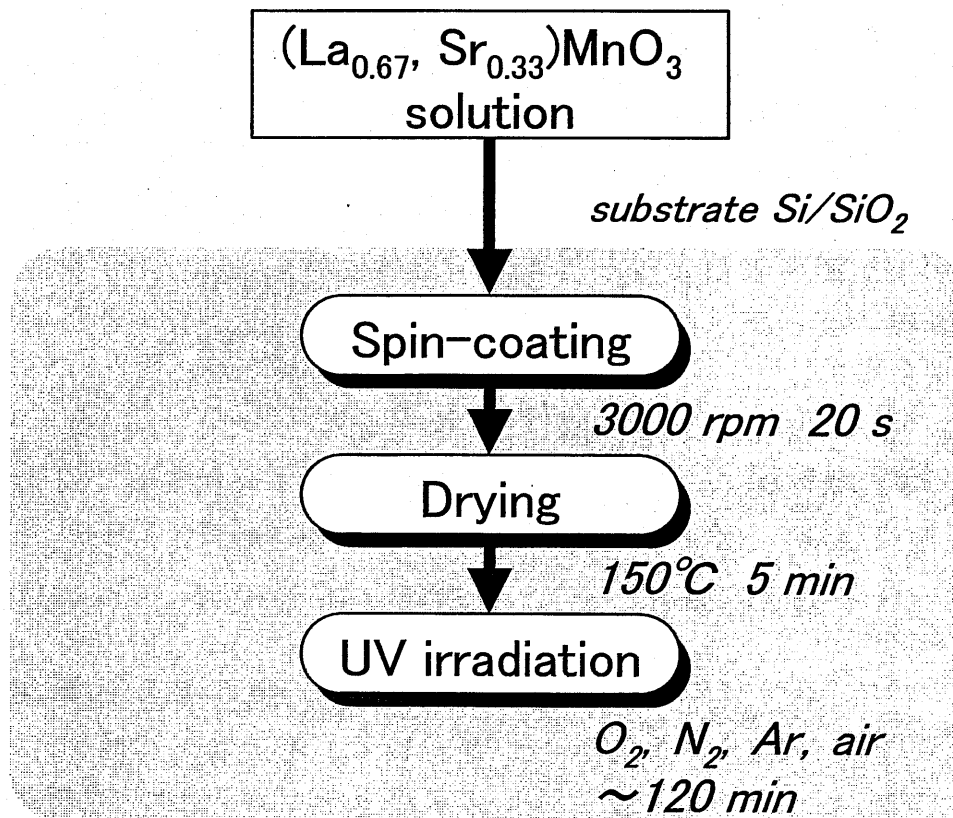


図4-3 前駆体膜へのUV照射効果の実験流れ図

前段階の乾燥温度が重要と考え、溶媒であるキシレンの沸点 137~144°Cを越える 150°Cで乾燥は行った。UV 照射装置以外の装置は第 3 章と同じである。この条件で作製した前駆体膜の膜厚は約 600 nm である。

#### 4.2.2 UV 光源と照射方法

表 4-1 に用いた UV 照射装置の概要を示す。2 つの UV 照射装置の光源は、それぞれ超高压水銀ランプと低圧水銀ランプである。UV 照射装置とその光源の発光スペクトルを図 4-4 に示す。

表 4-1 用いた UV 照射装置の概要

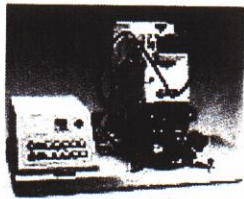
使用装置	マスクアライナ MA-10 型 (ミカサ(株))	UV オゾンクリーナ NL-UV253 (日本レーザ電子(株))
光源(波長)	超高压水銀ランプ 250 W (365, 405, 436 nm)	低圧水銀ランプ 4.5 W×3 (185, 254 nm)
オゾン発生量	—	5 mg/hour×3
照射雰囲気	大気	大気, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar
連続照射時間	~16.6 分	~300 時間

##### (1) マスクアライナ

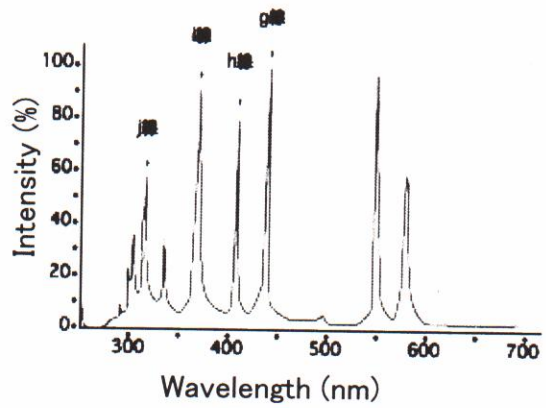
1 つ目の UV 照射装置には、ミカサ(株)のマスクアライナ MA-10 型を用いた。光源は 250 W の超高压水銀ランプである。このランプは、希ガス中に 1 MPa 以上の水銀蒸気を封入したアークランプで、 $\lambda = 365, 405, 436 \text{ nm}$  に強いスペクトル分布を持ち、 $\lambda = 300 \text{ nm}$  よりも短波長光の割合は少ない。しかし、可視光線、赤外線を多く含む帯スペクトルなので強い光量を得やすいが極めて高熱となる。従って、照射中は送風、冷却水の循環などによる冷却が必要である。

##### (2) UV オゾンクリーナ

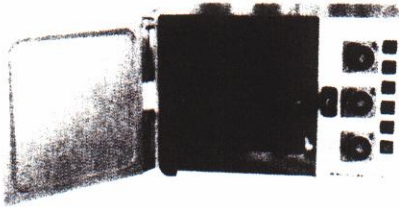
2 つ目の UV 照射装置には、日本レーザ電子(株)製の L-B 膜累積基板用 UV オゾンクリーナ NL-UV253 を用いた。光源は 4.5 W の低圧水銀ランプ 3 本である。このランプは、希ガス中に数百 Pa の水銀蒸気が封入され、電極間に高電圧をかけてアーク放電を行う。比較的短波長の  $\lambda = 185, 254 \text{ nm}$  の光を発し、可視光よりも長波長の赤外線は殆ど出ないので発熱がなく、冷却の必要はない。この装置は、封入した O<sub>2</sub> が  $\lambda = 185 \text{ nm}$  の UV を吸収する事でオゾンを発生させ、 $\lambda = 254 \text{ nm}$  の UV が持つ化学結合解離効果との組み合わせによる光化学的酸化プロセスにより、本来は基板表面の洗浄や医療器具の殺菌洗浄を行う装置で



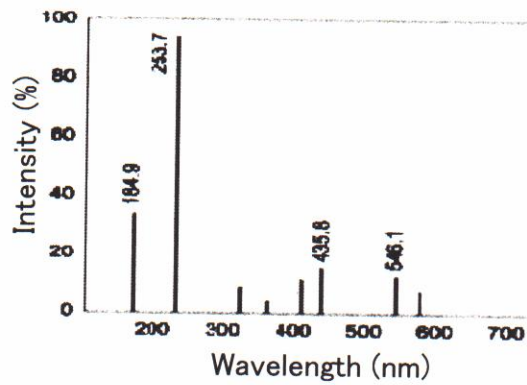
(a) マスクアライナ MA-10型



(b) 超高圧水銀ランプ



(c) UVオゾンクリーナ NL-UV253



(d) 低圧水銀ランプ

図4-4 UV照射装置とその光源の波長分布



ある<sup>6)</sup>。装置内は N<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> ガスで置換する事が可能であり、住友精化(株)の高純度圧縮ガス ZERO-A が接続されている。取扱説明書より、装置内部( W175 × D200 × H145(mm) )は、封入ガス圧 0.02 MPa, 封入時間 3 分で N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)ガスにより置換される。

#### 4.2.3 ガス封入条件の確認

UV オゾンクリーナの使用に際し、ガス封入時間 3 分が最適であるかを確認する必要がある。従って、ガス封入時間を 1~6 分まで変化させた時の、前駆体膜への UV 照射による膜厚変化を確認した。

図 4-5 は、N<sub>2</sub> ガス封入時間を 0~6 分と変化させ、その後 60 分 UV 照射した時の前駆体膜の膜厚変化を示す。なお、照射前の膜厚値で規格化した。N<sub>2</sub> ガス封入時間 0 分、つまり大気中照射から N<sub>2</sub> ガス封入時間 3 分までは徐々に膜厚減少が少なくなり、N<sub>2</sub> ガス封入時間 3 分を境にして、N<sub>2</sub> ガス封入時間 6 分までは膜厚の変化は殆どなかった。以上より、本章で用いる UV オゾンクリーナは、封入ガス圧を 0.02 MPa, 封入時間を 3 分間とする事により装置内が殆ど N<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)ガスで置換され、取扱説明書の通りである事が確認できた。

### 4.3 前駆体膜の評価方法

#### 4.3.1 FT-IR

フーリエ変換赤外分光法(以下 FT-IR)により前駆体膜内の分子構造同定を行った。装置は(株)堀場製作所のフーリエ変換赤外分光光度計 FT-730 を用い、サンプルシャトルを使用した透過法で行った。その測定条件を表 4-2 に示す。

表 4-2 FT-IR の測定条件

測定範囲	400~4000 cm <sup>-1</sup>
分解能	4 cm <sup>-1</sup>
走査速度	5.0 mm/sec
スキャン回数	16

##### (1) 装置について

分子中の原子は一定の構造をとり平衡構造付近で微小振動をしている。この振動数は構成原子の質量や立体構造と、原子間力の大きさによって決まる分子固有の値である。立体構造や原子間力の大きさは分子がおかれる環境によって

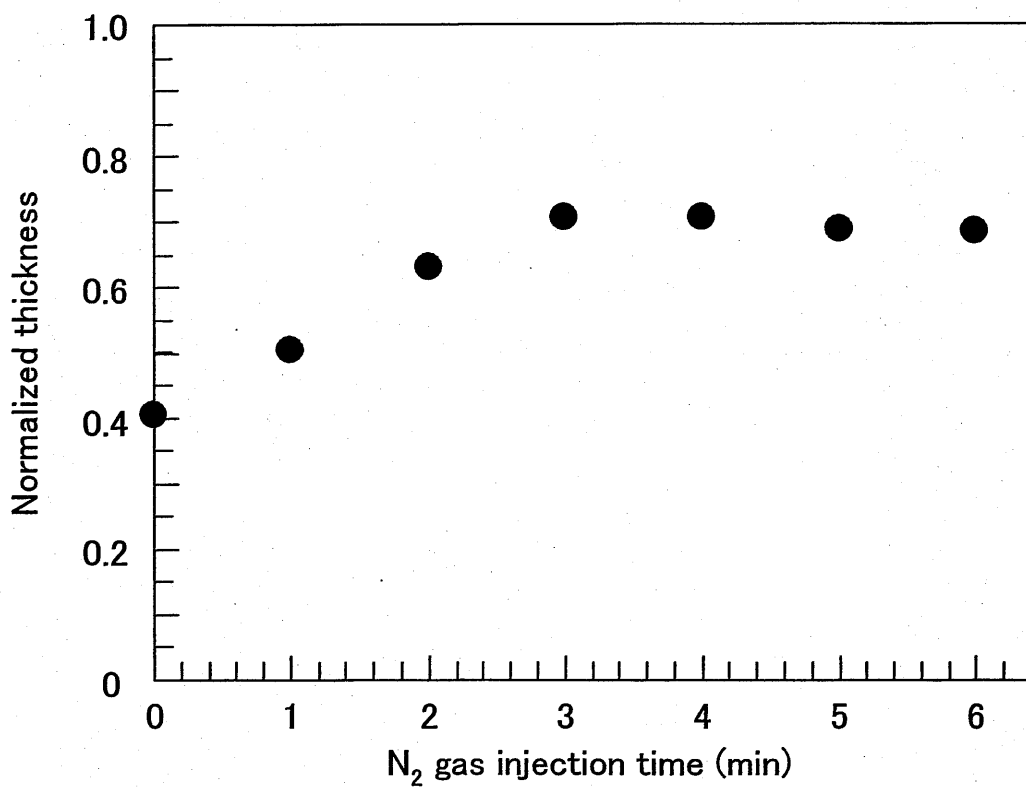


図4-5 UVオゾンクリーナでのN<sub>2</sub>ガス封入圧力を一定(0.02 MPa)とし、ガス封入時間を変化させてUV照射(60分)した場合での前駆体膜の膜厚変化

僅かに変化する場合があり、その分子の振動数も環境によって多少変化する。従って、分子の振動を測定する事によって、サンプル中の分子の種類や状態の情報を得る事ができる。分子の振動を調べるために赤外線照射すると、その波数が分子振動の波数に一致した時に吸収が起こるので、サンプルを透過した光の強度変化からサンプル分子の振動数を知る事ができる。入射赤外線と波数または波長と吸収強度との関係を表わしたものが「赤外線吸収スペクトル」である。

分子は幾つかのグループから構成されている。ある一つのグループはそれがどのような分子中にあってもほぼ一定の波数で振動し、ほぼ一定の強度で赤外吸収スペクトルが現れる。この性質は構造解析に非常に有効であり、多数の構造既知物質のスペクトルを比較し、経験的に種々のグループに特有な振動の波数領域と強度をまとめて示した「グループ振動数表」がある。本論文ではこれを基にしてピークの同定を行った。

## (2) Si/SiO<sub>2</sub> 基板の FT-IR

図 4-6 は、Si/SiO<sub>2</sub> 基板のみの FT-IR を示す。グループ振動数表<sup>7)</sup>より、3900～3500、1850～1610、1580～1470 cm<sup>-1</sup> の波数領域には H<sub>2</sub>O が、2390～2290、700～640 cm<sup>-1</sup> の波数領域には CO<sub>2</sub> が存在する。従って、図 4-6 で見られる吸収ピークは大気中の H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> であり、基板に起因する吸収ピークが現れない事を確認した。なお、H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> による吸収は以降に示す FT-IR でも現れた。

## (3) 2 エチルヘキサン酸金属塩の FT-IR

図 4-7 は、前駆体溶液を Si/SiO<sub>2</sub> 基板にスピコートし、自然乾燥させて得られた前駆体膜の FT-IR を示す。ここではグループ振動数表<sup>7)</sup>から各ピークについて説明する。図 4-7 を見ると、4000～2500 cm<sup>-1</sup> 付近にブロードな大きい吸収が見られた。この波数領域において、2 エチルヘキサン酸金属塩におけるピークの候補を表 4-3 に示す。

表 4-3 3500～2400 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク候補

波数領域(cm <sup>-1</sup> )	IR 相対強度	グループ	分子振動の型
3400～3200	最強(ブロード)	(会合)アルコール	-OH 伸縮
3200～2500	中(ブロード)		-OH 伸縮
3000～2400	強(ブロード)	カルボン酸-COOH	-OH 伸縮

ブロードなピーク候補は 3 つ存在するが、隣接基との関係を考慮すると会合アルコール(3400～3200 cm<sup>-1</sup>)の-OH 伸縮と思われる。また、鋭いピークが表れた 2990

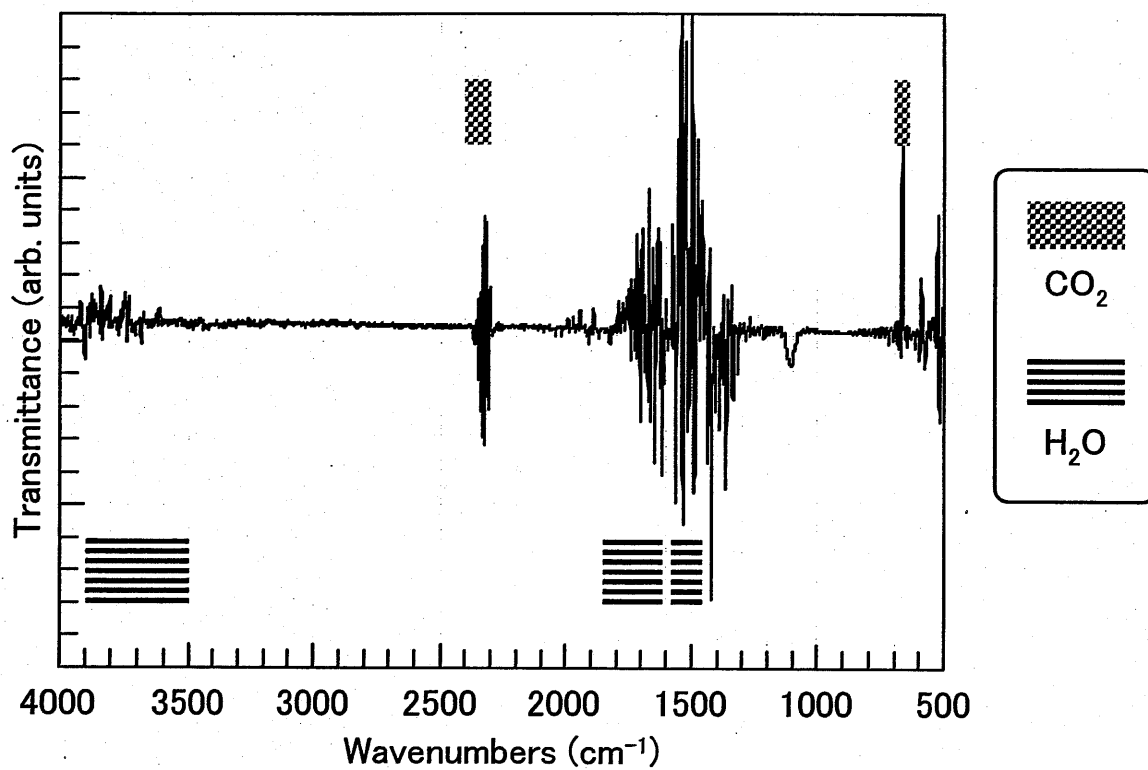
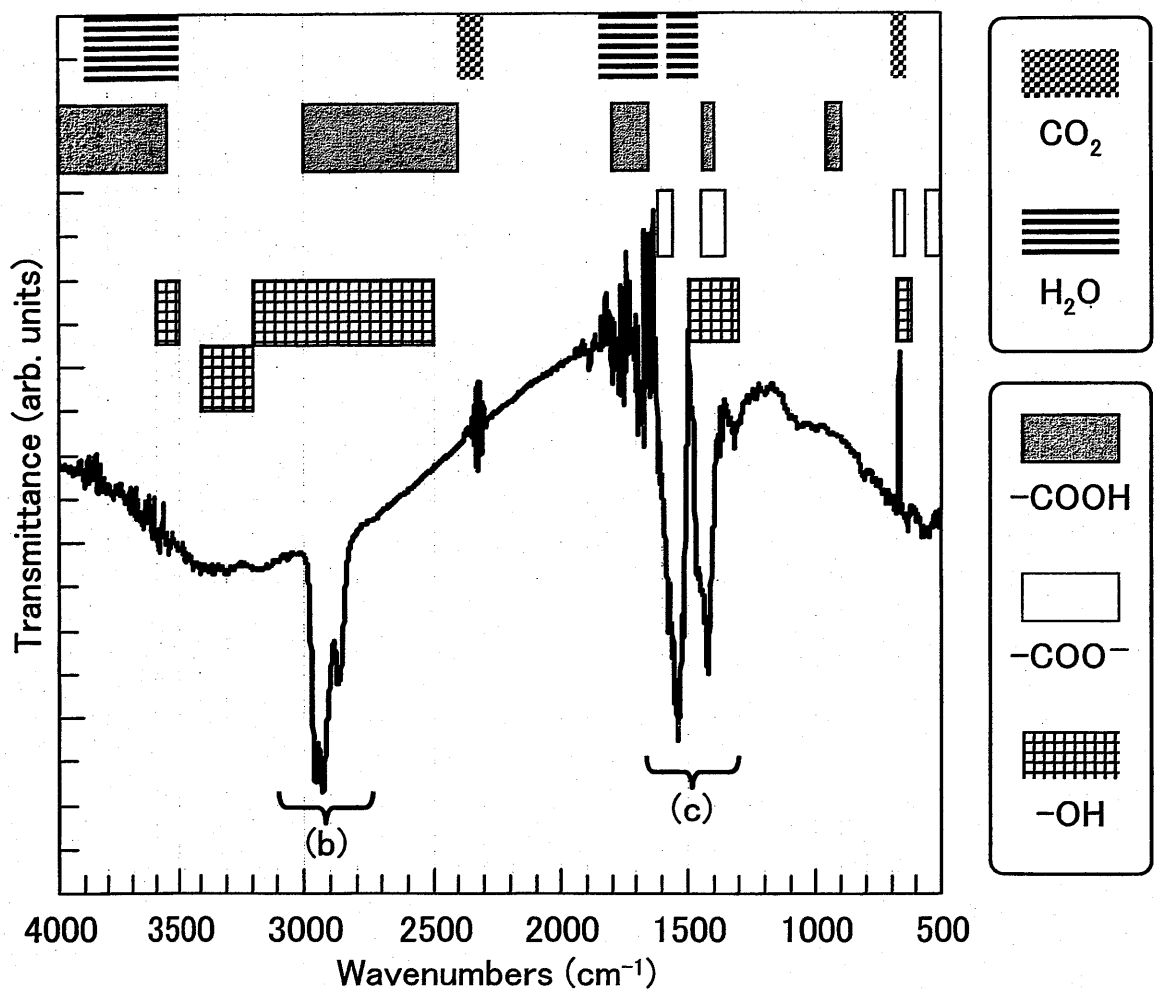
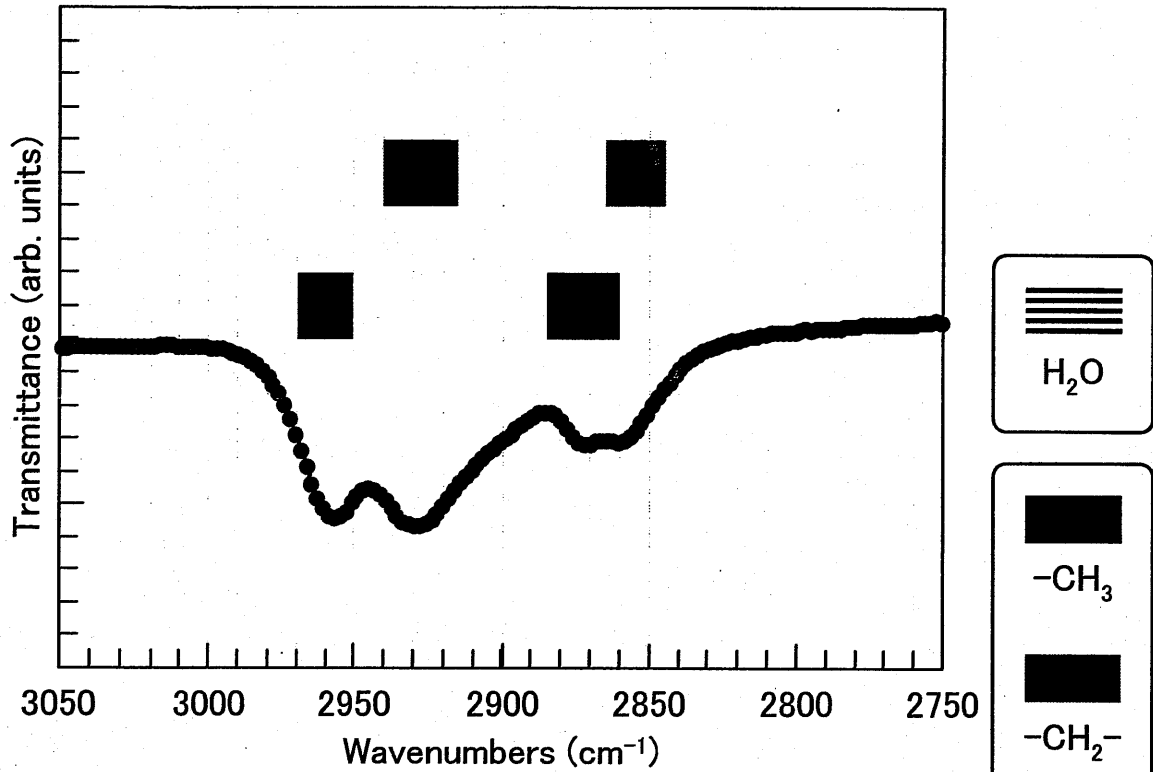


図4-6 Si基板のみのFT-IRスペクトルとH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>の振動領域

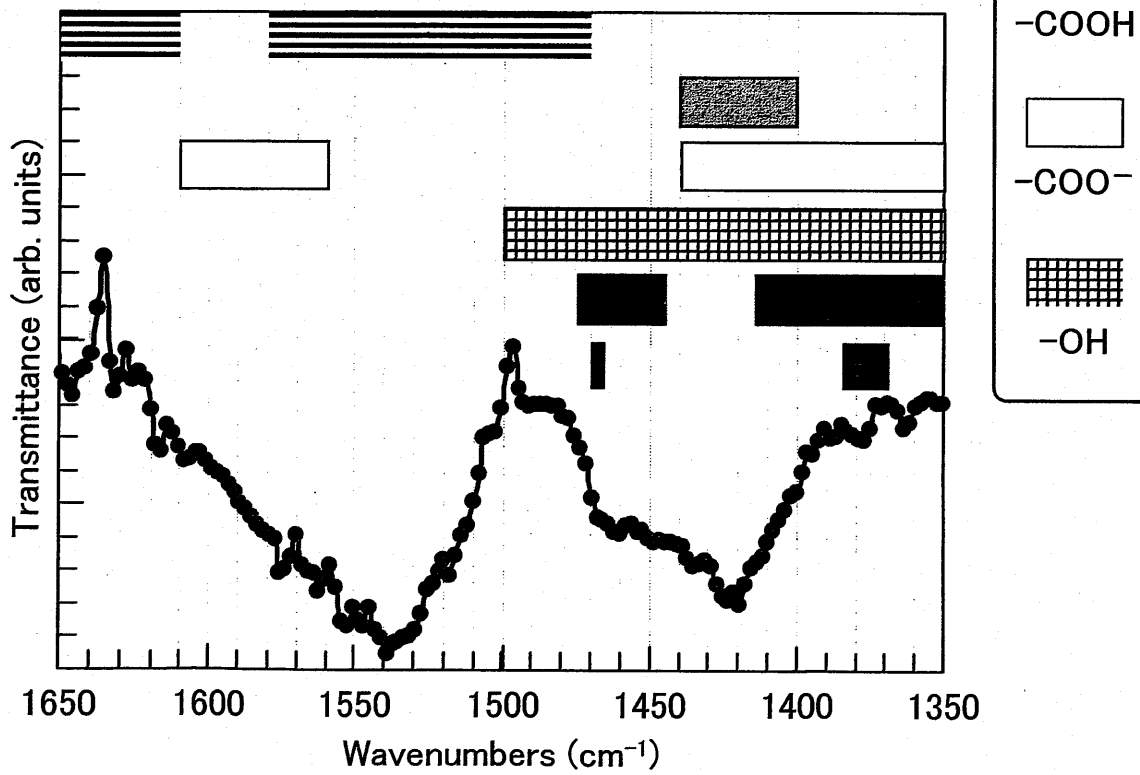


(a) 波数領域:  $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$

図4-7 120°C乾燥前駆体膜のFT-IRスペクトルと分子振動の候補



(b) 波数領域: 3050~2750  $\text{cm}^{-1}$



(c) 波数領域: 1650~1350  $\text{cm}^{-1}$

図4-7 120°C乾燥前駆体膜のFT-IRスペクトルと分子振動の候補

～2830, 1650～1350  $\text{cm}^{-1}$  の領域を拡大して図 4-7(b), (c)にそれぞれ示す。ここで、図 4-7(b)のピークの候補を同様に表 4-4 に示す。

表 4-4 2990～2830  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク候補

波数領域( $\text{cm}^{-1}$ )	IR 相対強度	グループ	分子振動の型
2970～2950	最強	メチル- $\text{CH}_3$	縮重伸縮
2885～2860	強		対称伸縮
2940～2915	最強	メチレン- $\text{CH}_2$ -	逆対称伸縮
2865～2845	最強		対称伸縮

表 4-4 の候補は図 4-7(b)の各ピークにそれぞれ相当する事から、2990～2830  $\text{cm}^{-1}$  のピークはメチル- $\text{CH}_3$  やメチレン- $\text{CH}_2$ -に起因すると思われる。また、図 4-7(c)のピークの候補を同様に表 4-5 に示す。

表 4-5 1650～1350  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク候補

波数領域( $\text{cm}^{-1}$ )	IR 相対強度	グループ	分子振動の型
1850～1610		$\text{H}_2\text{O}$	
1580～1470			
1610～1560	最強	カルボキシレート- $\text{COO}^-$	$\text{CO}_2^-$ 逆対称伸縮
1440～1350	強		$\text{CO}_2^-$ 対称伸縮
1440～1400	中	カルボン酸- $\text{COOH}$	OH 変角
1475～1445	中	メチレン- $\text{CH}_2$ -	はさみ
1415～1175	中		縦ゆれ
1470～1465	最強	メチル $\text{CH}_3$ -	縮重変角
1385～1368	最強		対称変角

図 4-7(c)には 2 つの鋭いピークが存在する。右側 1500～1350  $\text{cm}^{-1}$  の吸収の候補は幾つか存在するが、波数領域とピーク強度を考慮するとカルボキシレート- $\text{COO}^-$ の  $\text{CO}_2^-$  対称伸縮に起因すると思われる。なお、候補にはカルボン酸- $\text{COOH}$ も存在するが、自然乾燥で  $M^+$ と  $\text{COO}^-$ との結合が切断されたとは考えにくい。一方、左側 1630～1500  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は表 4-5 の候補からカルボキシレートの  $\text{CO}_2^-$  逆対称伸縮と前駆体中に存在する水分  $\text{H}_2\text{O}$  に起因すると思われる。なお、カルボキシレートの波数が若干ずれたが、隣接基が影響したと考えられる。

以上より、2 エチルヘキサン酸金属塩からなる前駆体膜には、-OH, - $\text{CH}_3$ , - $\text{CH}_2$ -, - $\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  が存在する事を確認した。

### 4.3.2 表面段差計

前駆体膜の膜厚測定には段差計を用いた。装置は(株)ケーエルエー・テンコールの触針式段差計 Alpha-Step500 を用いた。測定条件を表 4-6 に示す。

表 4-6 膜厚測定条件

針圧	19.8 mg
スキャン範囲	1000 $\mu$ m
スキャン速度	200 $\mu$ m/sec
スキャン方向	膜 $\rightarrow$ 基板

## 4.4 熱による前駆体分解

### 4.4.1 作製条件

前駆体膜の熱による分解・揮発について検討するため、成膜条件はスピコートで 3000 回転で 20 秒として前駆体膜を作製した。熱処理温度は 120°C から 250°C まで変化させ、大気中で 5 分間行った。

### 4.4.2 測定結果と考察

図 4-8 は、熱処理温度による前駆体膜の FT-IR を示す。図 4-8 より、熱処理温度 150°C では、4000~2500  $\text{cm}^{-1}$  付近のブロードな吸収が消失した。これは前駆体膜中での水分の除去による。また、3000~2800  $\text{cm}^{-1}$  のメチル- $\text{CH}_3$  やメチレン- $\text{CH}_2$ -に起因するピークは殆ど変化しなかったが、1700~1300  $\text{cm}^{-1}$  付近の 2 つの強い吸収ピークは大幅に減少した。この原因は、水分の除去と共にカルボキシレート- $\text{COO}^-$  が分解しているためである。熱処理温度を更に上昇させた場合、1700~1300  $\text{cm}^{-1}$  のカルボキシレートは更に分解したが、ピーク減少が顕著だったのは 3000~2800  $\text{cm}^{-1}$  のメチルとメチレンであり、徐々に減少して 250°C で完全に消失した。2 エチルヘキサン酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$  の沸点が 228°C である事からも<sup>8)</sup>、熱処理温度 250°C では、メチルとメチレンそしてカルボキシレートがほぼ完全に分解した。この現象と同時に、3500~3200  $\text{cm}^{-1}$  にはアルコールの-OH 伸縮に起因するブロードな吸収が若干現れた。

一方、膜厚は、120°C では約 625 nm であったが、熱処理温度の上昇と共に膜厚は減少し 250°C では約 85 nm (13.6%) となった。これは熱によって前駆体である 2 エチルヘキサン酸金属塩が分解し、その成分が揮発したためと考えられる。



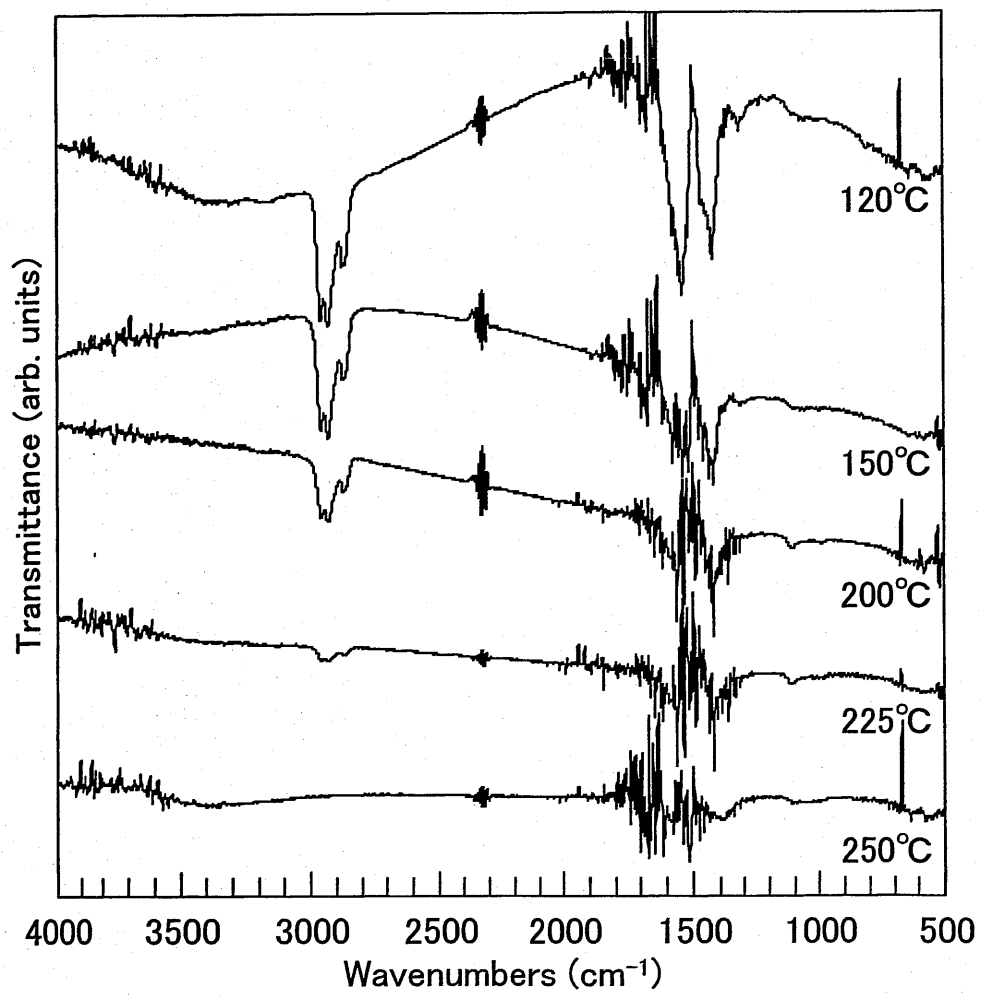


図4-8 熱による前駆体膜のFT-IRスペクトルの温度依存性

## 4.5 UV 波長依存性

前駆体膜への UV 照射効果を検討するにあたり、初めに UV 照射時に用いる光源の波長と照射時間との関係について検討した。

### 4.5.1 作製条件

前駆体膜の成膜条件は、スピコートで 3000 回転で 20 秒、乾燥を 150°C で 5 分とした。UV 光源には 4.2 で記した超高圧水銀ランプと低圧水銀ランプの 2 つを用い、照射時間は 5 分と 10 分とした。なお、マスクアライナでの照射雰囲気は大気に限定されるため、波長依存性の実験での照射雰囲気は大気中とした。

### 4.5.2 測定結果と考察

図 4-9 は、UV 光源と照射時間による前駆体膜の FT-IR を示す。図 4-9(a)より、超高圧水銀ランプでは FT-IR に変化は見られなかった。一方、図 4-9(b)の低圧水銀ランプでは照射時間 10 分で若干ではあるが 3000~2800  $\text{cm}^{-1}$  のメチル- $\text{CH}_3$  やメチレン- $\text{CH}_2$ -に起因するピークが減少した。同じ大気中において光源の異なる装置で UV 照射を行ったが、FT-IR に変化が現れた。

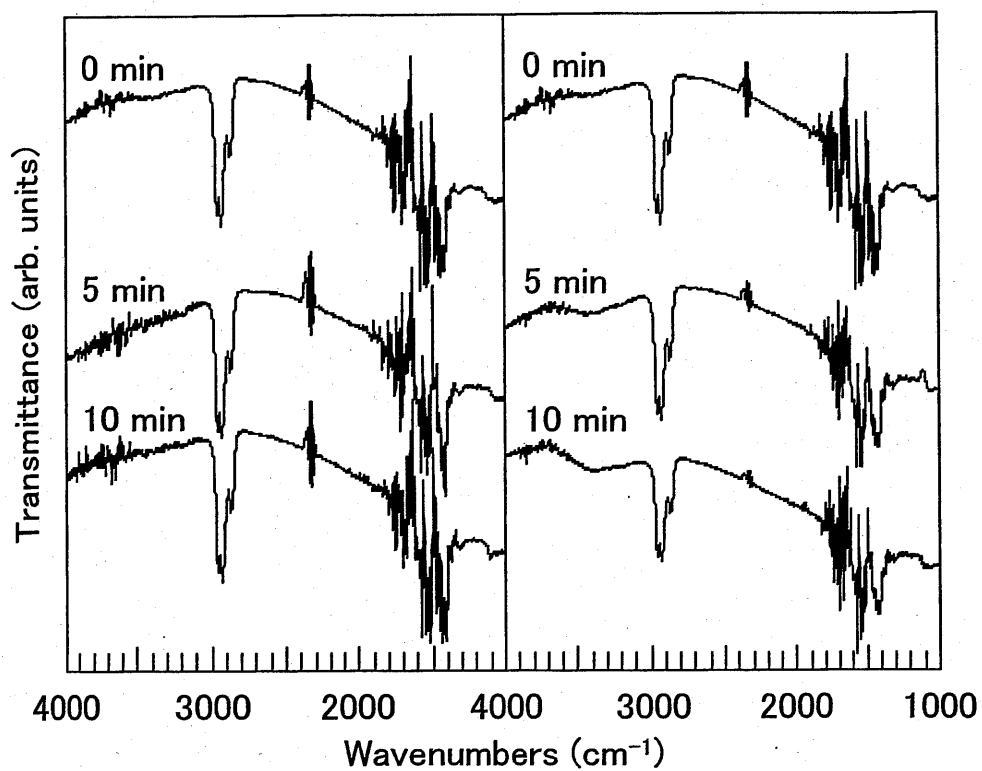
2 つの光源の波長は、超高圧水銀ランプが 365, 405, 436 nm と比較的長波長で可視光寄りに対し、低圧水銀ランプは 185, 254 nm と真空紫外寄りの短波長である(表 4-1)。ここで、波長  $\lambda$  からエネルギー  $E$  を式(4-3)を用いて換算した。

$$E = N_A h (c / \lambda) \quad (4-3)$$

この式での  $N_A$  はアボガドロ定数、 $h$  はプランク定数、 $c$  は光速である。その結果を表 4-7 に、また、2 エチルヘキサン酸金属塩に含まれる分子結合の解離エネルギー<sup>9)</sup>を表 4-8 にそれぞれ示す。

表 4-7 波長と光子エネルギーの関係

光源	$\lambda$ (nm)	E (kcal/mol)
低圧水銀ランプ	185	154.5
(UV オゾンクリーナ)	254	112.5
超高圧水銀ランプ	365	78.3
(マスクアライナ)	405	70.6
	436	65.5



(a) マスクアライナ (超高压水銀ランプ)      (b) UVオゾンクリーナ (低圧水銀ランプ)

図4-9 UV光源による前駆体膜のFT-IRスペクトルの照射時間依存(大気中照射)

表 4-8 分子結合解離エネルギー<sup>9)</sup>

分子結合	E (kcal/mol)
C-O	76.4
C-C	84.3
C-H	97.6
C=O	190.0

表 4-7 と表 4-8 から光子エネルギーと分子結合解離エネルギーを比較すると、超高圧水銀ランプの波長はエネルギーが弱いために前駆体中の C-O 結合しか切断する事ができない。一方、低圧水銀ランプの波長は比較的エネルギーが強いために C=O 結合以外は切断可能となる。つまり、前駆体である 2 エチルヘキサン酸金属塩を分解させるには、光子エネルギーが強い低圧水銀ランプが効果的であり、図 4-9 の結果はこの関係とよく一致した。

## 4.6 UV 照射雰囲気依存性

### 4.6.1 照射雰囲気検討の重要性

地球環境問題の一つにオゾン層破壊がある。オゾン層は、我々が生活する地上から約 10~50 km の上空に存在し、太陽光線に含まれる強い UV を吸収する。しかし、オゾン層が破壊されると太陽光線に含まれる強い UV が地表に届き、生物に悪影響を及ぼす事が広く知られている。図 4-10 に示す様に、オゾン層が吸収する強い UV の領域は、本章で用いている低圧水銀ランプの発光波長領域とほぼ一致する。ここで、UV 光源と基板上の前駆体膜、太陽と地上の生物の様に対比させると、UV オゾンクリーナ内部では地球環境と同じ様な現象が生じていると考えられる。つまり、UV の光子エネルギーを効率的に前駆体膜へ到達させるためには、その間の雰囲気が重要である。照射雰囲気に O<sub>2</sub> が存在すれば UV を吸収してオゾンが発生させ、オゾンが存在すればオゾン層の様に UV を吸収する。この様な UV, O<sub>2</sub>, オゾンの関係が前駆体の分解・揮発にどのような影響を及ぼすかを確認するために、UV 照射雰囲気について検討した。

### 4.6.2 作製条件

前駆体膜の成膜条件は、スピンコートで 3000 回転で 20 秒、乾燥を 150℃で 5 分とした。UV 照射装置には 4.2 で記した UV オゾンクリーナを用いた。照射雰囲気

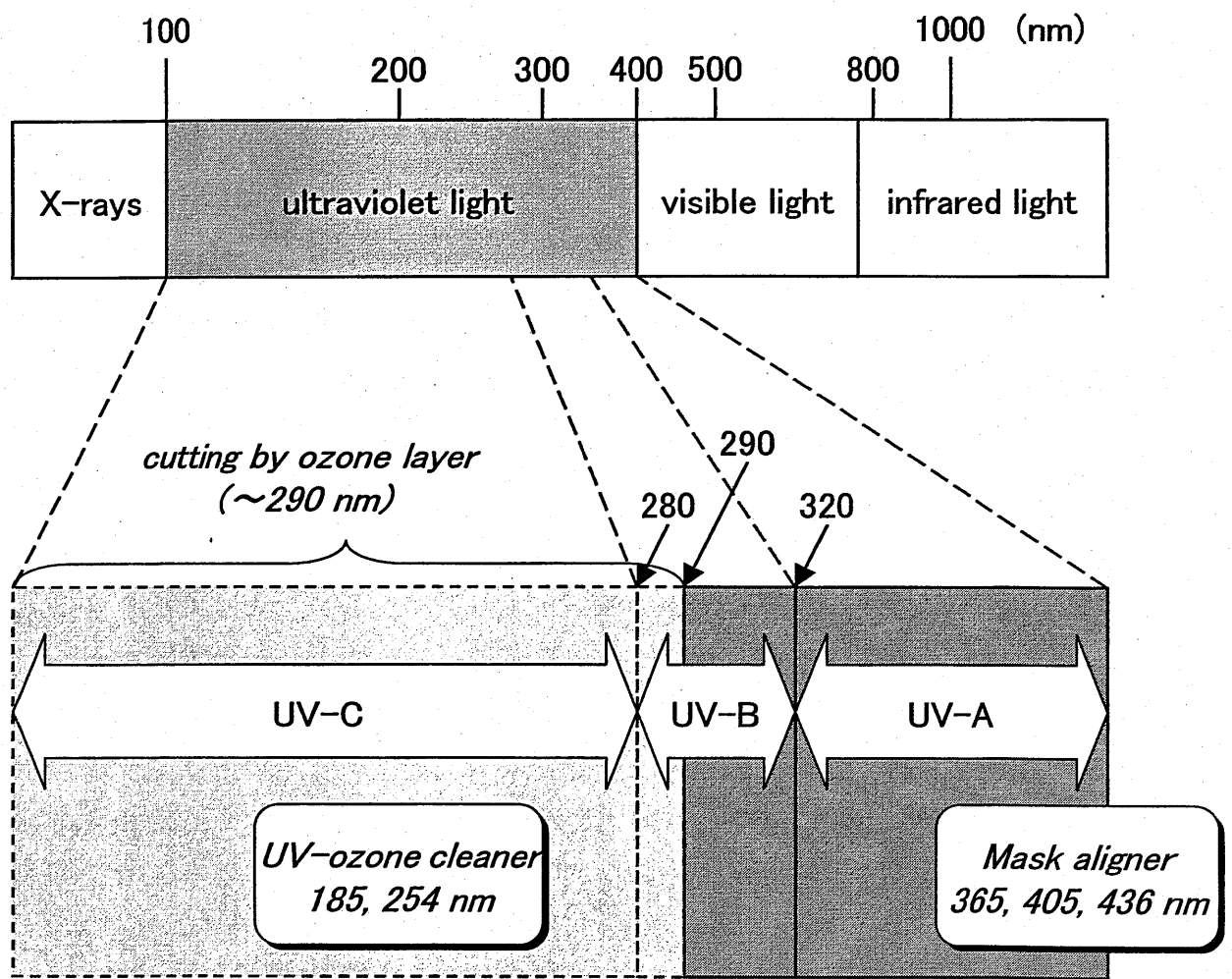


図4-10 UVと波長の関係

気は O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar そして大気で行い, 照射時間は 30, 60, 90, 120 分とした。O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar ガスの封入条件は 0.02 MPa で 3 分とした。

#### 4.6.3 測定結果と考察

##### (1) FT-IR

図 4-11 は, 照射雰囲気と照射時間による前駆体膜の FT-IR を示す。図 4-11 より, いずれの照射雰囲気でも照射時間の増加により, 3000~2800 cm<sup>-1</sup> のメチル-CH<sub>3</sub> やメチレン-CH<sub>2</sub>-に起因するピーク, 1700~1300 cm<sup>-1</sup> のカルボキシレート-COO<sup>-</sup>に起因するピークが減少し, 3400~3200 cm<sup>-1</sup> 付近のアルコールの-OH 伸縮に起因するブロードなピークが現れた。

前駆体の分解に最も効果的な照射雰囲気は大気中であり, 120 分照射によってメチル, メチレンのピークはほぼ消失した。このメチル, メチレンのピーク変化から判断すると, 次に N<sub>2</sub> 雰囲気と Ar 雰囲気が同程度に分解し, 4 つの照射雰囲気で比較的ピーク減少が少なかったのは O<sub>2</sub> 雰囲気であった。大気中で 30 分照射したメチル, メチレンのピーク強度は, N<sub>2</sub> 雰囲気 120 分照射の場合よりも減少しており, 前駆体を分解させるには, 大気中照射が N<sub>2</sub> 雰囲気照射よりも 4 倍以上の効果がある推測される。また, 照射時間の増加により-OH 伸縮以外の各ピークが減少するため, 分解は前駆体膜の表面側から進行すると推測される。

UV 照射による分解と熱分解(図 4-8)とを比較すると, 最も前駆体を分解させた大気中 120 分照射の FT-IR は 225~250°C で熱処理した場合と似ていた。UV 照射を行う事により, 約 75~100°C 低い温度で, 完全ではないが前駆体の分解が可能となった。また, -OH 伸縮のピークに着目すると, 熱処理では 225°C 付近から現れ始めたが, UV 照射では図 4-9(b)に示した大気中 5 分照射から現れ始めた。熱と UV 照射では前駆体の分解メカニズムが異なると示唆される。

##### (2) 膜厚変化

図 4-12 は, 照射雰囲気と照射時間による前駆体膜の膜厚変化を示す。なお, UV 照射前の膜厚値(約 600 nm)によりそれぞれ規格化した。照射時間 30 分程度では前駆体膜が照射前よりも柔らかくなり, 表面段差計の針が若干膜に食い込むために測定は難しかった。従って 30 分照射でのプロットの精度は他のプロットよりも良くない。図 4-12 より, 照射時間の増加と共に膜厚は減少し, 大気中, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub> の順に前駆体膜厚は減少した。最も減少した大気中 120 分間照射では照射前の約 1/3 となった。

この傾向は図 4-11 での FT-IR の結果と一致し, UV 照射によって前駆体である 2 エチルヘキサン酸金属塩が分解していき, 同時にその成分が揮発していった

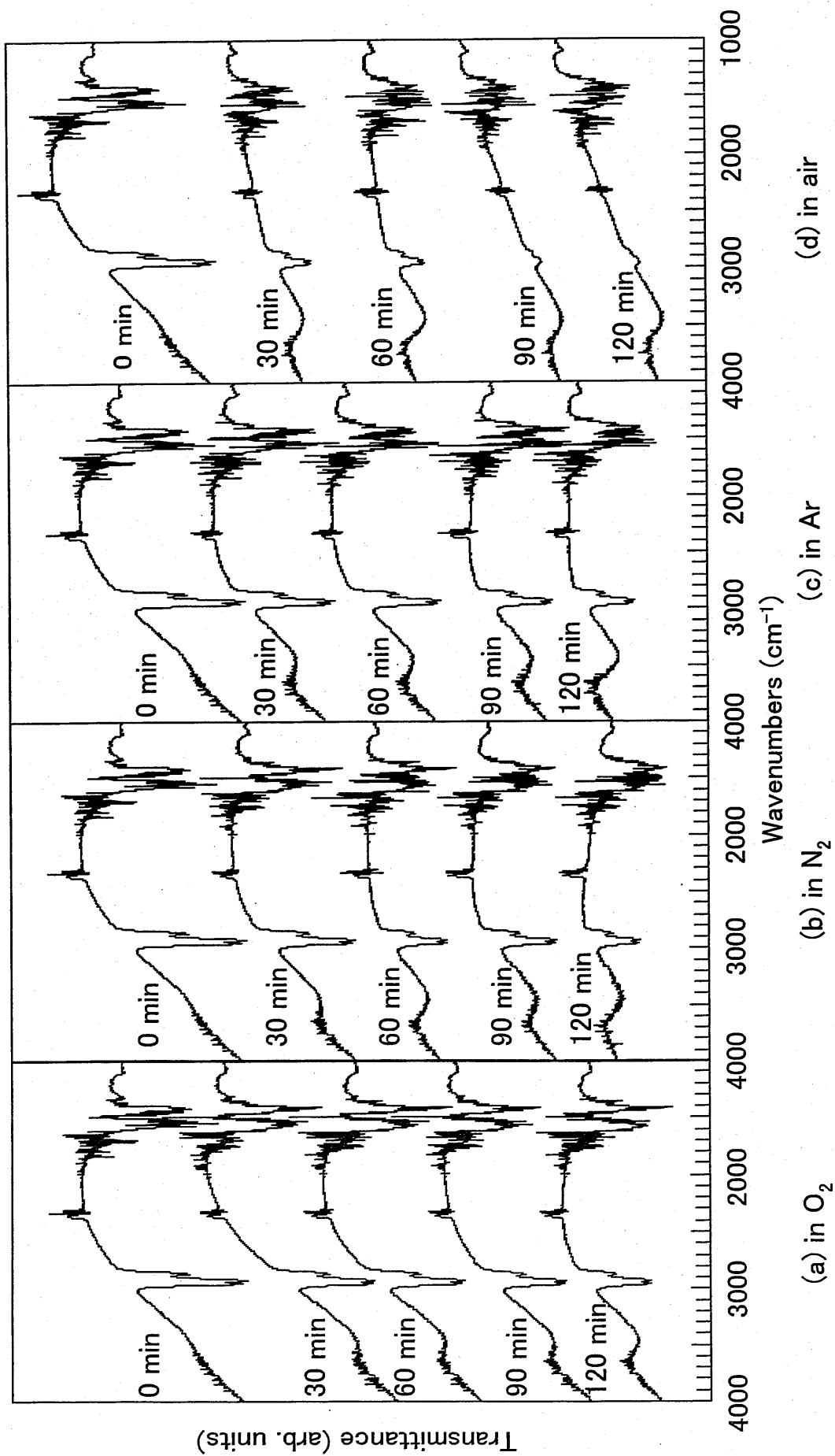


図4-11 UV照射雰囲気による前駆体膜のFT-IRスペクトルの照射時間依存性

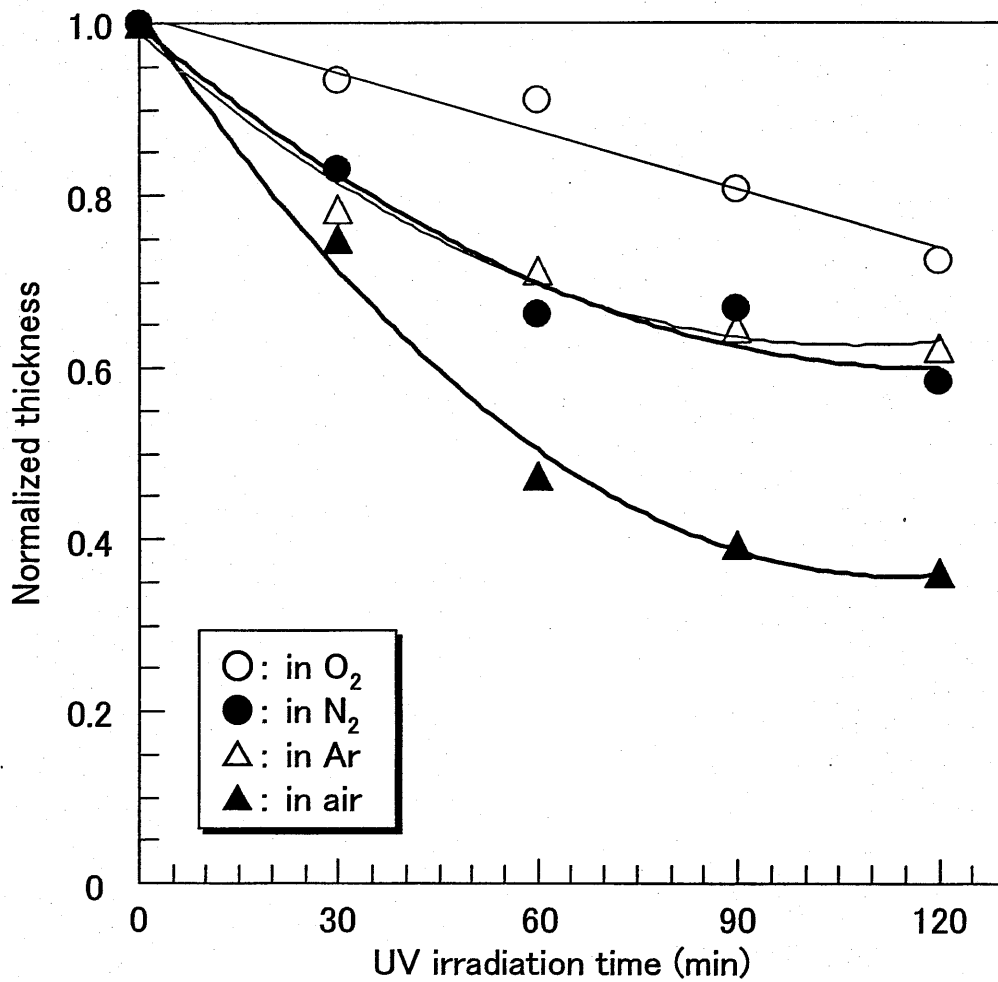


図4-12 UV照射雰囲気による前駆体膜の膜厚変化の照射時間依存性



めと考えられる。しかしながら、照射雰囲気により前駆体の分解・揮発に大きな違いが現れた事は非常に興味深く、各照射雰囲気での原因を次に考察する。

### (3) O<sub>2</sub> 雰囲気の考察

UV オゾンクリーナを本来の用途である洗浄装置として用いる場合、UV 照射雰囲気はO<sub>2</sub>である。本論文で用いたUV オゾンクリーナは、4.2で確認した様に、封入ガス圧0.02 MPa, 封入時間3分により装置内を任意のガス雰囲気にする事ができる。この状態でUV 照射を行うと、O<sub>2</sub>は波長185 nmのUVを吸収してオゾンとOを発生させ、そのオゾンは波長254 nmのUVを吸収して励起酸素原子O(<sup>1</sup>D)とO<sub>2</sub>を発生させる(図4-13)。反応の結果としてO<sub>2</sub>が得られるため、この光化学反応は繰り返されていると考えられる。

O<sub>2</sub> 雰囲気ではオゾンが発生する。そのため、光子エネルギーはO<sub>2</sub>とオゾンに吸収され前駆体膜に殆ど到達しないと考えられる。しかしながら、O<sub>2</sub> 雰囲気での照射時間の増加による分解の特徴は図4-11(a)より、3000~2800 cm<sup>-1</sup>のメチル-CH<sub>3</sub>やメチレン-CH<sub>2</sub>-のピークは徐々に減少し、1700~1300 cm<sup>-1</sup>のカルボキシレート-COO<sup>-</sup>のピークは殆ど変化せず、3400~3200 cm<sup>-1</sup>付近にはアルコールの-OH伸縮のピークが現れるという事である。また、図4-12より膜厚変化は比較的少なかった。以上より、O<sub>2</sub> 雰囲気では光子エネルギーよりもオゾンと励起酸素の効果が支配的であると考えられる。オゾンと励起酸素は非常に不安定な状態であるために前駆体と反応し易く、更に酸化作用が非常に強いために反応部分を酸化させる事が可能となる。即ち、オゾンや励起酸素は前駆体のメチルやメチレンと反応し、CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, -OHを形成する。そして、CO<sub>2</sub>は膜から揮発し、H<sub>2</sub>O, -OHは膜内に残留したと考えられる。

### (4) N<sub>2</sub> 雰囲気の考察

N<sub>2</sub> 雰囲気は、UV オゾンクリーナ内をN<sub>2</sub>ガス圧0.02 MPa, 封入時間3分により創り出した。このO<sub>2</sub>が殆ど存在しないN<sub>2</sub> 雰囲気照射は、オゾンや励起酸素の発生を防ぎ、光子エネルギーを前駆体膜に到達させる事が可能と考える。

図4-11(b)より、N<sub>2</sub> 雰囲気照射はO<sub>2</sub> 雰囲気照射よりも前駆体膜を分解でき、1700~1300 cm<sup>-1</sup>のカルボキシレート-COO<sup>-</sup>のピークも減少した。4.5.2で述べた光子エネルギーと分子結合解離エネルギーの関係から、前駆体膜中のC=O結合以外の切断が可能と考えられた。しかし、大気中照射の様に、メチル、メチレン、カルボキシレートのピークは消失しなかった。また図4-12より、O<sub>2</sub> 雰囲気よりも膜厚減少が多かった。以上より、N<sub>2</sub> 雰囲気では光子エネルギーの効果が支配的であり、2エチルヘキサン酸金属塩の分子結合を切断するが、切断された状態のまま

• Ozone oxidation

UV(185 nm)



• Photo-chemical oxidation

UV(254 nm)

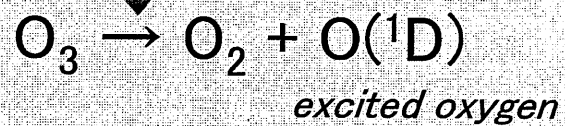


図4-13 UV照射による光化学反応.

まで膜内に存在していると考えられる。この時に揮発成分は無いと考えられ、膜厚が減少した原因は、分子結合の切断により膜が圧縮されたと考えられる。

#### (5) Ar 雰囲気 の 考 察

Ar 雰囲気は、UV オゾンクリーナ内を Ar ガス圧 0.02 MPa, 封入時間 3 分により創り出した。この Ar 雰囲気照射は N<sub>2</sub> 雰囲気照射と同等の効果が期待され、実際に図 4-11(c)の様に N<sub>2</sub> 雰囲気照射の場合とほぼ同様の結果が得られた。

#### (6) 大 気 中 の 考 察

大気中はUV オゾンクリーナ内をガス置換しない状態である。O<sub>2</sub>が約 20%存在するためオゾンや励起酸素の発生を考慮する必要がある。大気中は O<sub>2</sub> 雰囲気よりも O<sub>2</sub> 濃度が低いためにオゾン発生量が比較的少なく、光子エネルギーがオゾンに吸収されずに前駆体膜に到達する割合が高い。

図 4-11(d)より、大気中照射は前駆体の分解に最も効果的であり、120 分照射によりメチル、メチレン、カルボキシレートのパークは殆ど消失した。また図 4-12より、膜厚減少が最も多かった。大気中照射が N<sub>2</sub> 雰囲気照射よりも効果的だった原因は、光子エネルギーにより前駆体の分子結合が切断され、切断された C や H がオゾンや励起酸素と反応し、CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ガスとなって揮発する。一方、-OH 伸縮が現れた原因は、前駆体の-C(=O)-O-M の C-O 結合部分が光子エネルギーにより分解され、膜内に存在する H<sup>+</sup>と M-O が再結合して M-OH を形成したと考える。以上より、大気中照射での前駆体の分解・揮発は、光子エネルギー、オゾン、励起酸素による相乗効果と考えられる。

## 4.7 擬似大気中 UV 照射の検討

4.6 において前駆体膜への UV 照射時の照射雰囲気を検討した結果、前駆体の分解・揮発が最も可能な照射雰囲気は大気中であった。この原因を更に追究するため、N<sub>2</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスの混合比を変化させた擬似大気を創り出し、その状態で前駆体膜へ UV 照射を行う事を試みた。

### 4.7.1 作製条件

前駆体膜の成膜条件は、スピコートで 3000 回転で 20 秒、乾燥を 150°C で 5 分とした。UV 照射装置は同様に UV オゾンクリーナを用いた。表 4-9 に示す様に、擬似大気は各ガス封入時間を制御して創り出し、照射時間は 60 分とした。

表 4-9 擬似大気の手順と条件

手順	ガス圧	封入・照射時間	ガス比
①:N <sub>2</sub> ガス封入	0.02 MPa	3分	—
②:O <sub>2</sub> ガス封入	0.02 MPa	0.3分(18秒)	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> = 9:1
		0.6分(36秒)	= 8:2
		0.9分(54秒)	= 7:3
		1.2分(72秒)	= 6:4
		1.5分(90秒)	= 5:5
		1.8分(108秒)	= 4:6
		2.4分(144秒)	= 2:8
		3.0分(180秒)	= 0:10
③:UV 照射	—	60分	—

### 4.7.2 測定結果と考察

#### (1) FT-IR

図 4-14 は、擬似大気中 60 分照射による前駆体膜の FT-IR を示す。なお、変化が僅かであったため、測定装置のソフトを用いてベース補正した。図 4-14 より、3000~2800 cm<sup>-1</sup> のメチル-CH<sub>3</sub> やメチレン-CH<sub>2</sub>-, 1800~1350 cm<sup>-1</sup> のカルボキシレート-COO<sup>-</sup> のピークには、O<sub>2</sub> 比による違いは殆どなかった。ここで、1800~1650 cm<sup>-1</sup> の波数領域に着目すると、カルボン酸-COOH の C=O 伸縮に起因すると思われる弱い吸収が、擬似大気中照射で確認された。また、擬似大気中照射(O<sub>2</sub>

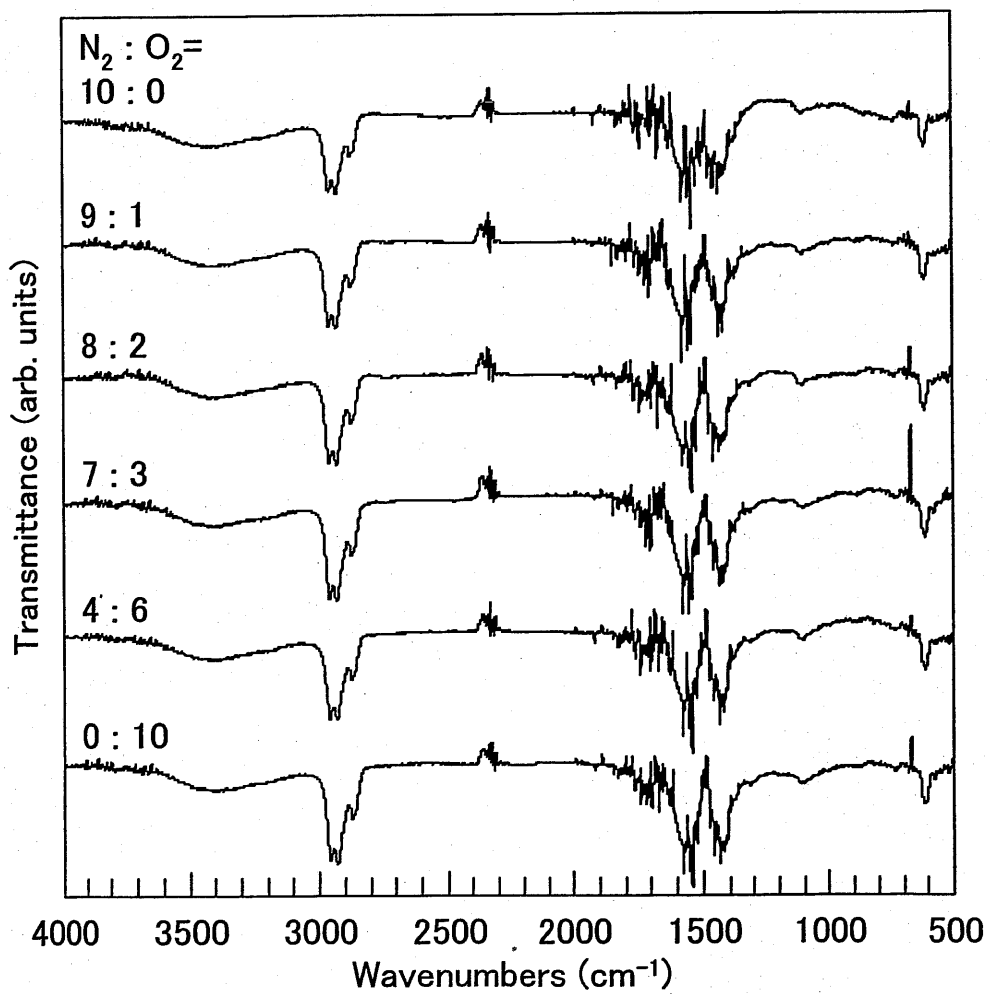


図4-14 擬似大気中においてUV60分照射した  
前駆体膜のFT-IRスペクトル

比 20%)と大気中照射(図 4-11(d))を比較すると、各吸収ピークは大気中照射の方が大幅に減少している事が明らかとなった。

## (2) 膜厚変化

図 4-15 は、擬似大気中 60 分照射による前駆体膜の膜厚変化を示す。なお、UV 照射前の膜厚値(約 600 nm)により規格化した。図 4-15 より、O<sub>2</sub> 比 0%(N<sub>2</sub> 雰囲気)での膜厚は照射前の約 66~69%であった。O<sub>2</sub> 比を増加させると膜厚の減少は徐々に少なくなり、O<sub>2</sub> 比 100%(O<sub>2</sub> 雰囲気)での膜厚は照射前の約 87%となった。また、擬似大気中照射(O<sub>2</sub> 比 20%)と大気中照射を比較すると、擬似大気中照射では約 75~79%であったのに対して、大気中照射では約 51~54%と大きな差がある事が明らかとなった。

FT-IR 測定と膜厚測定の結果から、擬似大気中照射と大気中照射では前駆体の分解・揮発に大きな違いがあり、O<sub>2</sub> 比とは別の原因があると思われる。

## (3) 擬似大気中の考察

O<sub>2</sub> 比 0%の N<sub>2</sub> 雰囲気から O<sub>2</sub> 比を増加させた擬似大気中では、カルボン酸-COOH の C=O 伸縮に起因する弱い吸収を確認し、膜厚の減少が徐々に少なくなった。「グループ振動数表」<sup>7)</sup>より、C=O 伸縮のピークはカルボキシレートでは現れないため、カルボン酸の形成が挙げられる。同時に、前駆体の主鎖部分から金属元素 M が解離され、M はオゾンや励起酸素の O とメチルやメチレンの H と反応して M-OH を形成したと考えられる。また、膜厚の減少が徐々に少なくなった原因は、O<sub>2</sub> 比が増加していくとオゾンの発生も増加していき、オゾンが UV の光子エネルギーを前駆体膜表面に到達させるのを妨げ、前駆体の分子結合の切断が困難になっていくためと考えられる。

## (4) 擬似大気中と大気中の比較

擬似大気中照射(O<sub>2</sub> 比 20%)と大気中照射を比較した場合、大気中照射の方が、FT-IR の各吸収ピークの減少が大きく、膜厚減少も多かった。これらの原因をオゾン発生の視点から考えると、各雰囲気での水分量が影響したと思われる。工業的に利用されているオゾナイザについて書いた書籍<sup>10)</sup>に、「放電形オゾナイザは平行対向電極のギャップに酸素を含む気体を通じ、交流高電圧を印加することにより、放電エネルギーでオゾンが発生するものである。空気では 2~4%、純酸素ガスを原料にすると、約 2 倍の 4~8%濃度のオゾンが得られる。水分の存在はオゾンの発生効率を下げるので、原料気体は放電管に導く前に乾燥する。原料に空気を用いた場合、オゾンの生成と同時に窒素酸化物が生じるので、これをア

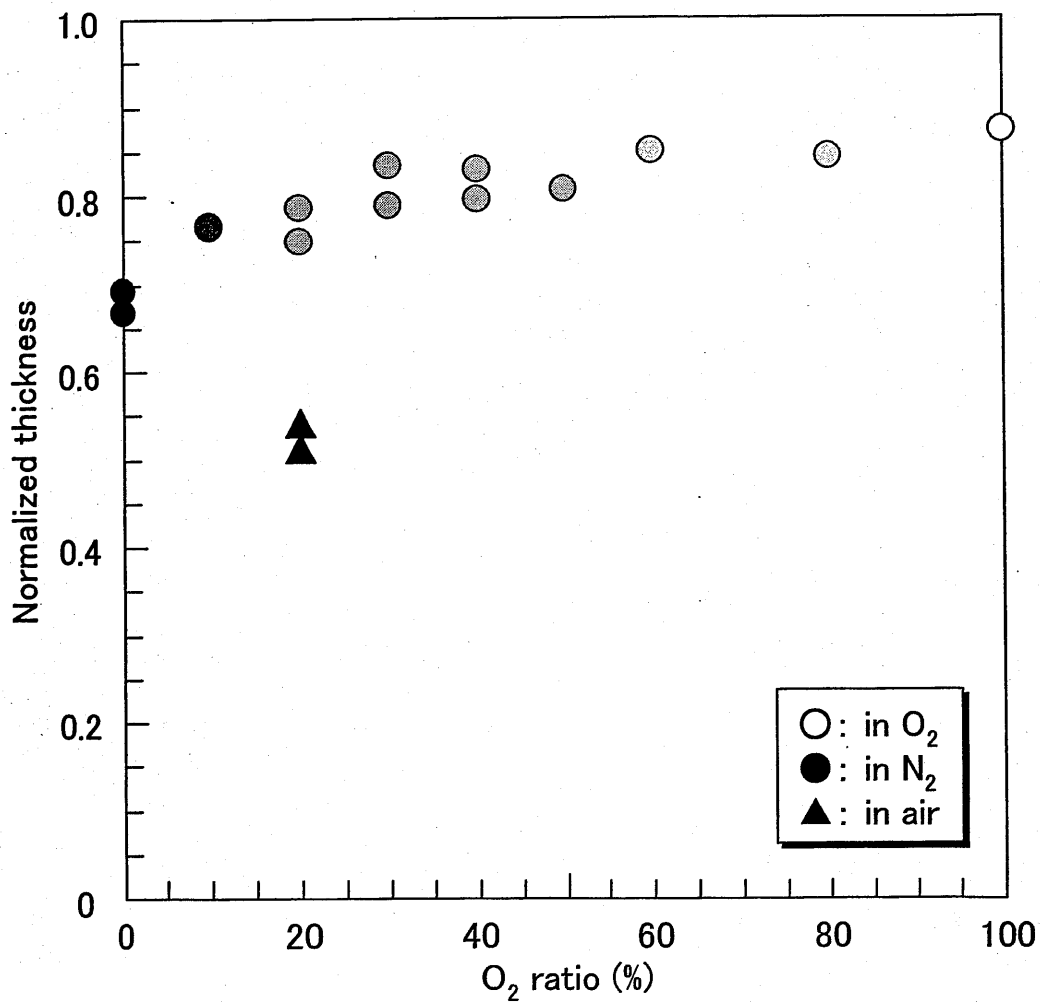


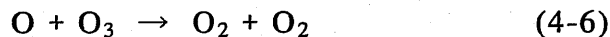
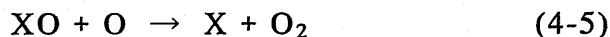
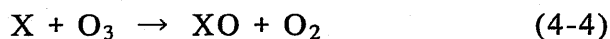
図4-15 擬似大気中においてUV60分照射した前駆体膜の膜厚変化

ルカリ洗浄によって取り除く必要がある。」という記述がある。本論文での大気は、温度 20℃、相対湿度 50%と一定である。一方、UV オゾンクリーナに接続している住友精化(株)の高純度圧縮ガス ZERO-A の水分量は、N<sub>2</sub> ガスが<5 ppm(0.0005%未満)、O<sub>2</sub> ガスが<10 ppm(0.001%未満)と極微量であり、大気の方が水分量は圧倒的に多い。従って、大気中照射では、擬似大気中照射よりもオゾンや励起酸素の発生が抑制され、光子エネルギーが前駆体膜に到達しやすくなる。そして、擬似大気中照射よりも光子エネルギーによる分解が進み、C, H, O はオゾンや励起酸素と反応して揮発し、膜厚減少が最も多かったと考えられる。

#### (5) 他の要因について

UV 照射雰囲気による前駆体の分解・揮発のメカニズムについて、光子エネルギーと O<sub>2</sub> 系ラジカルであるオゾン、励起酸素から考察した。しかしながら、N<sub>2</sub> 系ラジカルの存在や UV 硬化作用の様な他の影響も考えられる。

光子エネルギー、オゾン、励起酸素を主体として論じてきたが、オゾンにおける触媒反応サイクル<sup>11)</sup>が懸念される。これは H, N, Cl, Br などのラジカル分子により起こるオゾン消滅の連鎖反応である。この反応サイクルにおいて、ラジカル分子自体は正味として変化せず触媒として作用する。そして、最終的な化学変化としてオゾンの消滅だけが起きる。この典型的な反応サイクルを式(4-4)と(4-5)に、正味の反応を式(4-6)に示す。



式(4-4)では X が酸化されて XO となり、式(4-5)で X が再生されるが X や XO の濃度変化はない。この X は H, O, NO, Cl などであり、他にも ClO, BrO, NO, NO<sub>2</sub> などのラジカル分子同士の反応を含んだ触媒反応サイクルも存在する。この触媒反応サイクルによるオゾン損失率は、酸素族だけ生じる光化学反応の場合の約 4 倍となる事が知られている<sup>11)</sup>。

本論文で用いた UV 照射装置である UV オゾンクリーナは、封入ガス圧を 0.02 MPa、封入時間を 3 分間としたが、完全にガス置換されているとは考え難い。つまり、上述した X の存在が考えられ、UV 照射時間の増加によってオゾン濃度が変化していると推測される。この濃度変化が前駆体の分解・揮発に影響を及ぼしているかも知れない。



#### 4.8 本章の結論

本章では、CSD法で得られた乾燥前駆体膜に様々な条件でUV照射を行い、UV照射による前駆体の分解・揮発メカニズムをFT-IRと膜厚測定から検討した。なお、出発原料の前駆体には2エチルヘキサン酸金属塩、基板にはSi/SiO<sub>2</sub>、UV照射装置には低圧水銀ランプ( $\lambda = 185, 254 \text{ nm}$ )内蔵のUVオゾンクリーナを主に用いた。

UV照射雰囲気による照射時間依存性では、大気中120分照射が最も前駆体の分解・揮発に効果的であった。O<sub>2</sub>はUV( $\lambda = 185 \text{ nm}$ )を吸収してオゾンを生じ、オゾンはUV( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )を吸収して励起酸素を発生させる。この光化学反応が大きく影響したと考えられる。つまり、前駆体構造は、UVの光子エネルギーによりC, H, O, C=O, -OM(M:金属元素)に分解される。分解されたC, H, Oはオゾンや励起酸素と結合してCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oガスとなって膜から揮発し、H, -OMはM-OHとなって膜内に残留する。この相乗効果により大気中照射が最も効果的であったと考えられる。なお、N<sub>2</sub>とAr雰囲気では光子エネルギーによる前駆体分解が、O<sub>2</sub>雰囲気ではオゾンと励起酸素による膜表面の酸化が主な原因と考えられる。

擬似大気中におけるUV照射も検討した。擬似大気中照射では、O<sub>2</sub>比の増加によって徐々に膜厚減少が少なくなった。これはオゾンが増える事で光子エネルギーが前駆体膜に到達しにくくなったと考えられる。また、擬似大気中照射(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=8:2)と大気中照射を比較すると、大気中の方が前駆体の分解・揮発に効果的であった。オゾン発生はその場の水分量に影響されるため、相対湿度50%の大気中では比較的オゾン発生が少ないため、前駆体の分解・揮発に効果的であったと考えられる。

## 参考文献 等

- 1) 杉森彰: “化学新シリーズ 光化学” 裳華房 (1998) p.4.
- 2) 井上晴夫, 高木克彦, 佐々木政子, 朴鐘震: “光化学 I” 丸善 (1999).
- 3) 林卓, 戸川大地: 第 18 回強誘電体応用会議予稿集 (2001) 115.
- 4) 岡村総一郎, 塩寄忠: 電子情報通信学会技術研究報告〔電子デバイス〕 98 (1999) 1.
- 5) T. Tsuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta: Jpn. J. of Appl. Phys., 39 (2000) L866.
- 6) 日本レーザ電子(株)UV オゾンクリーナの取扱説明書.
- 7) 日本化学会 編: “実験化学ガイドブック” p.292~323.
- 8) 有機合成化学協会 編: “溶剤ポケットブック” (1997) p.601.
- 9) ウシオ電機(株)エキシマ VUV/O<sub>3</sub> 洗浄装置のパンフレット.
- 10) 日本化学会 編: “実験化学講座 16 無機化合物” 丸善 p.86.
- 11) 横山長之, 市川惇信 共編: “環境用語辞典” オーム社 (1997) p.162.

## 第 5 章 UV-CSD 法による LSMO 薄膜の作製と評価

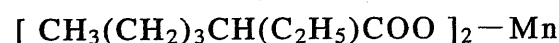
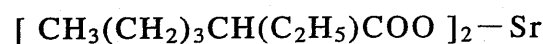
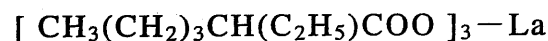
### 5.1 序

第 3 章では、一般的な化学溶液堆積(以下 CSD)法により(La<sub>0.67</sub>, Sr<sub>0.33</sub>)MnO<sub>3</sub>(以下 LSMO)薄膜を作製し、主に室温・弱磁場における磁気抵抗(以下 MR)効果の本焼成温度依存性と基板依存性について述べた。また、第 4 章では、前駆体膜への UV 照射効果について検討し、低圧水銀ランプによる大気中 120 分照射が前駆体の分解・揮発に最も効果的である事が分かった。

本章では、前章までの結果に基づいて、出発原料の前駆体には 2 エチルヘキサノ酸金属塩、基板には Si/SiO<sub>2</sub> を用いて UV-CSD 法により LSMO 薄膜を作製した。UV-CSD 法とは、一般的な CSD 法に UV 照射を併用した成膜法であり、UV 照射は乾燥と仮焼成の間に行い、熱と光の両方を用いる事が特徴である。なお、同類の成膜法として、塗布光分解法<sup>1)</sup>、光アシスト法<sup>2)</sup>が存在する。この UV-CSD 法により LSMO 薄膜を作製し、微細構造や電気・磁気特性における UV 照射の影響について論じる。また、同じ前駆体溶液と基板を用いて一般的な CSD 法により LSMO 薄膜を作製し比較する。

### 5.2 LSMO 薄膜の作製方法

出発原料には、日本フェロ・テクノロジー(株)製の有機金属塩溶液「La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>Mn<sub>1.00</sub>O<sub>3</sub> スピンコート剤」を用いた。前駆体は次に示す様な 2 エチルヘキサノ酸金属塩であり、溶液濃度は 0.2 mol/l, 溶媒はキシレン C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> である。なお、この溶液は既に前記の様なモル比で混合されている。



成膜手順を図 5-1 に示す。基板は第 3 章の実験結果から Si/SiO<sub>2</sub> 基板を用いた。成膜条件は、スピンコートを 3000 回転で 20 秒、乾燥を 150°C で 5 分、UV 照射を大気中で 30~120 分、仮焼成を 300°C で 5 分とした。ここまでのプロセスを

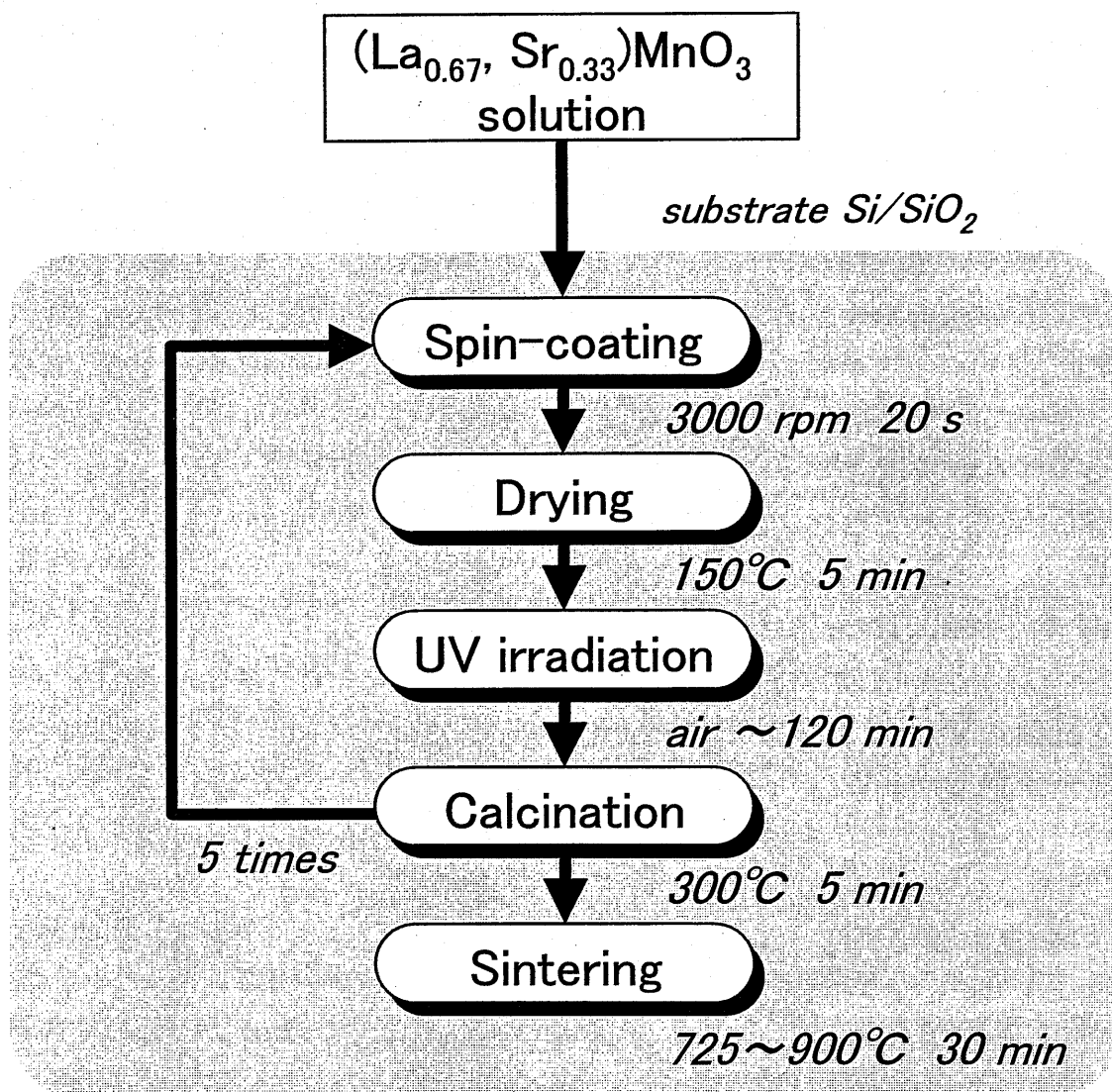


図5-1 UV-CSD法によるLSMO薄膜の作製の実験流れ図

5回繰り返し、最後に本焼成を725～900℃で行い保持時間は30分とした。乾燥、仮焼成、本焼成の熱処理はすべて大気中で行った。成膜装置は第3章と同じである。UV照射装置は第4章で検討した日本レーザ電子(株)のL-B膜累積基板用UVオゾンクリーナNL-UV253を用いた。この装置のUV光源は4.5Wの低圧水銀ランプ3本で、その波長は185, 254 nmである。

### 5.3 LSMO 薄膜の評価方法

評価方法と装置は第3章と同じである。

膜厚測定は段差計で行い、装置は(株)ケーエルエー・テンコールの触針式段差計 Alpha-Step500 を用いた。結晶構造解析はX線回折(以下 XRD)で行い、装置は(株)マックスサイエンスの薄膜X線回折装置 M18XHFVA を用いた。表面モフォロジィは原子間力顕微鏡(以下 AFM)で観察し、装置はセイコーインスツルメツ(株)の走査型プローブ顕微鏡(ステーション部 SPI-3800N, ユニット部 SPA400)を用いた。なお、表面モフォロジィは電界放射型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)でも観察し、装置は日本電子(株)の JEOL JSM-6301F を用いた。

抵抗率  $\rho$  と弱磁場 MR 効果は直流四探針法で行い、装置は(有)ハマの磁気抵抗効果測定装置 MR500MHT を用いた。測定は室温で行い、最大印加磁場は  $\pm 500$  Oe である。

## 5.4 大気中 UV 照射での照射時間依存性

前駆体の分解・揮発に最も効果的な大気中での UV-CSD 法により LSMO 薄膜を作製した。そして、LSMO 薄膜の微細構造と電気・磁気特性における UV 照射時間依存性について検討する。

### 5.4.1 微細構造

#### (1) 結晶構造

図 5-2(a)は、CSD 法により作製した LSMO 薄膜における XRD パターンの本焼成温度依存性を示す。図 5-2(a)より、2 エチルヘキサン酸金属塩を前駆体とした場合、725°C 焼成ではペロブスカイトの回折ピークは現れずアモルファス状態であった。ペロブスカイト単相のピークは 750°C 焼成で確認され、800°C 焼成により完全な単相となった。第 3 章と同じく、典型的なランダム配向の多結晶体に結晶化した。そして、900°C 焼成では強度は弱いだがペロブスカイト以外のピークが現れ始めた。これらのピークは、LSMO 薄膜と Si/SiO<sub>2</sub> 基板が反応して生成された (La, Sr, Mn)-Si-O である。

図 5-2(b)は、UV-CSD 法により作製し、725°C 焼成した LSMO 薄膜における XRD パターンの UV 照射時間依存性を示す。一般的な CSD 法の場合、725°C の本焼成温度では結晶化しなかった。しかしながら、図 5-2(b)より、UV 照射時間を 30, 60, 120 分と増加させた結果、120 分照射によって 725°C の本焼成温度でペロブスカイト単相のピークが確認された。

#### (2) 表面モフォロジィ

図 5-3(a)は、CSD 法により作製した LSMO 薄膜における AFM 像の本焼成温度依存性を示す。なお、1 μm 角の topo 像と、それから得られた断面像を併せて示す。図 5-3(a)より、725°C 焼成では結晶粒の様な模様が確認できたが完全に分離した粒ではなかった。750°C 焼成では部分的に粒が形成されたが、未成長の領域も共存した。また、一部に初期成長粒と考えられる白く見える大きな結晶粒が現れた。粒が完全に分離し明確な粒構造となったのは 800°C 焼成であった。900°C 焼成では更に粒成長し、断面像より表面粗さの悪化が確認できる。この様に一般的な CSD 法で作製した LSMO 薄膜の表面モフォロジィは、本焼成温度が 725°C ~ 800°C の間で劇的に変化した。この結果は図 5-2 での XRD の結果と良く対応している。

図 5-3(b), (c)は、UV-CSD 法により作製し、725°C と 800°C 焼成した LSMO 薄

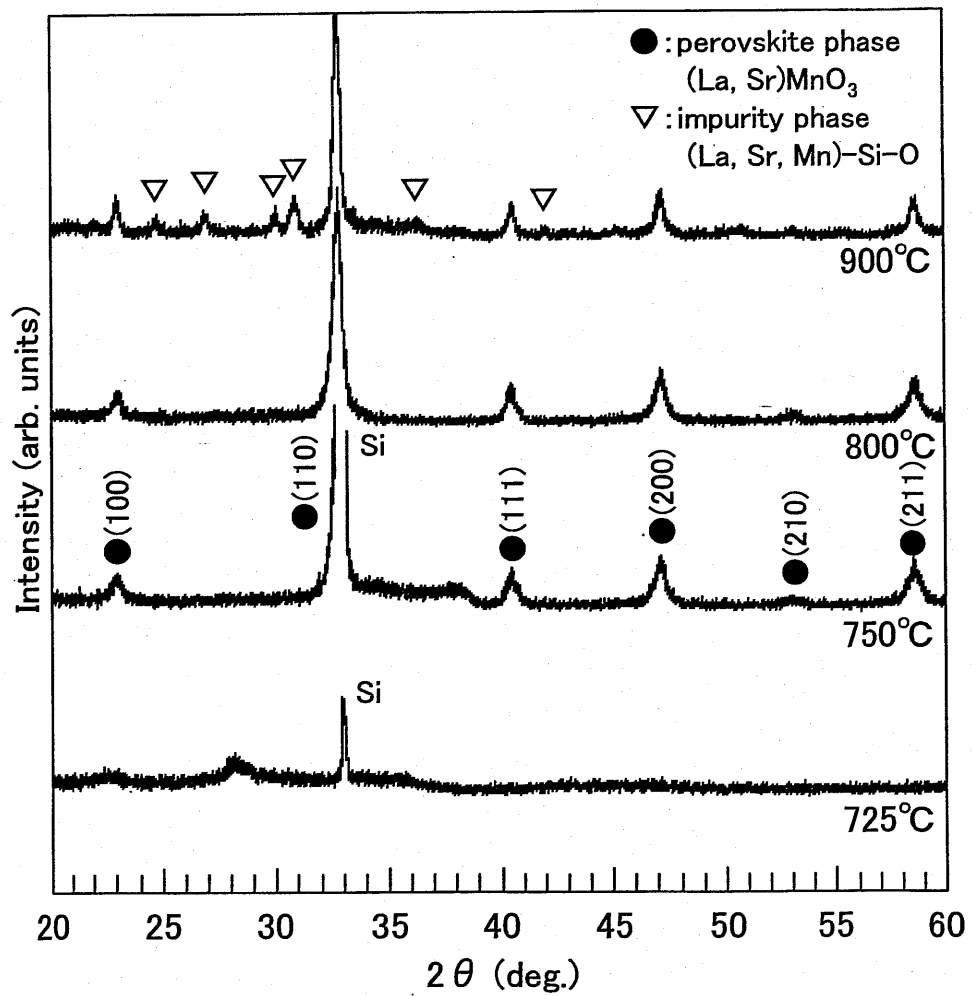


図5-2(a) CSD法により作製したLSMO薄膜におけるXRDパターンの本焼成温度依存性

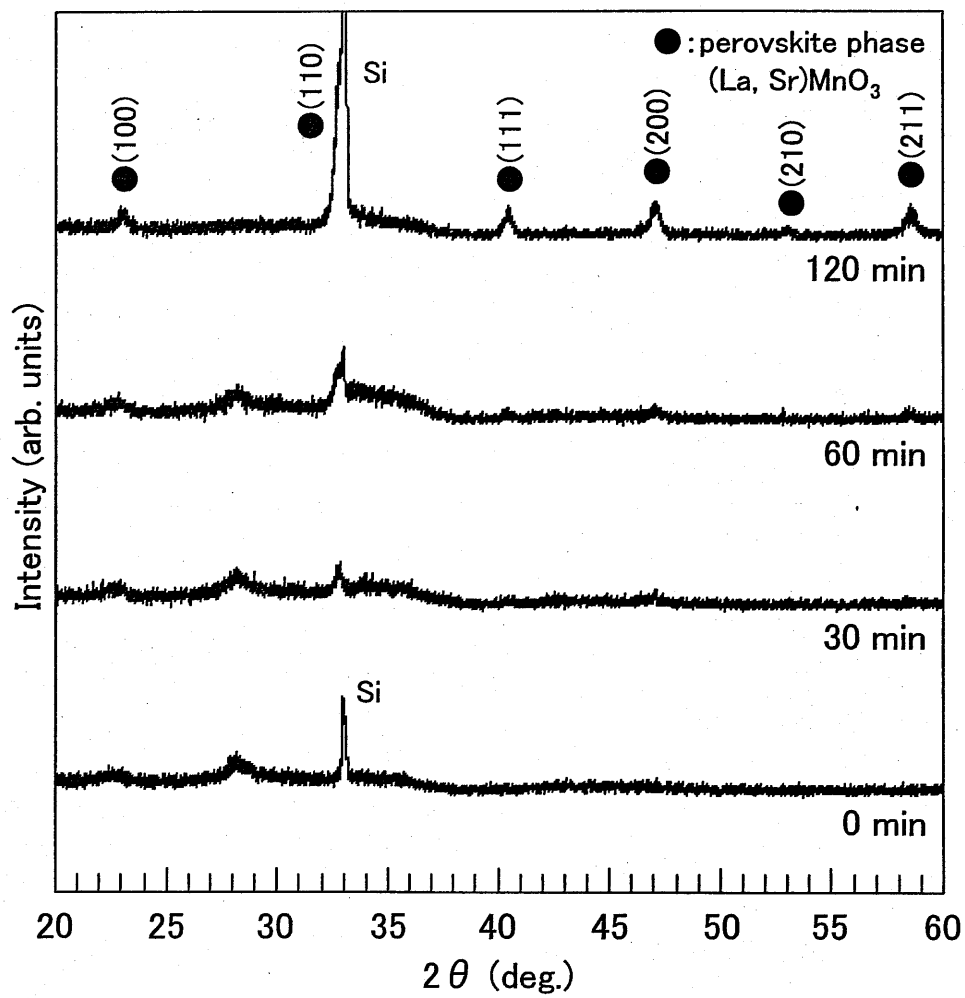


図5-2(b) 大気中UV-CSD法により725°C焼成したLSMO薄膜におけるXRDパターンのUV照射時間依存性



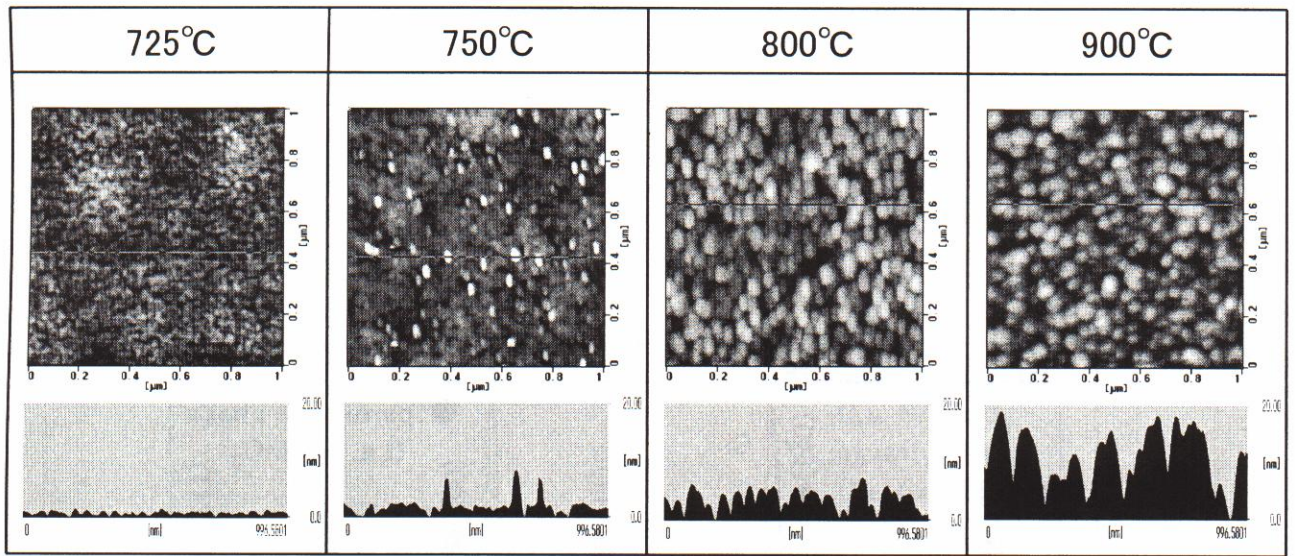


図5-3(a) CSD法により作製したLSMO薄膜における表面AFM像とその断面像の本焼成温度依存性

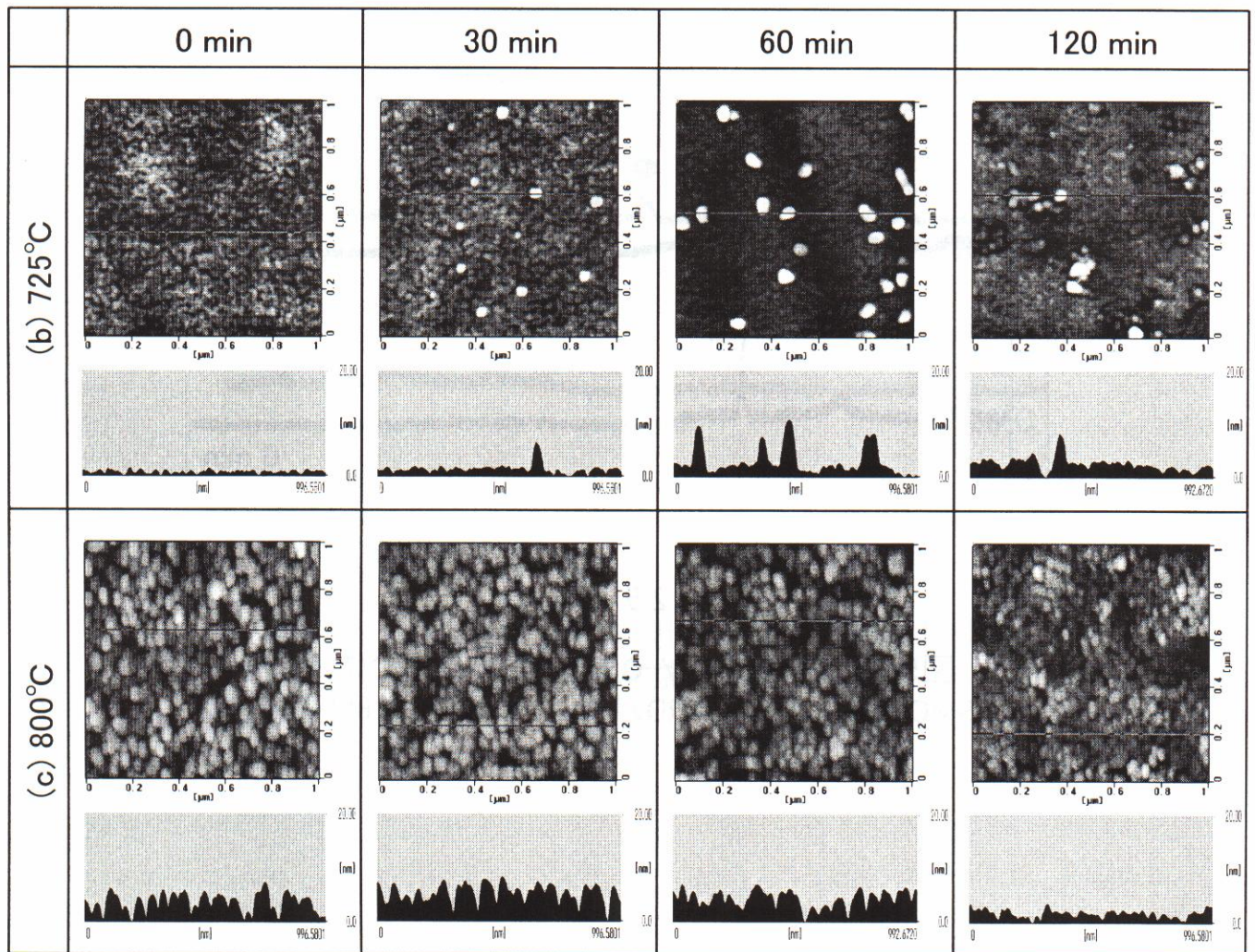


図5-3(b), (c) 大気中UV-CSD法により作製したLSMO薄膜における表面AFM像とその断面像のUV照射時間依存性



膜における AFM 像 (topo 像と断面像) の UV 照射時間依存性をそれぞれ示す。図 5-3(b)より、725°C 焼成では一般的な CSD 法で作製した LSMO 薄膜では現れなかった初期成長粒が UV30, 60, 120 分照射した LSMO 薄膜で現れた。初期成長粒は UV60 分照射まではランダムに発生しその数は増加した。そして、図 5-2 の XRD パターンにおいてペロブスカイト単相のピークが確認された UV120 分照射した LSMO 薄膜では、初期成長粒を中心としてその周囲に結晶粒を確認できた。これより、初期成長粒の周りから粒成長が進行していくと考えられる。

一方、図 5-3(c)より、800°C 焼成では UV120 分照射した LSMO 薄膜において表面モフォロジーに顕著な変化が現れた。800°C 焼成の場合、一般的な CSD 法で作製した LSMO 薄膜は全領域において均一な結晶粒と幾つかの空孔を確認できたが、120 分照射した LSMO 薄膜では各粒の粒界が繋がった密な粒構造と共に空孔も確認された。この密な粒構造により表面粗さが緩和され、平滑な膜表面となった様子が断面図からも確認できた。図 5-3(d)は、UV-CSD 法により作製し、900°C 焼成した LSMO 薄膜における FE-SEM 像の UV 照射時間依存性を示す。図 5-3(d)より、800°C 焼成と同様に 120 分照射によって平滑な膜表面となり、また、照射時間の増加によって大きな空孔が多く現れた。なお、最近の類似した研究例として、CSD 法での強誘電体  $(\text{Bi, La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜の作製<sup>5)</sup>や CVD 法での Ru 電極薄膜の作製<sup>6)</sup>にエキシマ UV ( $\lambda = 172 \text{ nm}$ ) を用いた場合にも、平滑な膜表面となる事が他の研究グループにより報告されている。

## 5.4.2 電気・磁気特性

### (1) 抵抗率

図 5-4 は、UV-CSD 法により作製し、800°C 焼成した LSMO 薄膜における抵抗率の UV 照射時間依存性を示す。なお、CSD 法の場合での本焼成温度依存性も併せて示す。図 5-4 より、CSD 法により作製した場合の抵抗率は、750°C 焼成から測定が可能であった。本焼成温度の上昇とともに抵抗率は減少し、900°C 焼成 LSMO 薄膜では約 390  $\text{m}\Omega\text{cm}$  であった。本章での LSMO 薄膜と第 3 章での LSMO 薄膜では出発原料溶液の前駆体が異なる。本焼成温度が高い方が低抵抗になる傾向は同じであったが、本章での LSMO 薄膜の方がかなり高抵抗となった。図 3-13 と図 5-3(a) の AFM 像を比較すると、本章での LSMO 薄膜の方が空孔の存在が多いために高抵抗となったと推測される。

UV-CSD 法による抵抗率の UV 照射時間依存性については、図 5-2 と図 5-3 からペロブスカイト単相かつ均一な粒・粒界構造が得られた 800°C 焼成した LSMO 薄膜により検討した。図 5-4 より、抵抗率は 30 分照射では増加したが、更に照射時間を長くした場合は減少した。そして、120 分照射では約 740  $\text{m}\Omega\text{cm}$  と

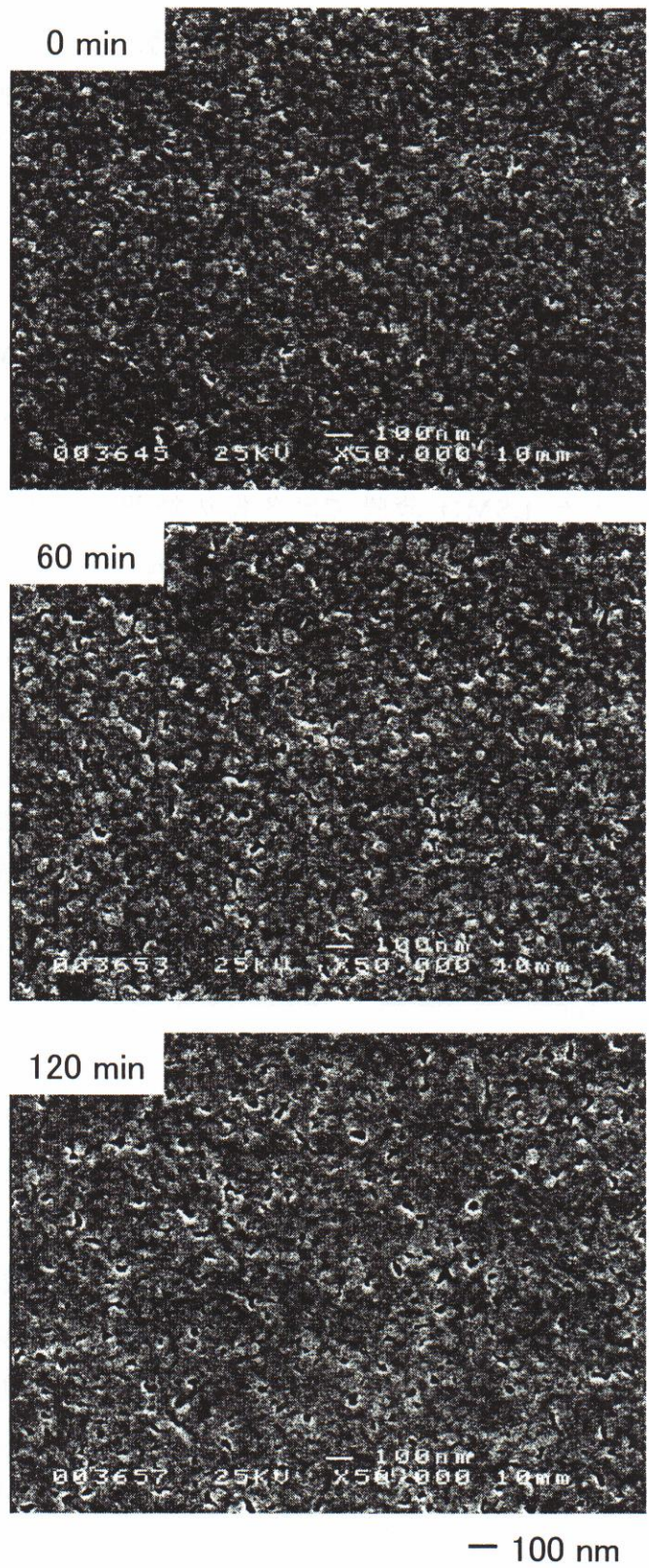


図5-3(d) 大気中UV-CSD法により900°C焼成したLSMO薄膜におけるFE-SEM像のUV照射時間依存性

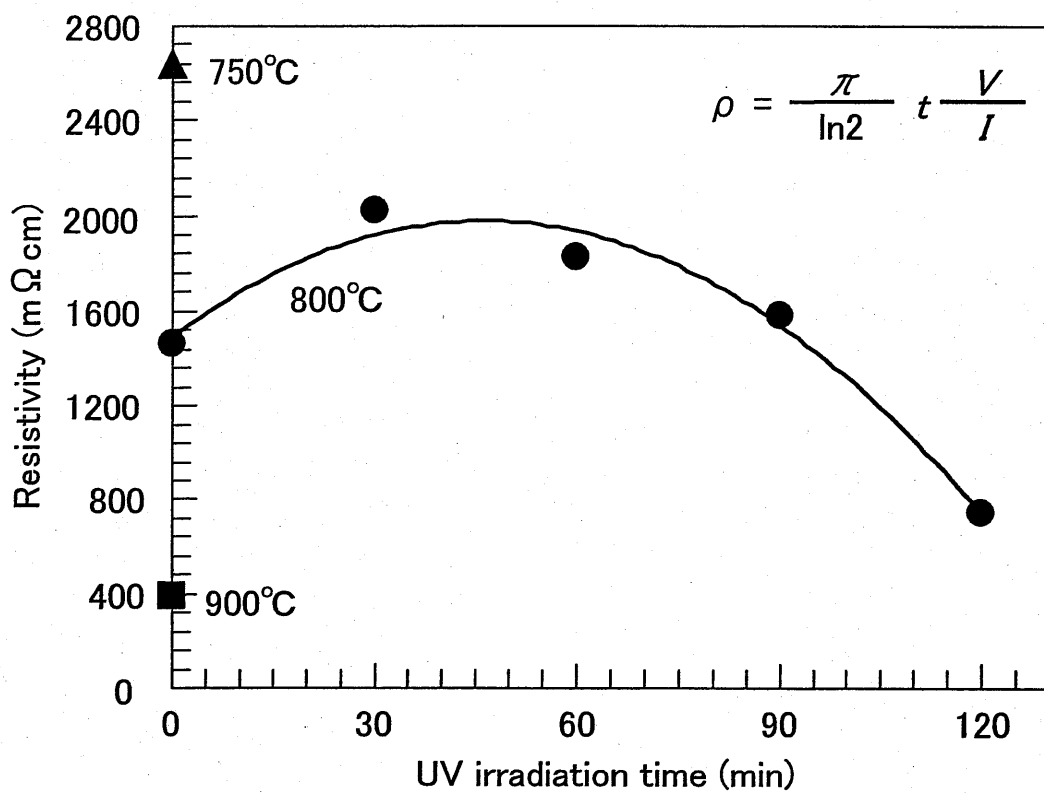


図5-4 大気中UV-CSD法により作製したLSMO薄膜における抵抗率 $\rho$ (室温)のUV照射時間依存性

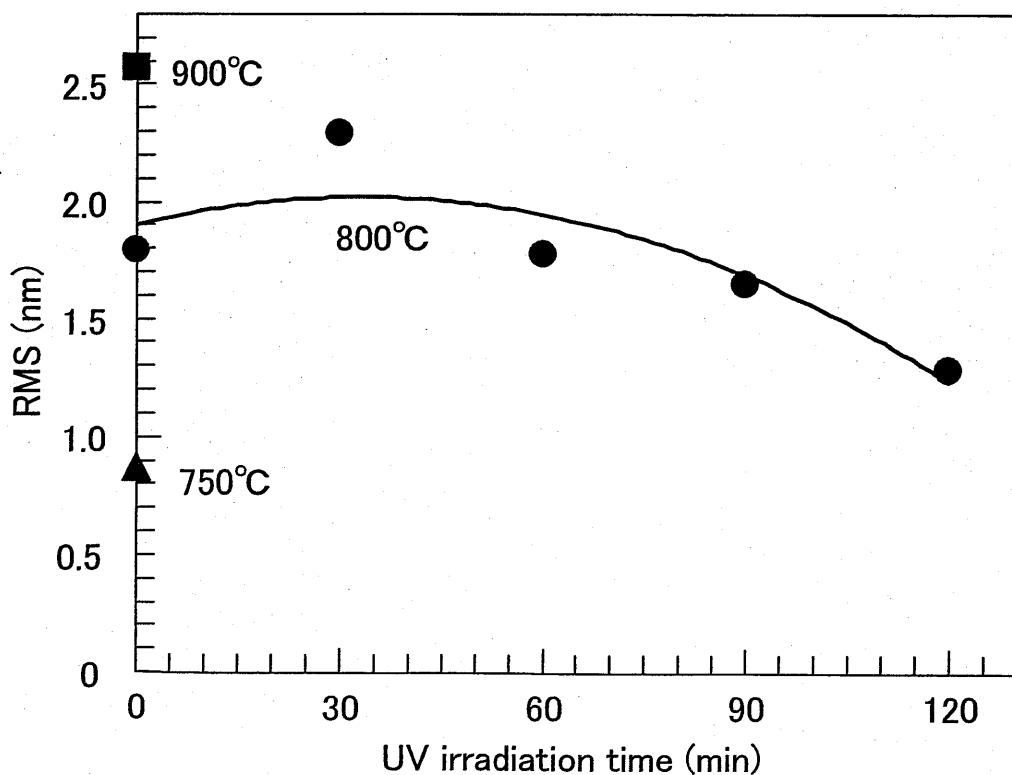


図5-5 大気中UV-CSD法により作製したLSMO薄膜における自乗平均面粗さRMS値のUV照射時間依存性

なり、一般的な CSD 法で 800°C 焼成した LSMO 薄膜よりも低抵抗となった。

ここで、UV-CSD 法により作製し、800°C 焼成した LSMO 薄膜表面の自乗平均面粗さ RMS (root mean square) を図 5-5 に示す。なお、CSD 法の場合での本焼成温度依存性も併せて示す。図 5-3(c) の AFM 像の測定範囲は 1  $\mu\text{m}$  角であるが、この RMS はより広い 5  $\mu\text{m}$  角の AFM 像から得た。図 5-5 より、RMS は 30 分照射では大きくなったが、更に照射時間を長くした場合は小さくなった。つまり、抵抗率と RMS の照射時間による変化は非常に良く似ている事が明らかとなった。図 5-3(c) の AFM 像より、均一な結晶粒で構成された膜表面は 30 分照射によって粒間の隙間が広くなり、膜表面が不連続構造となった。そして、照射時間を長くした場合には各粒の成長によって粒界が密接に繋がり、膜表面が連続構造となった。本論文での抵抗率測定は、薄膜表面に探針を接触させて行っているため、膜の表面側の連続・不連続性が抵抗率に影響したと思われる。

## (2) 磁気抵抗

図 5-6 は、UV-CSD 法により作製し、800°C 焼成した LSMO 薄膜における室温・弱磁場 (500 Oe) MR 効果の UV 照射時間依存性を示す。なお、CSD 法の場合での本焼成温度依存性も併せて示す。図 5-6 より、CSD 法により作製した場合の弱磁場 MR 効果は、750°C 焼成から測定が可能であった。本焼成温度の上昇とともに MR 比は増加し、900°C 焼成した LSMO 薄膜では約 0.94% であった。第 3 章での異なる前駆体溶液から作製した LSMO 薄膜と比較すると、本焼成温度が高い場合に MR 比が大きくなった傾向は同じであった。しかし、本章での LSMO 薄膜の方が MR 比は小さく、高抵抗である事が影響したと思われる。

UV-CSD 法により 800°C 焼成した場合での弱磁場 MR 効果は、図 5-6 より照射時間による顕著な変化は現れず、若干減少した程度であった。抵抗率の場合と同じ原因が考えられるが、多結晶 LSMO 薄膜での弱磁場 MR 効果では、第 3 章で述べたスピン偏極粒間トンネル効果<sup>3)</sup>の影響が特に大きい。UV 照射によって粒・粒界構造は連続的になる、即ち、粒が成長して粒界が少なくなる。その結果トンネル効果の影響が少なくなり、弱磁場 MR 比が若干減少したと考えられる。

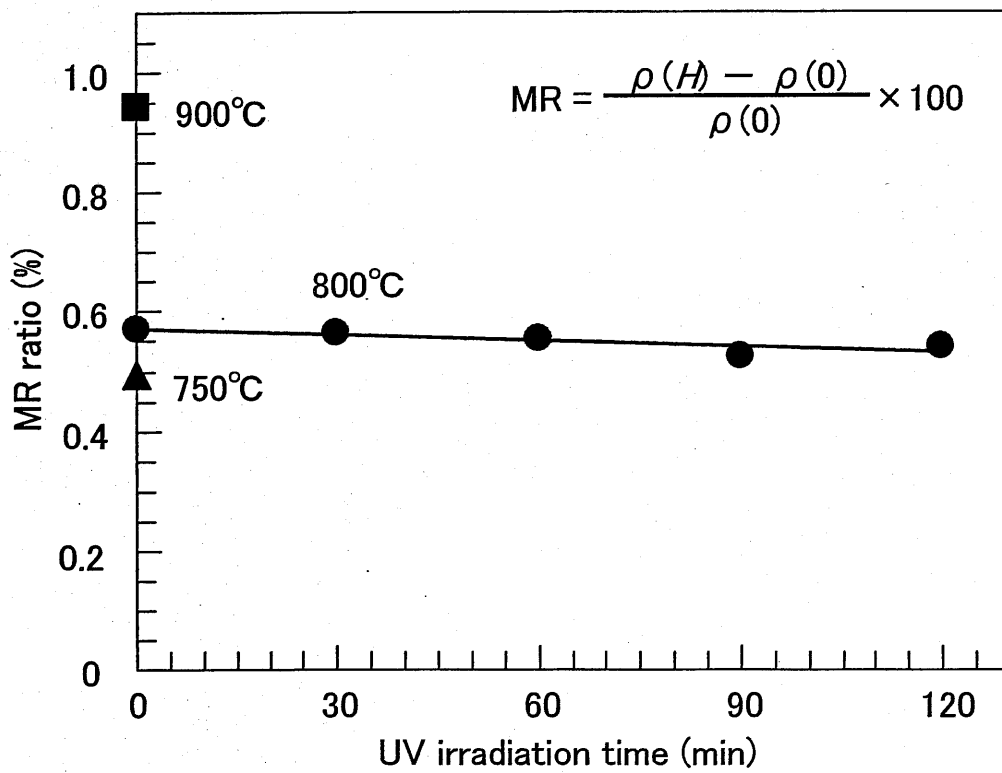


図5-6 大気中UV-CSD法により作製したLSMO薄膜におけるMR効果(室温, 500 Oe)のUV照射時間依存性

### 5.4.3 UV 照射効果の考察

大気中 120 分照射による UV-CSD 法は、結晶化温度の低温化、表面モフォロジーの平滑化、抵抗率の低下に効果があった。

#### (1) 結晶化温度について

結晶化温度が低下した原因の一つとして、一般的な CSD 法と UV-CSD 法による反応メカニズムの違いが挙げられる。

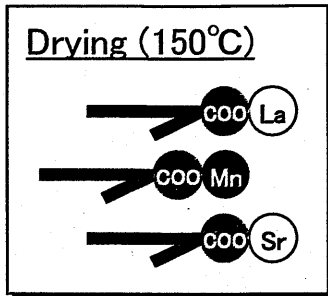
その反応メカニズムについて、図 5-7 に示すモデル図を用いて説明する。CSD 法では、乾燥前駆体膜を 300°C 程度の温度で仮焼成すると、熱エネルギーによって前駆体である 2 エチルヘキサン酸金属塩が分解される。そして、C, H, O は CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ガスとなって揮発し、金属元素 La, Mn は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO を、Sr は SrCO<sub>3</sub> をそれぞれ形成して膜内に残留すると考えられる。一方、UV-CSD 法により乾燥前駆体膜を大気中で UV 照射した場合、第 4 章でも述べた様に、光子エネルギーによって前駆体である 2 エチルヘキサン酸金属塩が分解し、オゾンや励起酸素によって C, H, O は CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ガスとなって揮発する。そして、金属元素 La, Sr, Mn は、La(OH)<sub>3</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub> を形成して膜内に残留すると考えられる。

以上より、CSD 法では金属元素が酸化物、炭酸塩を形成するのに対して、UV-CSD 法では水酸化物を形成する点が特徴的である。なお水酸化物の形成は、第 4 章での FT-IR より前駆体の分解によって -OH 伸縮が現れた事から示唆される。ここで表 5-1 に、La, Sr, Mn とその酸化物、水酸化物などの融点を示す<sup>4)</sup>。

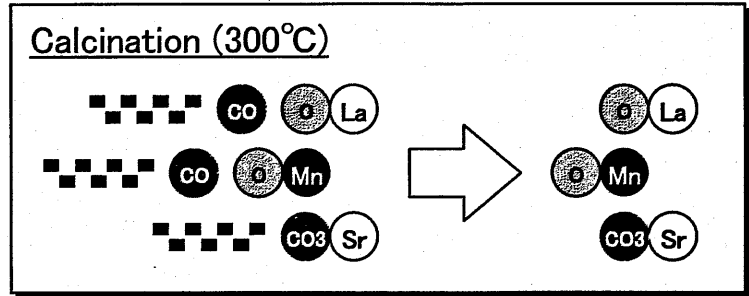
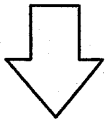
表 5-1 La, Sr, Mn とその酸化物等の融点

	融点		融点		融点
La	920°C	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2315°C	La(OH) <sub>3</sub>	280°C
Sr	770°C	SrCO <sub>3</sub>	1497°C	Sr(OH) <sub>2</sub>	375°C
Mn	1245°C	MnO	1650°C	Mn(OH) <sub>2</sub>	—

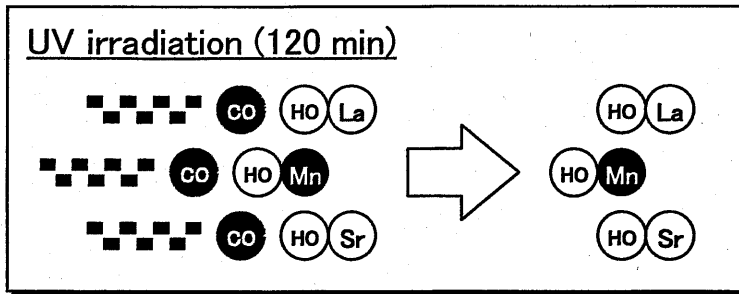
表 5-1 より、La(OH)<sub>3</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> の融点は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> の融点よりも圧倒的に低い。CSD 法では仮焼成によって La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, SrCO<sub>3</sub> が形成され、本焼成ではこの状態から固相反応が行われる。一方、UV-CSD 法では UV 照射によって表 5-1 に示した様な融点の低い La(OH)<sub>3</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub> が形成され、その後の仮焼成(300°C)では水酸化物の状態から固相反応が一部で始まると考えられる。ちなみに、La(OH)<sub>3</sub> の融点 280°C は、本章での仮焼成温度 300°C よりも低いという事も注目すべきである。この様に UV-CSD 法は、一般的な CSD 法とは結晶化の反



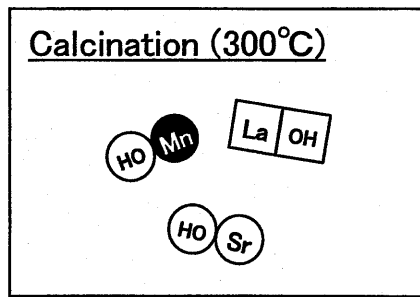
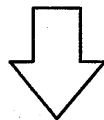
・有機溶媒(キシレン)を除去



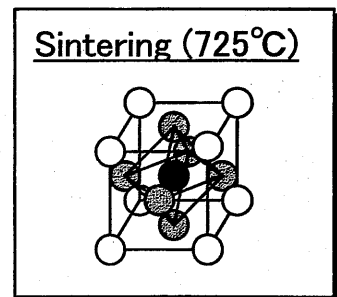
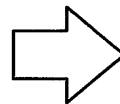
・有機物と金属(酸化La, Mnと炭酸Sr)に分解  
 ・有機物は揮発, 金属は残留



・有機物と金属(水酸化物)に分解  
 ・有機物は揮発, 金属は残留



・固相反応が一部で始まる  
 ・La(OH)<sub>3</sub>の融点280°C



・固相反応

図5-7 CSD法とUV-CSD法での反応メカニズムの違い



応経路が異なり、成膜プロセスでのより早い段階で固相反応が生じ、仮焼成と本焼成での熱エネルギーが粒の形成・成長に使われる。従って、結晶化温度の低温化が可能になったと考えられる。

## (2) 表面モフォロジイについて

電気・磁気特性の変化には表面モフォロジイが影響したと考えられる。その原因として、一般的な CSD 法と UV-CSD 法による前駆体膜の膜厚変化と分解方向の違いが挙げられる。

1つ目の原因と考えられる膜厚変化について図 5-8 を用いて説明する。図 5-8 より、前駆体膜の 150°C 乾燥後の膜厚は約 600 nm である。一般的な CSD 法では、300°C での仮焼成によって膜厚は一瞬で約 75 nm (12.5%) まで減少する。一方、UV-CSD 法では、120 分照射を例にすると膜厚は徐々に約 180 nm (30.0%) まで減少し、その後の仮焼成では約 75 nm (12.5%) まで減少する。従って、前駆体の分解により発生する CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O ガスなどの放出される速さが CSD 法と UV-CSD 法では異なり、表面モフォロジイに影響を及ぼしたと考えられる。

2つ目の原因と考えられる分解方向について図 5-9 のモデル図を用いて説明する。図 5-9 より、本論文での CSD 法では、仮焼成にはホットプレートを用い前駆体膜は基板側から分解していく。一方、UV-CSD 法では、UV 照射に低圧水銀ランプを用い前駆体膜は膜の表面側から分解し、その後の仮焼成では基板側からも分解を行っている。図 5-4 と図 5-5 より、LSMO 薄膜の抵抗率と表面粗さは 30 分照射を境にして変化した。大気中での 30 分照射までは、第 4 章で触れた様に前駆体膜は柔らかく、FT-IR より前駆体の分解も不十分な状態である。即ち、前駆体膜の分解は厚み方向に対して大きな傾斜がある。この状態での表面側には La, Sr, Mn の水酸化物が存在し、基板側には前駆体が分解されずに存在していると推測される。仮焼成ではこの状態で基板側から加熱し、基板側に残存していた前駆体が急激に分解される。そして、その時に発生するガスが水酸化物層を突き抜けるために、粒間の隙間が大きくなったと考えられる。

また、60 分照射以降では前駆体膜の厚み方向に対する傾斜が徐々に少なくなる。更には UV の硬化作用が考えられ、表面側の水酸化物層は硬化が進むと推測される。この状態で仮焼成を基板側から行った場合、表面側の硬化した水酸化物層によってガスは放出され難くなるが、その比較的弱い部分から一気に放出されると考えられる。この時のガス放出跡が、図 5-3 の表面モフォロジイでの大きな空孔として現れたと考えられる。

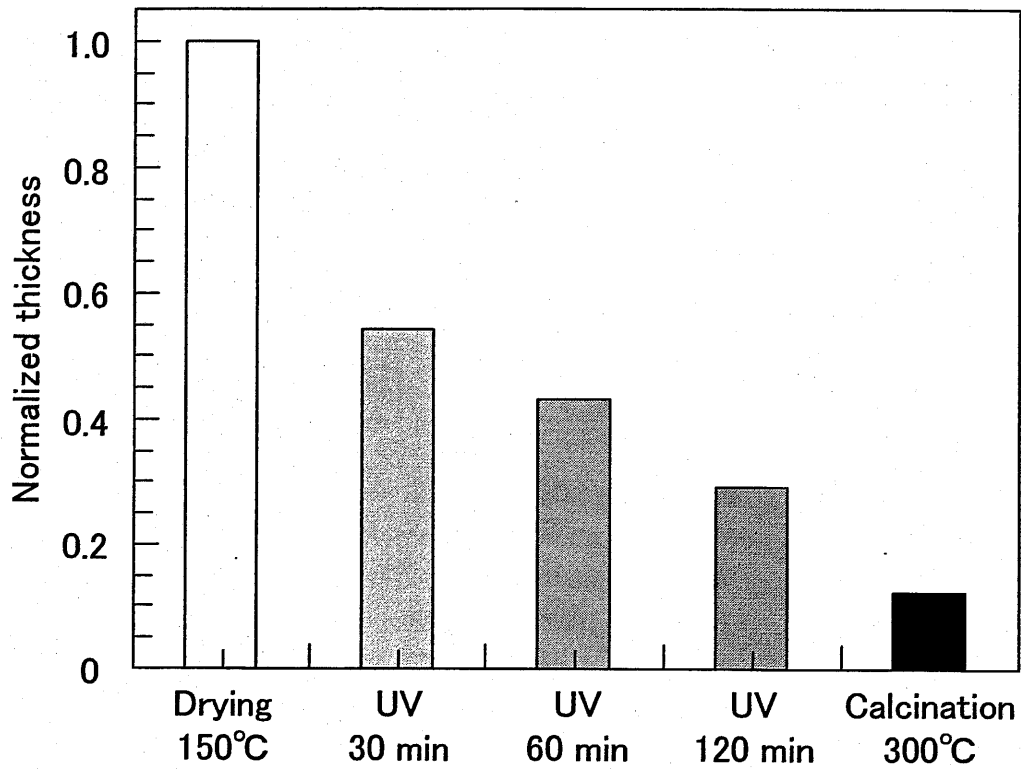
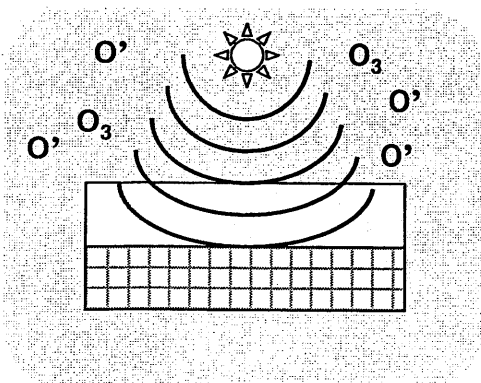
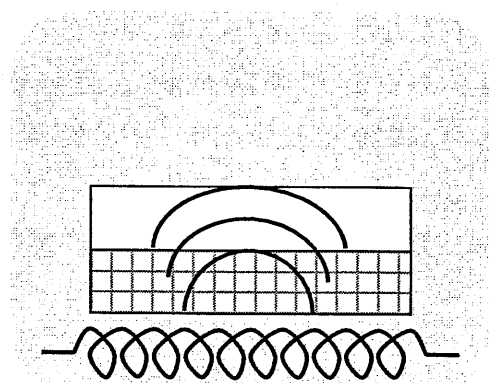


図5-8 UV-CSD法による前駆体膜の膜厚変化



(a) UV照射での膜表面からの分解



(b) 仮焼成での基板側からの分解

図5-9 UV-CSD法による前駆体膜の分解方向

## 5.5 本章の結論

本章では、大気中での UV-CSD 法により多結晶 LSMO 薄膜を作製し、UV 照射による微細構造や電気・磁気特性への影響について検討した。なお、出発原料の前駆体には 2 エチルヘキサン酸金属塩、基板には Si/SiO<sub>2</sub>、UV 照射装置には低圧水銀ランプ( $\lambda = 185, 254 \text{ nm}$ )内蔵の UV オゾンクリーナを用いた。

XRD より、一般的な CSD 法での結晶化温度は 750°C であったが、UV120 分照射によって 725°C で結晶化した。また AFM より、120 分照射によって 725°C 焼成で初期成長粒が発生し、800°C 焼成では膜表面が平坦化した。CSD 法では、仮焼成での熱エネルギーによって金属元素は酸化物、炭酸塩を形成する。一方、UV-CSD 法では、仮焼成前に UV 照射を行う事により、光子エネルギー、オゾン、励起酸素によって金属元素は融点の低い水酸化物を形成する。その後の仮焼成では固相反応が一部で始まるために、低温化が可能となったと考えられる。

800°C 焼成 LSMO 薄膜の抵抗率は 30 分照射を境に変化し、120 分照射では CSD 法で作製した場合よりも低抵抗となった。この原因は、UV 照射時間の増加によって膜の表面粗さが改善され、平坦な膜表面になったためと考えられる。一方、室温・弱磁場 (500 Oe) における MR 効果には、照射時間による変化は殆ど現れなかった。表面モフォロジイの変化が電気・磁気特性に影響を及ぼした。UV-CSD 法では、UV 照射と仮焼成によって前駆体膜の表面側と基板側の両方から分解を行い、同時に CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O ガスなどが膜から揮発していく。この時の揮発ガスの放出経路が CSD 法と UV-CSD 法の違いでもあり、主に表面モフォロジイに影響したと考えられる。

LSMO 薄膜の結晶化温度の低下や特性改善をねらい、UV-CSD 法により LSMO 薄膜を作製した。その結果、結晶化温度は若干低下したが、室温・弱磁場における MR 比は殆ど変化しない事が明らかとなった。しかしながら、この UV-CSD 法の成膜プロセスは学術的に非常に興味深いと考える。

参考文献 等

- 1) T. Tsuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L823.
- 2) K. Nishizawa, T. Miki, K. Suzuki and K. Kato: *Key Engineering Materials*, **214-215** (2001) 145.
- 3) H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong and B. Batlogg: *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 2041.
- 4) (株)高純度化学研究所 総合カタログ 新装第1版 (1992).
- 5) 坂本渉, 戸川大地, 山田美緒, 林卓, 平野眞一: 平成14年春季 第49回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 No.2 29a-ZA-10.
- 6) 青山知憲, 江口和弘: 平成14年春季 第49回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 No.2 29p-ZA-5.

## 第 6 章 UV-CSD 法によるレジストレスパターンニング

### 6.1 序

超伝導体，磁性体，誘電体の様な機能性酸化物を電子デバイスや光デバイスへと応用するには，酸化物薄膜をサブマイクロメートル( $\mu\text{m}$ )サイズやナノメートル( $\text{nm}$ )サイズに微細パターンニングする技術が重要である。その方法の一つとして，化学溶液堆積(以下 CSD)法により得られる薄膜をパターンニングする方法が存在する<sup>1)-2)</sup>。CSD 法は，真空装置が不要，組成制御が容易，複雑な形状への成膜が可能という特徴を有している。また，前駆体膜の状態を利用してレジストレスやマスクレスでの微細パターンニングが可能である。

本章では，CSD 法による機能性酸化物薄膜の微細パターンニング方法について最初に述べる。本論文ではその中から，レジストが不要で，極微細パターンの作製に適し，大面積への一括照射が可能である直接フォトリソグラフィ法に着目し，UV-CSD 法を応用したパターンニング方法の開発を行った。主に UV 照射(露光)条件と現像条件について検討した結果，ネガ型とポジ型の両パターンを得る事が可能となり，その形成メカニズムについて論じる。

#### 6.1.1 微細パターンニング技術の現状

CSD 法により機能性酸化物パターンを得る方法は，結晶化させた後にパターンニングする方法と，前駆体膜の段階でパターンニングする方法に大きく分けられる。

現在までに報告されている前者の方法を表 6-1 に示す。

表 6-1 CSD 法によるパターンニング方法 その 1

分類	手順	パターン精度
フォトリソグラフィ法	全面塗布焼成後，レジストによるフォトリソエッチング	数 $\mu\text{m}$ が可能
リアクティブイオンエッチング法	全面塗布焼成後，メタルマスクを介してエッチング	数 $\mu\text{m}$ が可能
サンドブラスト法	全面塗布焼成後，ドライフィルムレジストによるフォトリソサンドブラスト彫刻加工	30 $\mu\text{m}$ が可能

これらの方法は，CSD 法のプロセスで本焼成して得られた薄膜を，レジストやメタ

ルマスクを用いたエッチングにより任意の形状にパターンニングする方法である。フォトリソグラフィ法はレジストを使用し、蒸着やスパッタの様な乾式法と同じ工程である。リアクティブイオンエッチング法は端面が平滑な数 $\mu\text{m}$ ピッチのエッチング仕上がり特徴である。サンドブラスト法は端面の荒れが大きく、またパターン幅の限界はドライフィルム厚となり $30\mu\text{m}$ 程度である。しかしながら、本焼成後の酸化物薄膜は強固になっており、乾式法によって得られた薄膜と比較すると、エッチングによってパターンニングをする事は難しいと言われる。

現在までに報告されている後者の方法を表 6-2 に示す。

表 6-2 CSD 法によるパターンニング方法 その 2

分類	手順	パターン精度
スタンパー法	軟質前駆体膜へのスタンパーによる凹凸形成後、焼成	サブ $\mu\text{m}$ の凹凸が可能
スクリーン印刷法	スクリーン印刷後、焼成	0.2 mm が可能
インプリント法	鋳型を前駆体膜に転写後、焼成	ナノサイズが可能
レーザ照射直接描画法	高エネルギーによる局部的加熱焼成および緻密化	50 $\mu\text{m}$ が可能
直接フォトリソグラフィ法	レジスト無し、前駆体膜直接フォトリソ後、焼成	数 $\mu\text{m}$ が可能

スタンパー法<sup>3)</sup>では、Tohgeらがガラス製 CD-ROMを得ている。凹凸パターンの場合に有効であるが、用途が限定される。スクリーン印刷法<sup>4)</sup>は、微細パターン形成には精度の点で問題がある。旭電化(株)のアデカ ITO-100 インキシリーズなどの報告例があり、精度はライン&スペース 0.2 mm 程度のため用途はかなり制限される。インプリント法<sup>5)</sup>は、微細な形状を持つモールド(鋳型)を作製し、これを高分子樹脂や前駆体膜などにプレスしてナノ構造を安価に作製する方法である。レーザ照射直接描画法<sup>6)</sup>は、平面光導波路デバイスにおいて AraujoらのCO<sub>2</sub>レーザによる加熱緻密化の報告例があり、50 $\mu\text{m}$ 幅のパターンを得ている。しかしながら、熱拡散のため微細パターンの形成には適さない様である。そして、直接フォトリソグラフィ法は、ライン&スペースにおいてサブマイクロパターン形成の可能性はある。更には CSD 法の特徴をより活かす事が可能であり、本焼成温度の低減などが期待される。本論文ではこの直接フォトリソグラフィ法に着目し、次に最近の研究例から特徴や課題について述べる。

### 6.1.2 直接フォトリソグラフィ法

直接フォトリソグラフィ法での報告例を表 6-3 に示す。これらの報告では、各酸化物のファインパターン化と最小照射量、最適な添加剤、現像条件の検討が行われ、いずれもネガ型パターンが形成されている。照射部分では、UV 領域に吸収のある配位性有機修飾基を分解・除去し、金属酸化物前駆体に縮合させる事で有機溶媒に対する乾燥前駆体膜の溶解性が低下し現像時に残存する。一方、非照射部分では溶解性が変化しないため現像時に除去される。

表 6-3 直接フォトリソグラフィ法

発表者 / 年	光源 / 照射量(mJ/cm <sup>2</sup> )	添加剤	現像液	酸化物 /パターン形状
T. Ohishi <i>et al.</i> <sup>7)</sup> / 1993	KrF エキシマ レーザ / 75	—	5%フッ酸	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ネガ型
M. Yokoyama <i>et al.</i> <sup>8)</sup> / 1994	UV / 4000	—	顔料シリ カゾル	ポリシロキサン /ネガ型
T. Yogo <i>et al.</i> <sup>9)</sup> / 1995	Deep-UV / 40 sec	ベンゾイル アセトン	エタノール	LiNbO <sub>3</sub> /ネガ型
N. Soyama <i>et al.</i> <sup>10)</sup> / 1995	UV / 1206	ニトロベンジ ルアルコール	2-プロパ ノール	PZT /ネガ型
N. Tohge <i>et al.</i> <sup>11)</sup> / 1998	UV / 180	ベンゾフェ ノールなど	希硝酸, アセトン	アルミナ /ネガ型

例えば、Yogo と Hirano らは前駆体に含まれるベンゾイルアセトンの光分解を UV スペクトルにて検討し、配位ベンゾイルアセトンの 330 nm 付近の吸収が Deep-UV ランプでの 10 分照射によって消失する事を示した<sup>9)</sup>。そして、アルカリ可溶性ポリシリコンとジアゾナフトキノン化合物から成るシリコン系ポジ型フォトレジストを調製し、現像、本焼成する事により、1 μm 幅のシリカガラスパターンが形成された報告もある。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の様に特定の金属酸化物は、その前駆体の調製条件によって光照射による結晶化の兆候が見られ、パターン化のみならず本焼成温度の低温化への可能性も示唆されている<sup>9)</sup>。また、Ohishi らは、シリカガラス膜についても光照射による結晶化の検討を行っている<sup>12)</sup>。

### 6.1.3 本章でのねらい

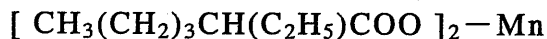
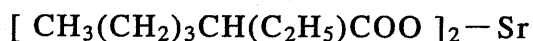
第4章では、低圧水銀ランプを用いて2エチルヘキサン酸金属塩前駆体膜に対してUV照射を行い、前駆体の改質状態をフーリエ変換赤外分光(以下FT-IR)と膜厚測定から検討した。その結果、UV照射雰囲気と照射時間を変化させる事により分解状態の異なった前駆体膜が得られる事が分かっている。即ち、本論文での第4章と第5章で用いた前駆体溶液からも直接フォトリソグラフィ法によるパターンニングが可能と考えられる。

本章では、初めにUV照射後の現像に用いる有機溶媒と現像方法を検討する。次に、照射雰囲気と照射時間による前駆体膜のパターン化について検討し、得られたパターン形成メカニズムの究明を行う。そして、パターンが得られたUV照射条件で(La<sub>0.67</sub>, Sr<sub>0.33</sub>)MnO<sub>3</sub>(以下LSMO)薄膜を作製し、電気・磁気特性を評価する。なお、パターンサイズは用いるマスクサイズに依存するため、微小化の検討は行っていない。

## 6.2 パターンの作製方法

### 6.2.1 パターンニング方法

前章と同様に、出発原料には、日本フェロ・テクノロジー(株)製の有機金属塩溶液「La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>Mn<sub>1.00</sub>O<sub>3</sub> スピンコート剤」を用いた。前駆体は次に示す様な2エチルヘキサン酸金属塩であり、溶液濃度は0.2 mol/l、溶媒はキシレン C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>である。なお、この溶液は既に前記の様なモル比で混合されている。



パターンニング方法を図6-1に示す。前駆体膜は第4章と同様にSi/SiO<sub>2</sub>基板上に作製し、この条件で作製した前駆体膜の膜厚は約600 nmである。UV照射(露光)は図6-2に示す様に前駆体膜上にメタルマスクを載せて行った。UV照射装置は4.2で説明した日本レーザ電子(株)のL-B膜累積基板用UVオゾンクリーナNL-UV253を用いた。この装置のUV光源は4.5 Wの低圧水銀ランプ3本で、その波長は185, 254 nmである。なお本章の6.5までは、照射/非照射領域が残存あるいは溶解するかの検討を行うため現像段階までとし、その後の仮焼成、本焼成は行わなかった。



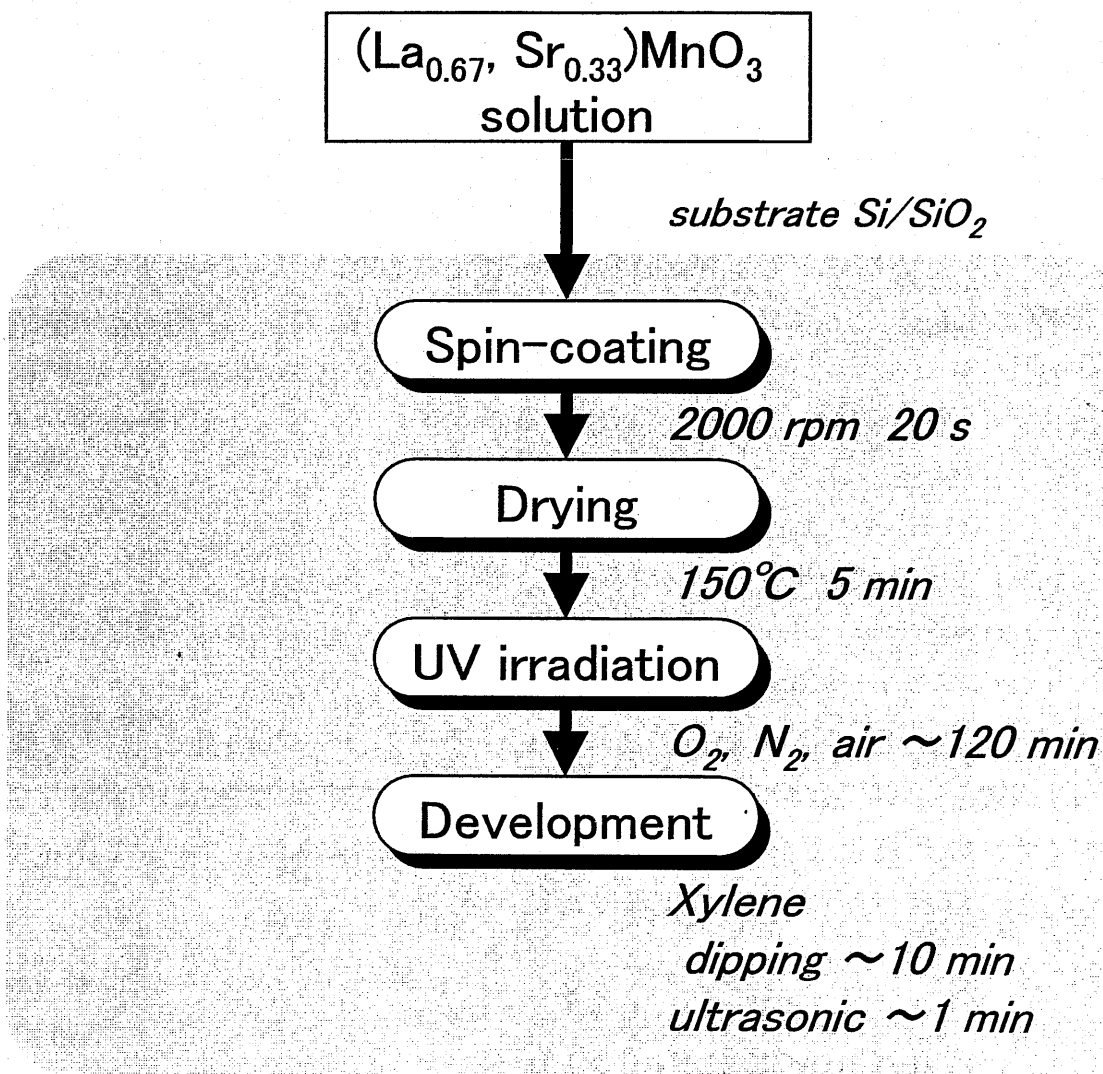


図6-1 UV-CSD法によるパターニング実験流れ図

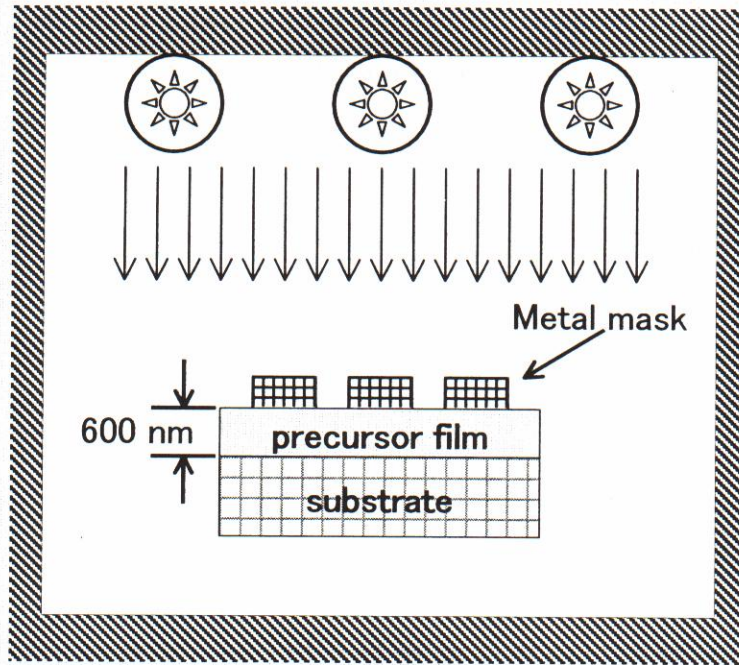


図6-2 UVオゾンクリーナによるパターニングの概要図

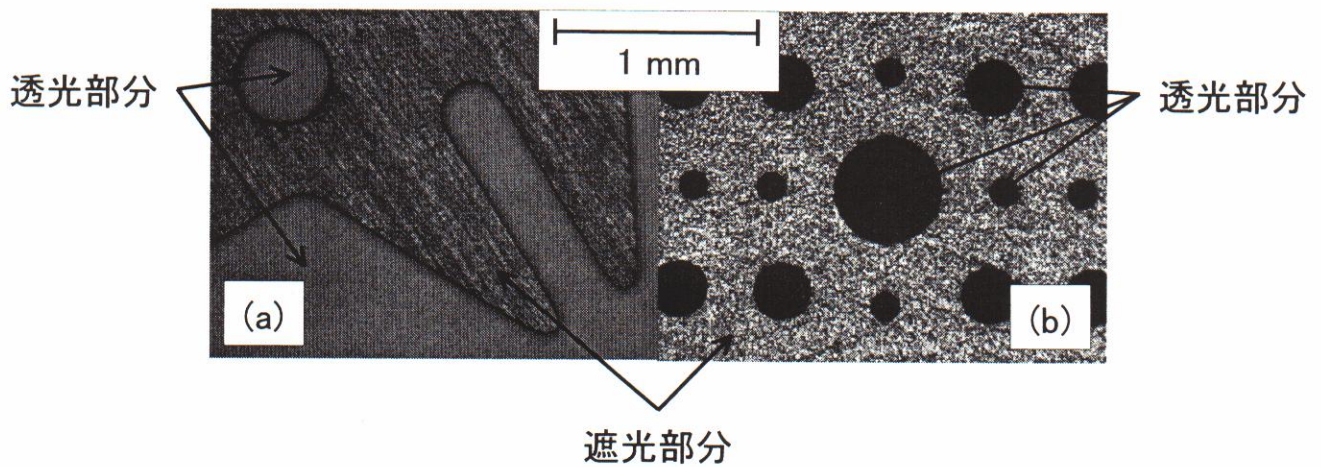


図6-3 パターニングに用いたメタルマスク

### 6.2.2 パターン用マスク

パターン用マスクにはメタルマスクを用いた。半導体製造プロセスで一般的なフォトリソグラフィではガラス製のフォトマスクが用いられている。本章でも用いる UV オゾンクリーナの光源は $\lambda = 185, 254 \text{ nm}$ の低圧水銀ランプであるため、ガラスはこの UV を透過させない。また、第 4 章で述べた様に前駆体の分解・揮発には照射雰囲気が大きく影響するため、ガラス製のフォトマスクは用いなかった。パターンニングに用いた 2 種類のメタルマスクを図 6-3 に示す。図 6-3(a)は(有)ファインモールドの HD700-01 であり、材質は洋白銅、厚さは  $150 \mu\text{m}$  である。一方、図 6-3(b)の材質はステンレス、厚さは  $60 \mu\text{m}$  である。なお、UV は円形の部分を透過し、マスクの部分では遮断される。

### 6.3 パターンの評価方法

パターン形成の確認には光学顕微鏡を用いた。装置はオリンパス光学工業(株)の OLYMPUS BX60 を用い、最大倍率は 1000 倍である。

また、第 4 章と同様に、前駆体膜内の分子構造同定には FT-IR を用い、透過法で測定した。装置は(株)堀場製作所のフーリエ変換赤外分光光度計 FT-730 を用いた。前駆体膜の膜厚測定には段差計を用いた。装置は(株)ケーエルエー・テンコーの触針式段差計 Alpha-Step500 を用いた。

## 6.4 現像条件と UV 照射条件の検討

### 6.4.1 実験方法

現像に用いる有機溶媒について検討するにあたり、図 6-3(a)のメタルマスクを介して  $N_2$  雰囲気中で 30 分間 UV 照射した前駆体膜を現像対象とした。なお、照射後の前駆体膜にはマスク形状が転写されている。現像溶媒には、エタノール  $CH_3CH_2OH$ 、アセトン  $CH_3COCH_3$ 、2-メトキシエタノール  $CH_3OCH_2CH_2OH$ 、キシレン  $C_8H_{10}$ 、オクタン  $CH_3(CH_2)_6CH_3$ 、トルエン  $C_7H_8$ 、酢酸ブチル  $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$ 、酢酸  $CH_3COOH$  を用い、ディッピングで 5 分間行った。また、現像溶媒の決定後に現像方法をディッピングと超音波洗浄の 2 種類により検討した。

一方、UV 照射(露光)時の照射雰囲気は大気中、 $N_2$ 、 $O_2$  雰囲気で行い、照射時間は 30、60、120 分で行った。

### 6.4.2 現像溶媒と現像方法

#### (1) 現像溶媒

図 6-4 は、マスクを介して UV 照射した前駆体膜を数種の有機溶媒によって現像した結果の光学顕微鏡写真を示す。図 6-4 より、エタノール、アセトン、2-メトキシエタノールを現像溶媒とした場合、照射/非照射領域はともに不溶であった。一方、トルエン、酢酸ブチル、酢酸の場合では浸してから数秒で両領域ともに消失した。

現像が可能となったのはキシレン、オクタンの場合であり、照射領域が溶解して非照射(マスク下)領域が残存したポジ型パターンが得られた。従来の幾つかの報告例<sup>7)-11)</sup>はネガ型パターンであり、ポジ型が得られた事は非常に興味深い。この原因は 6.5.4 で考察する。キシレンとオクタンを比較した場合、キシレンの方が現像溶媒として適している。従って、以降の実験で用いる現像溶媒はキシレンに決定した。ちなみに、キシレンは第 4 章以降で用いている出発原料溶液の溶媒でもある。

#### (2) 現像方法

図 6-5 は、キシレンを現像溶媒として現像方法と現像時間を検討した結果の光学顕微鏡写真を示す。図 6-5(a)より、ディッピングで現像時間を 5 秒とした場合には、キシレンに浸した事によって照射領域が溶解していく途中の様子を観察する事ができた。そして、現像時間を 5 分とした場合には綺麗なパターンを得る事

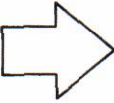
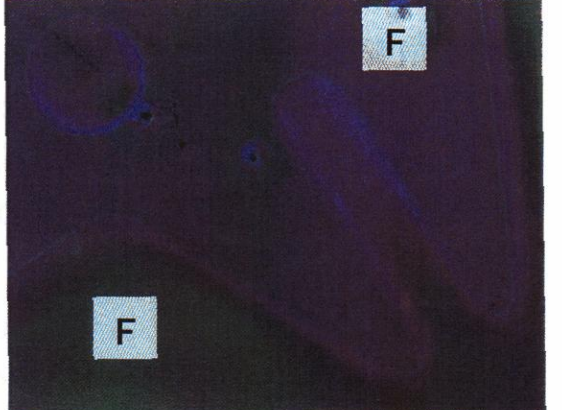
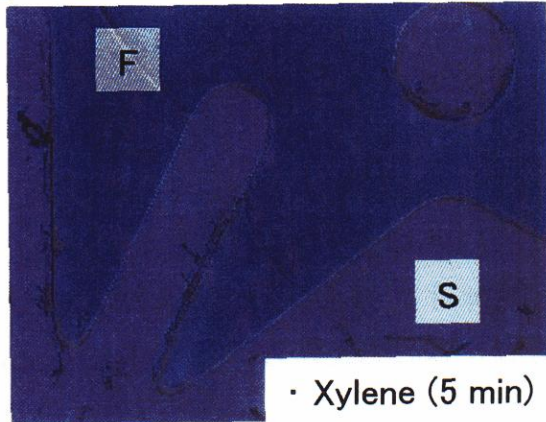
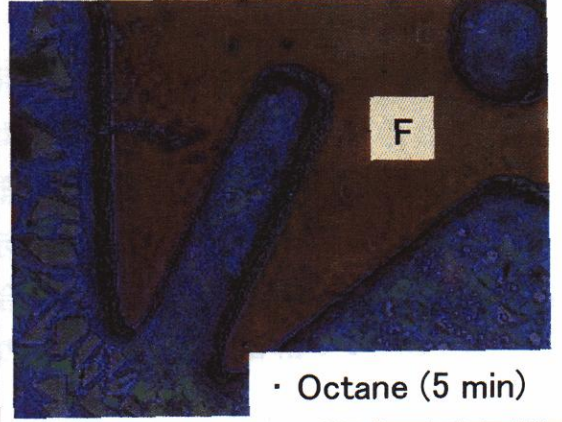
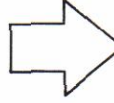
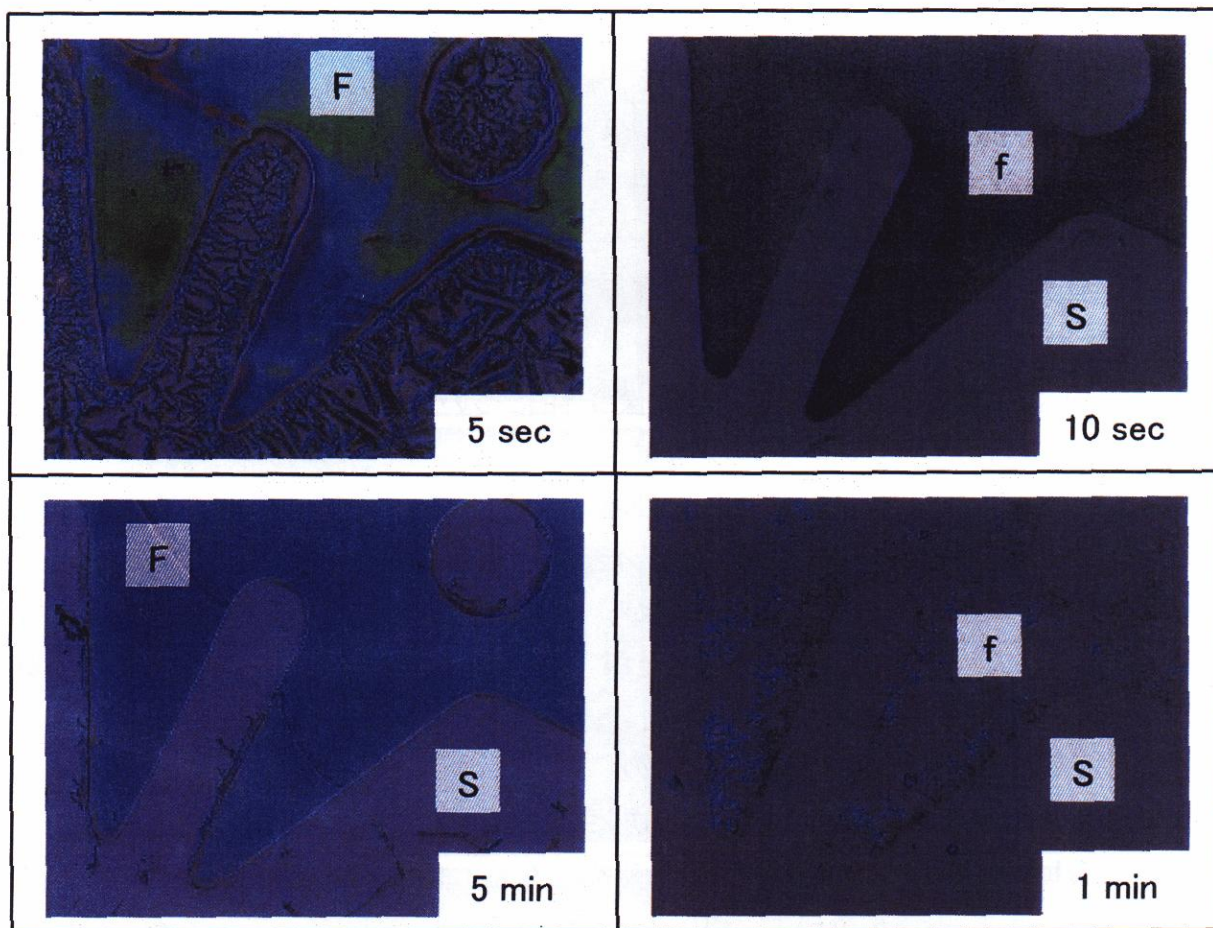
irradiated and unirradiated area undissolved	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ethanol</li> <li>▪ Acetone</li> <li>▪ 2-Methoxyethanol</li> </ul> 	
well developed	 <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Xylene (5 min)</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Octane (5 min)</li> </ul>
both dissolved	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Toluene</li> <li>▪ Butyl acetate</li> <li>▪ Acetic acid</li> </ul> 	<p><i>disappeared in few seconds</i></p>

図6-4 現像溶媒の検討  
(F: 膜部分, S: 基板部分)

1 mm





(a) dipping

(b) ultrasonic cleaning

図6-5 現像方法の検討  
 (F: 膜部分, f: 膜の下層部分, S: 基板部分)

1 mm

ができた。しかしながら、ディッピングではパターンの側壁部分を完全に除去できない、更には除去した膜の再付着という問題がある。

次に超音波洗浄を試みた。図 6-5(b)より、超音波洗浄で現像時間を 10 秒とした場合では、照射領域は除去されマスク形状跡が薄らと残った。これは、前駆体膜への UV 照射 ( $N_2$ , 30 分)によって膜内部で何らかの変化が生じ、前駆体膜の基板側の極下層部分が基板に密着して残存したと考えられる。そして、現像時間を 1 分とした場合では、そのマスク形状跡も殆ど除去されたが僅かに残った。パターンの側壁部分が綺麗なパターンを得るために超音波洗浄を試みたが、現像効果が強すぎる結果となった。

### 6.4.3 照射雰囲気と照射時間

#### (1) 大気中照射

大気中での UV 照射時間による現像条件について検討した。

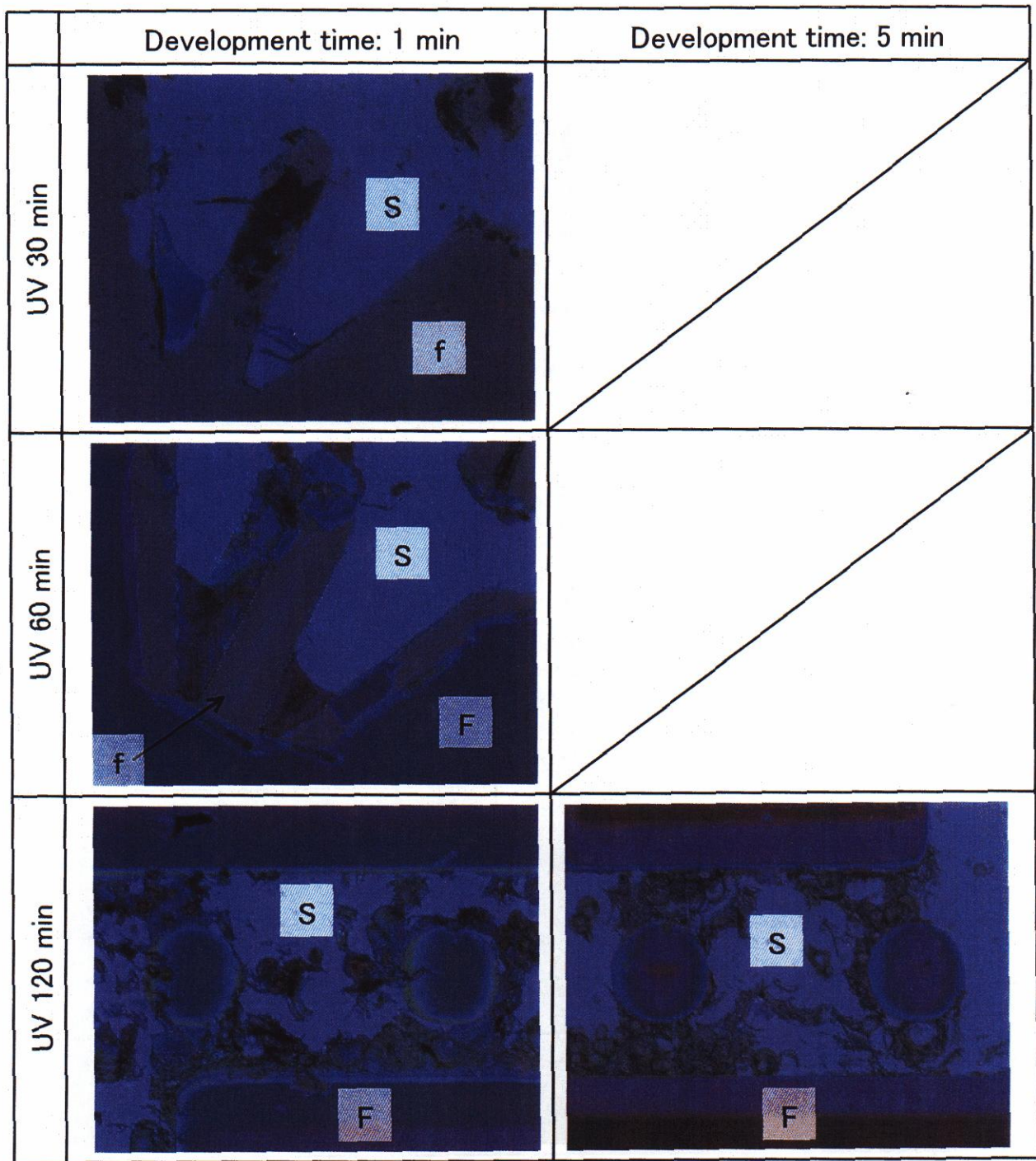
図 6-6(a)は、ディッピングでの現像時間(1分, 5分)によるパターンの光学顕微鏡写真を示す。図 6-6(a)より、30 分照射の場合は、非照射(マスク下)領域は除去され、照射領域は極下層部分が残った。また、60 分照射の場合は、照射領域が残存するネガ型パターンが得られたが、マスク形状の輪郭周辺はパターン上層部が除去されて 30 分照射で見られた様な極下層部分が残った。これはマスクを置く事によってその周辺部分に陰が生じ、感光度が劣るために溶解性に差が生じたと考えられる。そして、120 分照射の場合はマスクの輪郭周辺部分もパターンとして残存させる事が可能となったが、逆に非照射領域の溶解性が悪くなった。

図 6-6(b)は、超音波洗浄での現像時間(10秒, 1分)によるパターンの光学顕微鏡写真を示す。図 6-6(b)より、30 分照射の場合は非照射/照射領域ともに消失した。また、60 分照射の場合は、ディッピングで 1 分間現像した場合と同じであった。そして、120 分照射の場合は、現像時間 10 秒で非照射(マスク下)領域が溶解していく途中の様子を観察する事ができ、現像時間 1 分で非常に綺麗なネガ型パターンを得る事に成功した。

#### (2) $N_2$ 雰囲気照射

$N_2$  雰囲気での UV 照射時間による現像条件について検討した。

図 6-7 は、ディッピングでの現像時間(1分, 5分)によるパターンの光学顕微鏡写真を示す。図 6-7 より、6.4.1 で述べた様に 30 分照射の場合はポジ型パターンが得られた。また、60 分照射の場合でもポジ型が得られた様に見えたが、非照射領域の大部分が溶解した。そして、120 分照射の場合は、非照射領域が溶解してパターン形状が綺麗ではないがネガ型パターンが得られた。

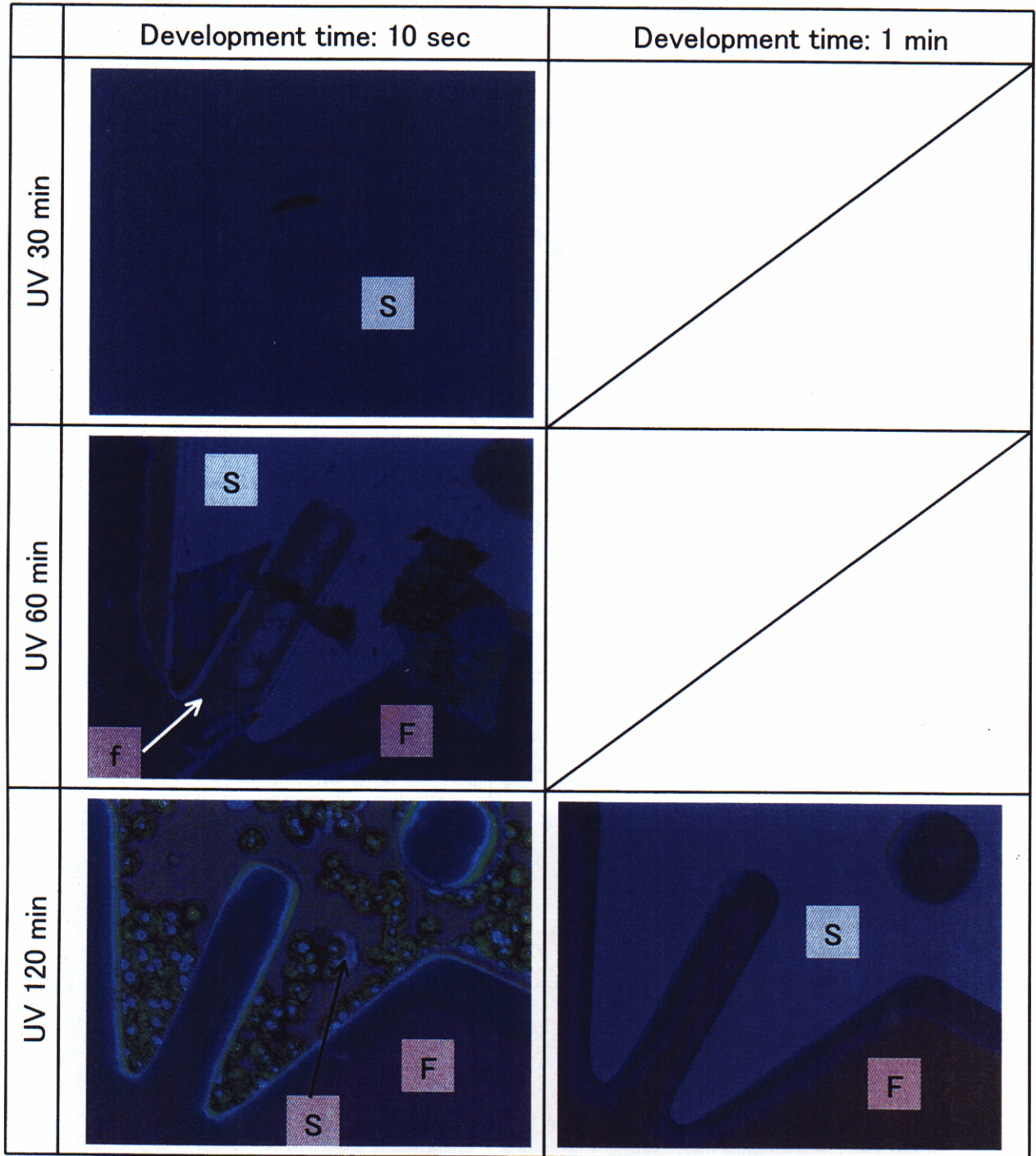


(a) dipping

1 mm

図6-6 大気中UV照射時間による現像条件の検討  
(F: 膜部分, f: 膜の下層部分, S: 基板部分)





(b) ultrasonic cleaning

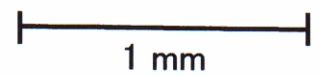
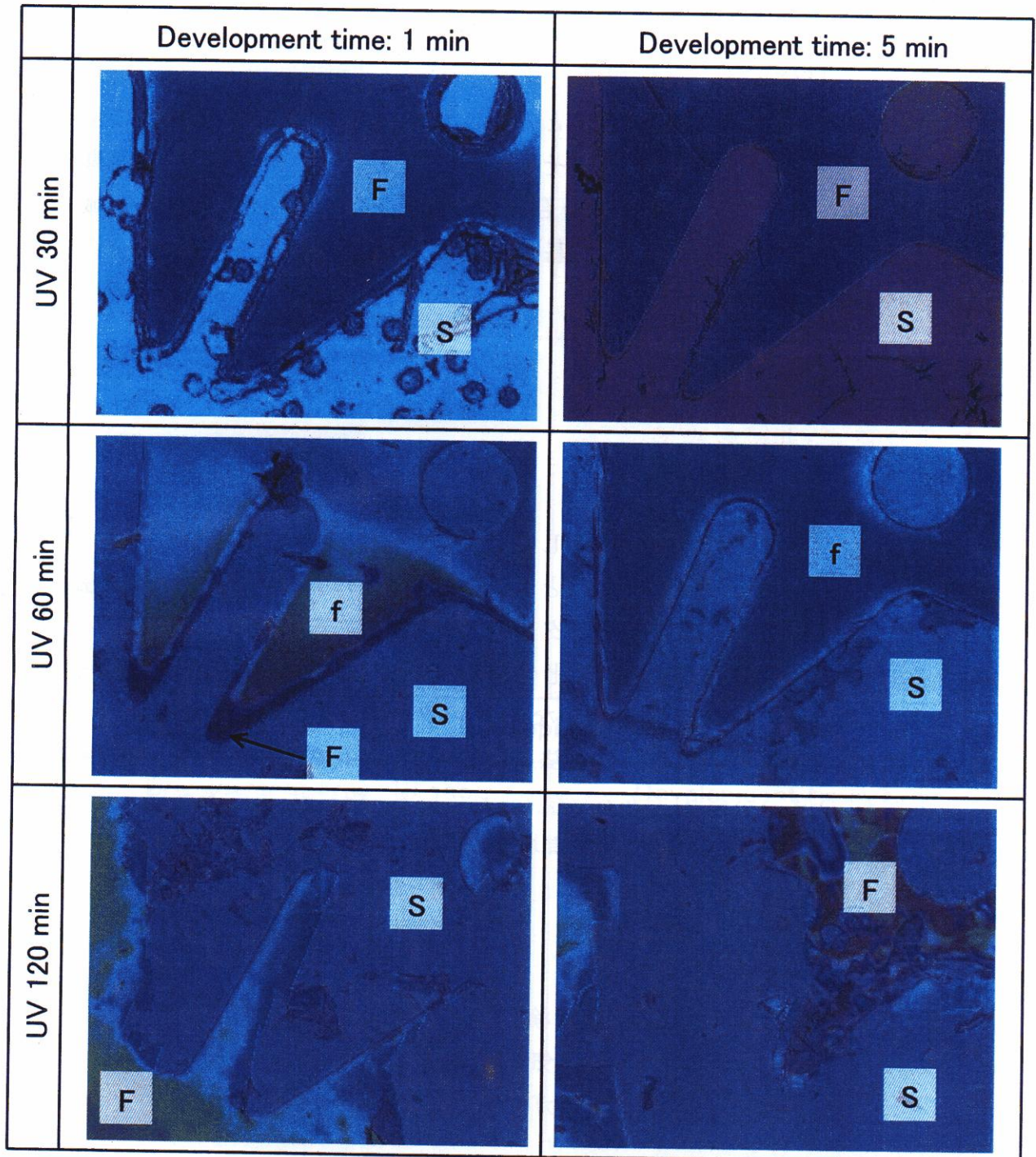


図6-6 大気中UV照射時間による現像条件の検討  
(F: 膜部分, f: 膜の下層部分, S: 基板部分)





1 mm

図6-7 N<sub>2</sub>雰囲気UV照射時間による現像条件の検討  
(F: 膜部分, f: 膜の下層部分, S: 基板部分)

### (3) O<sub>2</sub> 雰囲気照射

O<sub>2</sub> 雰囲気での UV 照射時間による現像条件について検討した。

図 6-8(a)は、ディッピングでの現像時間(1分, 5分)によるパターンの光学顕微鏡写真を示す。図 6-8(a)より, 60分照射の場合は, 現像時間を5分とする事でポジ型パターンが得られた。なお, 120分照射の場合は, ディッピングで現像を行っても UV 照射後(現像前)と比較すると変化は無かった。この 120分照射の場合を超音波洗浄で現像(10秒, 1分)し, その結果を図 6-8(b)の光学顕微鏡写真に示す。図 6-8(b)より, 120分照射の場合は, 超音波洗浄によって非照射領域を溶解させる事が可能となった。しかし, 基板に密着した極下層部分の完全な除去はできなかった。

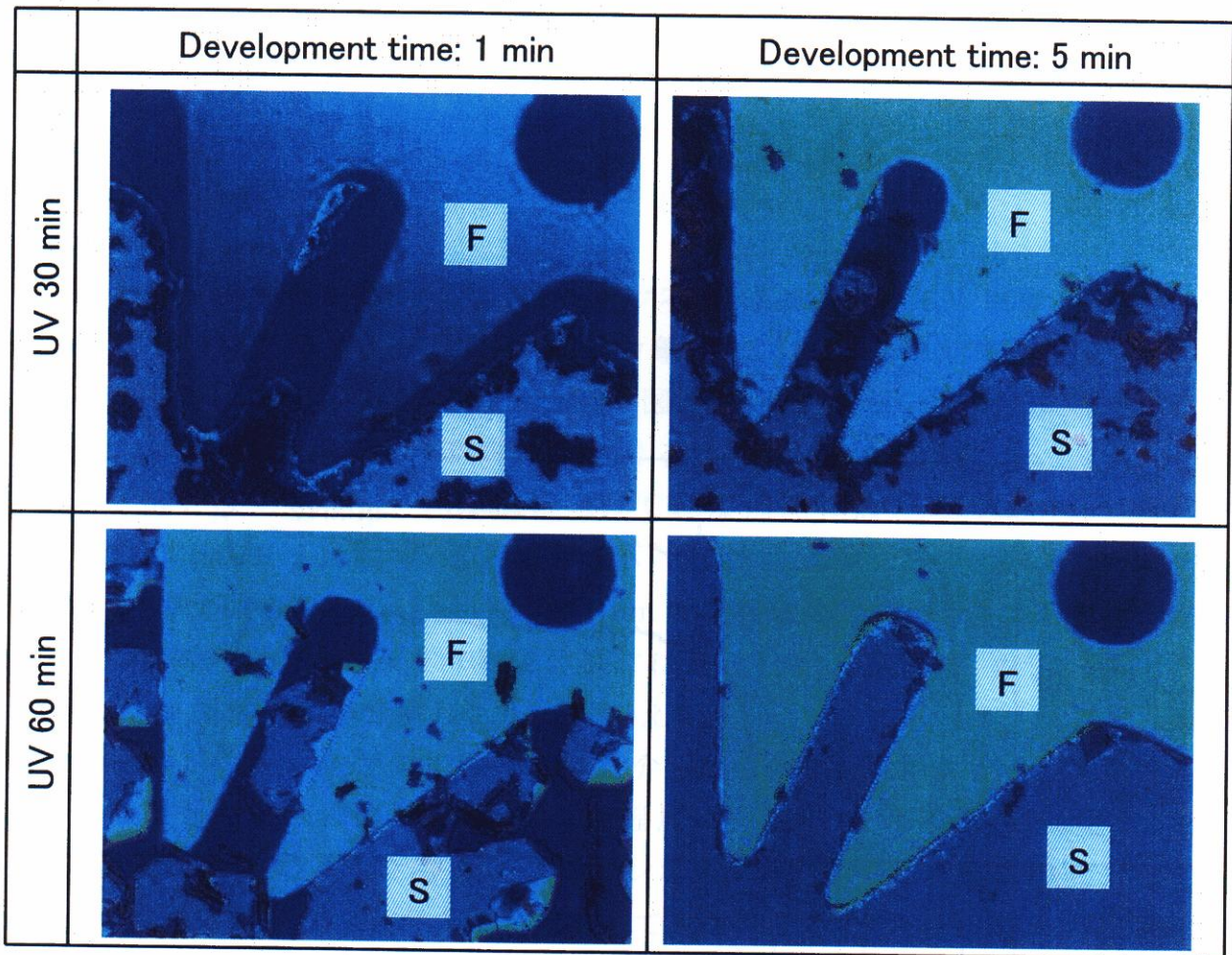
## 6.5 照射領域と非照射領域

UV 照射雰囲気と照射時間, そして, 現像条件を検討した結果, 同じ前駆体溶液と同じメタルマスクから, ネガ型とポジ型の両方を得るパターンニング方法を新たに見出した。6.1.2で述べたが, パターニングのために出発原料である前駆体溶液に添加剤を加え, 前駆体構造を化学修飾した例も報告されている<sup>9)-11)</sup>。しかし, 本論文ではその様な手段を用いなくてもパターンニングが可能となった。6.1.2で述べた様に, 直接フォトリソグラフィ法によるパターンニングでは, 照射/非照射領域の溶解性の違いが原因であると考えられている。特に注目する点は, ポジ型パターンが得られた場合での非照射領域の変化であるため, 非照射領域について検討した。

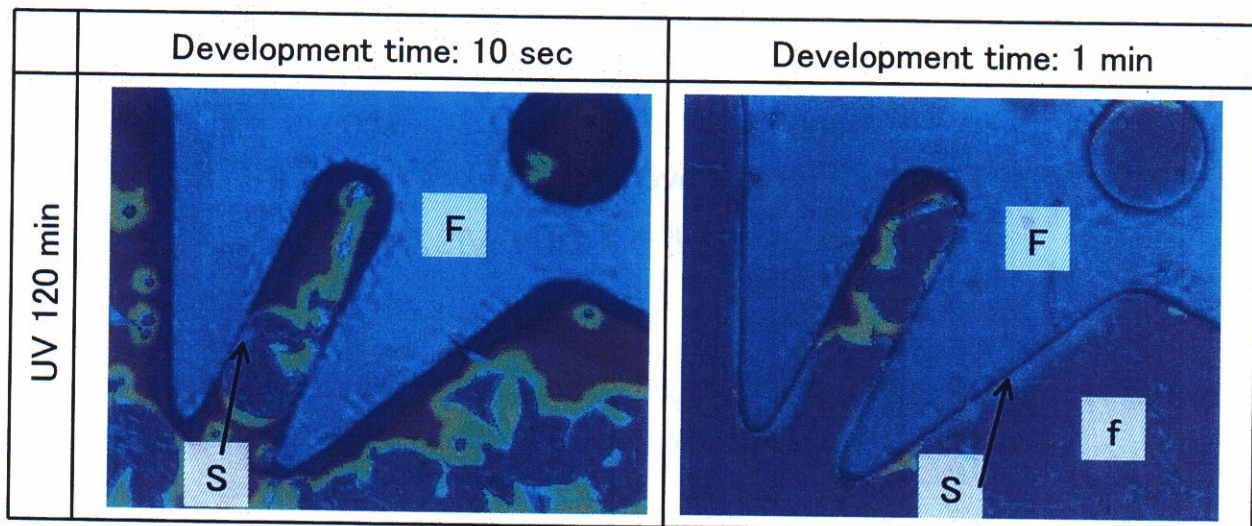
### 6.5.1 実験方法

マスク下の非照射領域について検討するために, 乾燥前駆体膜上に石英とガラスを載せ, 大気中, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 雰囲気において UV 照射を 60 分間行い, FT-IR 測定を行った。用いたガラスは松浪ガラス(株)の白スライドガラス(材質:クラウンガラス)である。ここで実際に用いた石英とガラスの透過率の波長依存性を図 6-9 に示す。測定装置には日本分光(株)の紫外可視分光光度計 V-550 型を用いた。パターンニングに用いた UV 光源である低圧水銀ランプの発光波長は  $\lambda = 185, 254$  nm であるため, 図 6-9 より, 照射中の石英は透明, ガラスは不透明となる。つまり, 石英とガラスを介して前駆体膜に UV 照射をする事により, フォトンエネルギーが到





(a) dipping



(b) ultrasonic cleaning

1 mm

図6-8 O<sub>2</sub>雰囲気UV照射時間による現像条件の検討  
(F: 膜部分, f: 膜の下層部分, S: 基板部分)

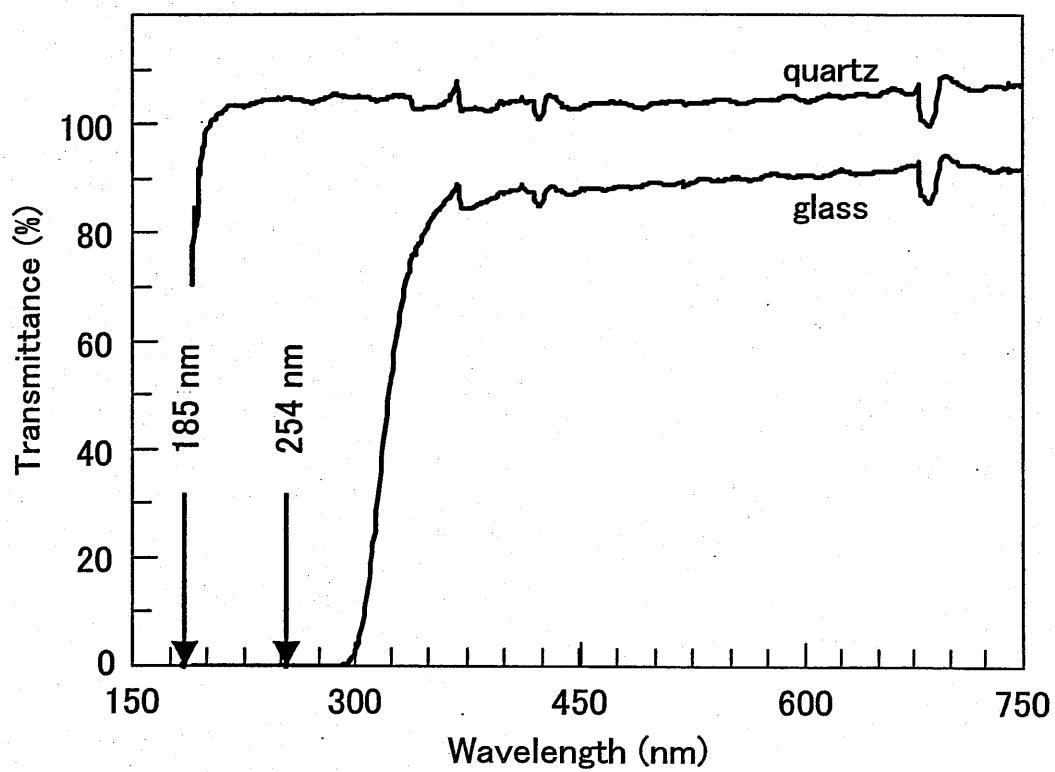


図6-9 石英とガラスのUV-VISスペクトル

達する前駆体膜と到達しない前駆体膜が得られると予想される。

また、図 6-2(b)の様な径の異なるメタルマスクを載せ、大気中、 $N_2$ 、 $O_2$  雰囲気において UV 照射した時の照射／非照射領域の膜厚差を段差計で測定した。

## 6.5.2 測定結果と考察

### (1) FT-IR

図 6-10 は、各照射雰囲気においてガラスと石英を介して UV 照射を 60 分した前駆体膜の FT-IR を示す。なお、比較対象として  $150^\circ\text{C}$  乾燥前駆体膜と、普通に 60 分照射した前駆体膜を併せて示す。図 6-10 より、普通に照射した場合と石英を介して照射した場合の FT-IR を比較すると、照射雰囲気が異なっても各ピークに殆ど違いは見られなかった。次に  $150^\circ\text{C}$  乾燥前駆体膜とガラスを介して照射した場合の FT-IR を比較する。大気中と  $N_2$  雰囲気では各ピークに殆ど違いは見られなかった。図 6-9 より、 $\lambda = 185, 254 \text{ nm}$  の波長領域ではガラスは不透明であるため UV の光子エネルギーは前駆体膜には到達しない。従って、ガラスを介した場合には前駆体が殆ど分解しなかったといえる。

しかしながら、 $O_2$  雰囲気では、ガラスを介した場合でも前駆体が分解し、石英を介した場合や普通に照射した場合と同程度に分解している事が明らかとなった。 $O_2$  雰囲気ではガラスを介した場合には光子エネルギーの効果は考えにくい。従って、第 4 章で述べた様な、 $O_2$  が UV を吸収して発生するオゾンと励起酸素の効果によって前駆体が分解したと考えられる。つまり、前駆体膜上に載せたメタルマスク、ガラス、石英と膜表面には隙間があり、オゾンや励起酸素がその隙間に進入して前駆体を分解させたと考えられる。逆に考えると、オゾンと励起酸素が発生しない  $N_2$  雰囲気では前駆体が分解した原因は、UV の光子エネルギーであると断定できる。また、大気中ではオゾン、励起酸素、光子エネルギーによる相乗効果と言う事ができる。

### (2) 膜厚変化

図 6-11 は、図 6-2(b)のメタルマスクを介して大気中 120 分照射した前駆体膜表面の光学顕微鏡写真である。円形部分が照射領域であり、その径の小さい順に A, B, C と定義する。

図 6-12~14 は、大気中、 $N_2$ 、 $O_2$  雰囲気照射での照射／非照射領域の段差をそれぞれ示す。なお、段差プロファイル A, B, C は、図 6-11 の照射領域 A, B, C と対応している。図 6-12 より、大気中 120 分照射では照射領域 C の膜厚は約  $400 \text{ nm}$  減少した。照射前の膜厚は約  $600 \text{ nm}$  であり、その  $2/3$  が減少したが、この結果は図 4-12 と同じであった。なお、径が小さいほど減少は少なくなり、メタル

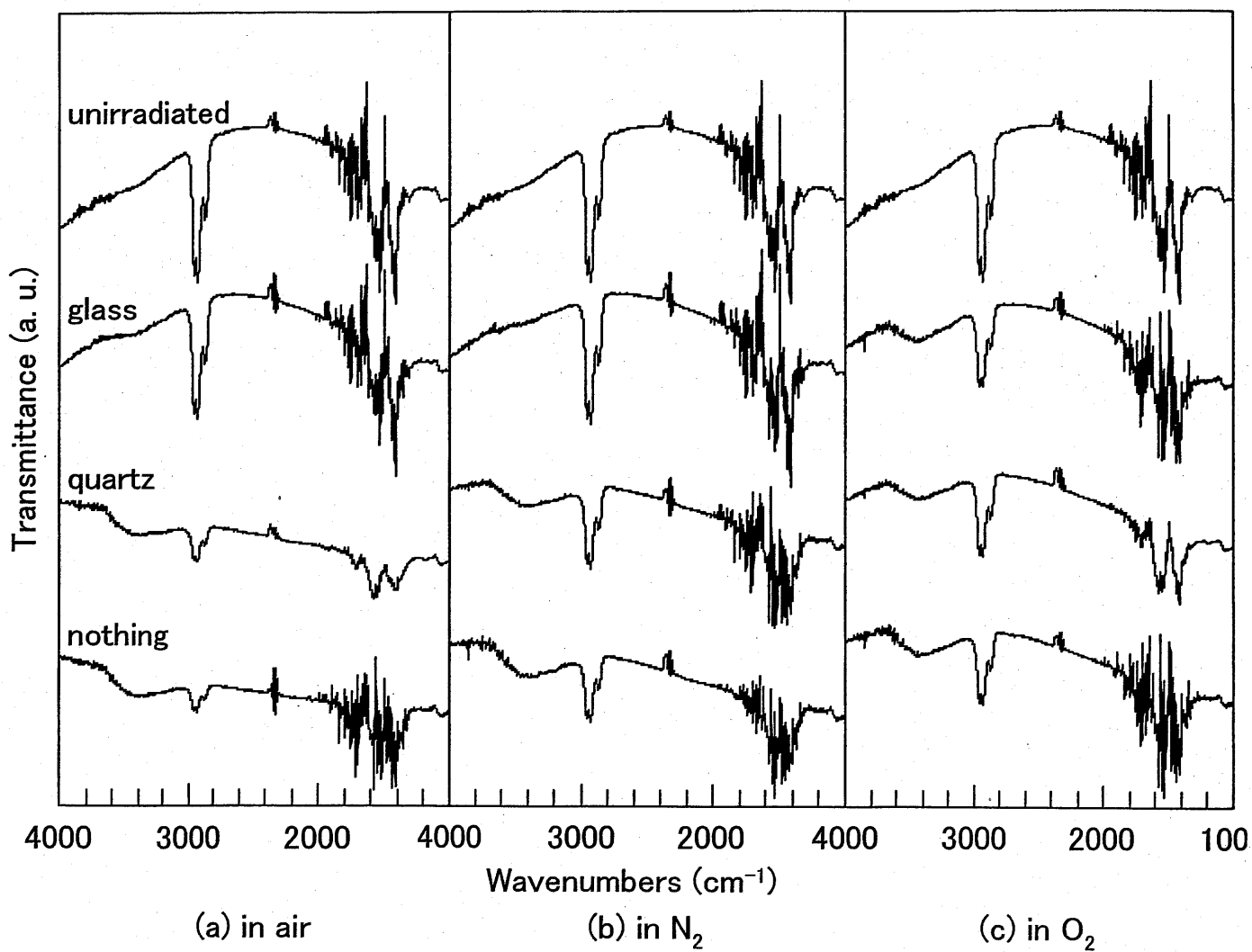


図6-10 UV照射雰囲気による非照射領域のFT-IRスペクトル(60分照射)



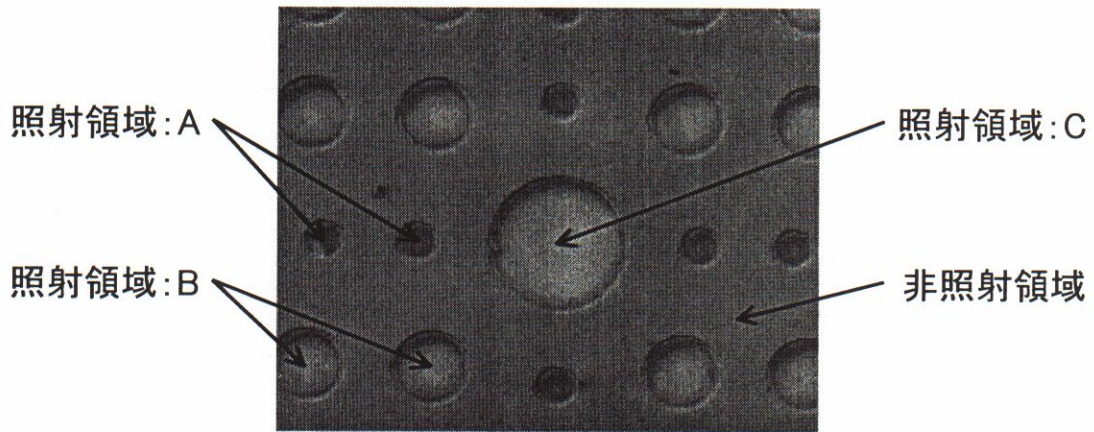


図6-11 大気中UV120分照射直後の前駆体膜表面

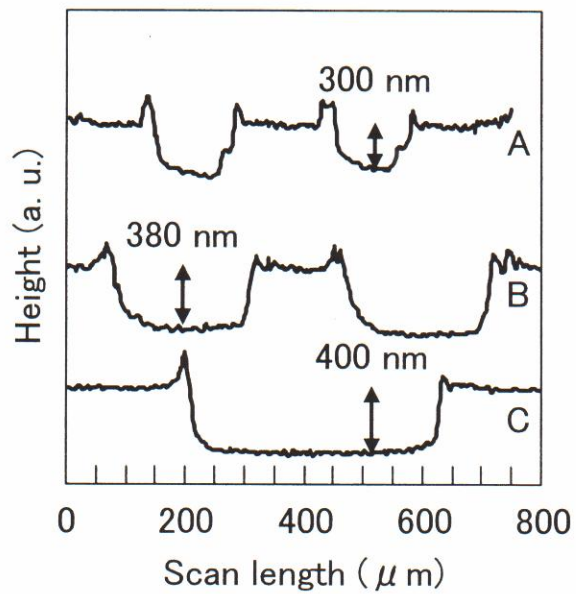


図6-12 大気中UV120分照射による照射/非照射領域の段差



マスクのアスペクト比が影響したと考えられる。また、図 6-13 より、 $N_2$  雰囲気照射でも図 4-12 の結果と同程度に照射領域の膜厚は減少した。第 4 章でも述べたが、30 分照射では照射領域は柔らかく、段差計の針が若干膜に食い込むために明瞭なデータは得られなかった。

一方、図 6-14 より、 $O_2$  雰囲気照射では照射領域の膜厚が増加し、図 4-12 の結果とは逆であった。30 分照射では  $N_2$  雰囲気と同じく明瞭なデータは得られなかったが、60 分と 90 分照射の場合には照射領域の増加が明確となった。しかし、照射時間やマスク径との相関はなかった。120 分照射では、段差計の針が照射領域に差し掛かると上昇し、その後は少しずつ膜に食い込んでいった。図の様なプロファイルとなった原因は膜が針圧に負けたと考えられ、実際には膜厚が増加していると推測される。

### 6.5.3 ネガ型パターン形成のメカニズム

6.1.2 で述べた様に、これまでに報告されている直接フォトリソグラフィ法では、照射領域が残存するネガ型パターンが得られている。本論文でもネガ型パターンが得られ、その UV 照射条件は、主に大気中での 60, 120 分照射であった。この形成メカニズムについて考察する。

図 6-10(a)のガラスを介した場合の FT-IR より、非照射領域は、前駆体構造が殆ど分解されないために現像溶媒のキシレンに溶解する。一方、照射領域は、第 4 章で述べた様に UV の光子エネルギーによって前駆体構造の C=O 結合以外は切断される。切断された C, H, O は  $CO_2$ ,  $H_2O$  ガスとなって揮発し、金属元素  $M$  はプロトンを結合して水酸化物  $M-OH$  を形成する。この様に、親油基を失うために現像溶媒に対して不溶になり、基板上に残存したと考えられる。

ネガ型パターンが形成可能となるポイントは、照射領域が現像溶媒に対して溶解あるいは不溶になるかであり、前駆体膜の基板に対する密着性の変化が影響する。この変化を膜厚に言い換えると、図 4-12 より照射領域の膜厚が照射前の約 60%以下になった場合に、上述した反応によって密着性が大きく変化したという事ができる。

### 6.5.4 ポジ型パターン形成のメカニズム

本論文ではポジ型パターンという興味深い結果が得られ、その UV 照射条件は、主に  $O_2$  雰囲気での 30, 60(, 120)分照射であった。この形成メカニズムを図 6-15(a), (b)を用いて考察する。

図 6-10(c)のガラスを介した場合の前駆体膜の FT-IR より、非照射領域では前駆体構造でのメチルやメチレンが分解され-OH 伸縮が現れている。これはオゾン

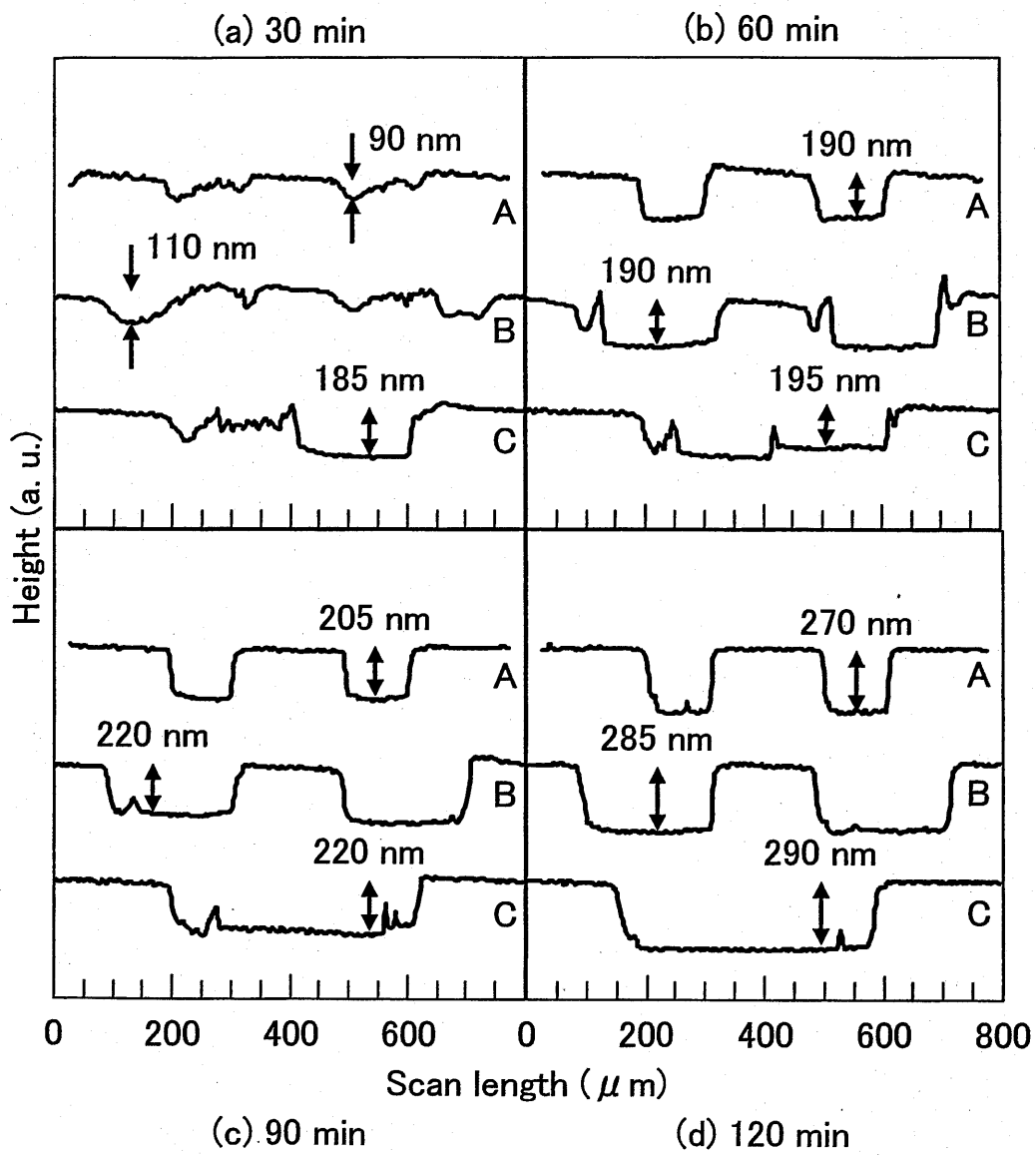


図6-13  $\text{N}_2$ 雰囲気UV照射による照射/非照射領域の段差

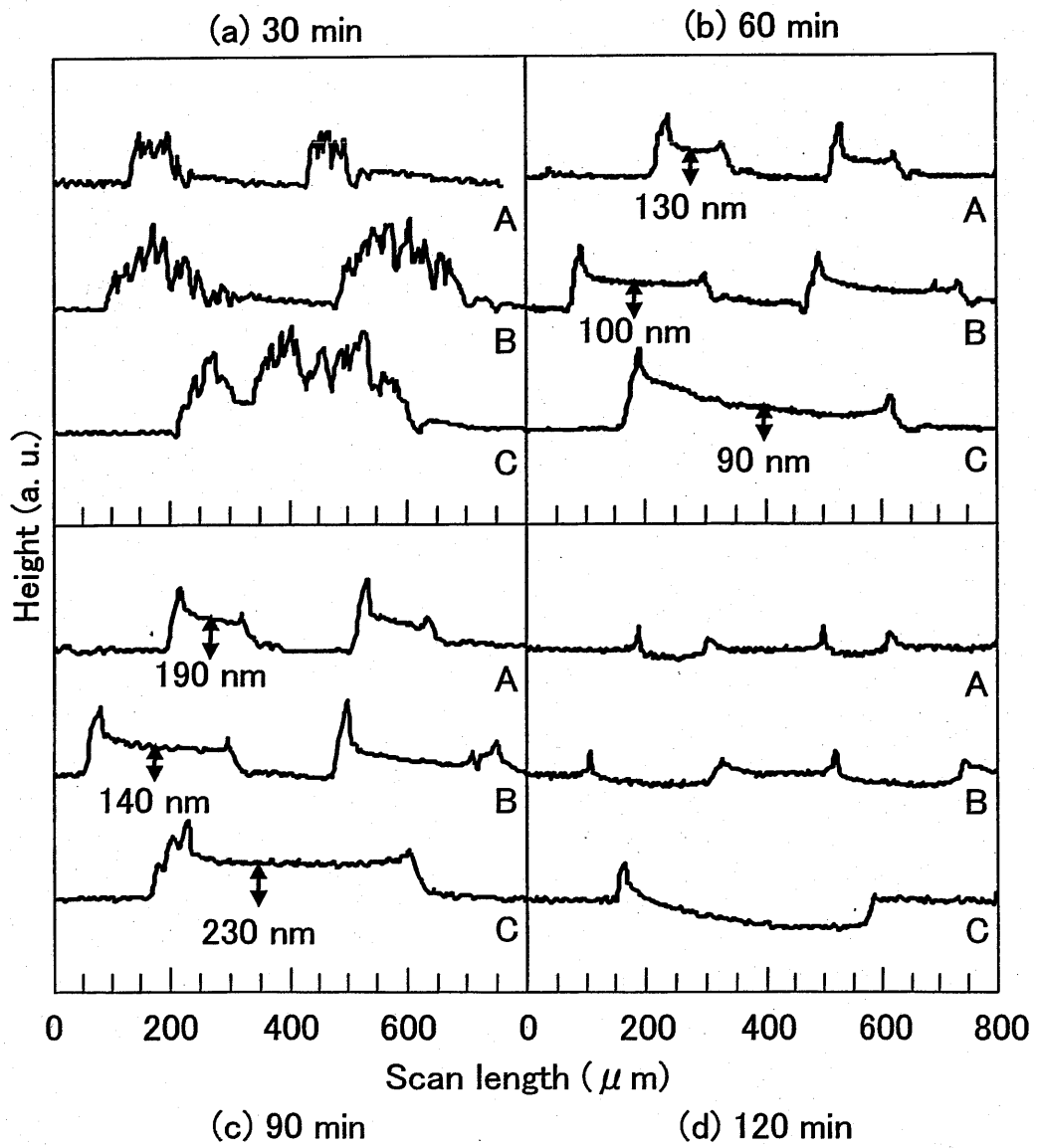
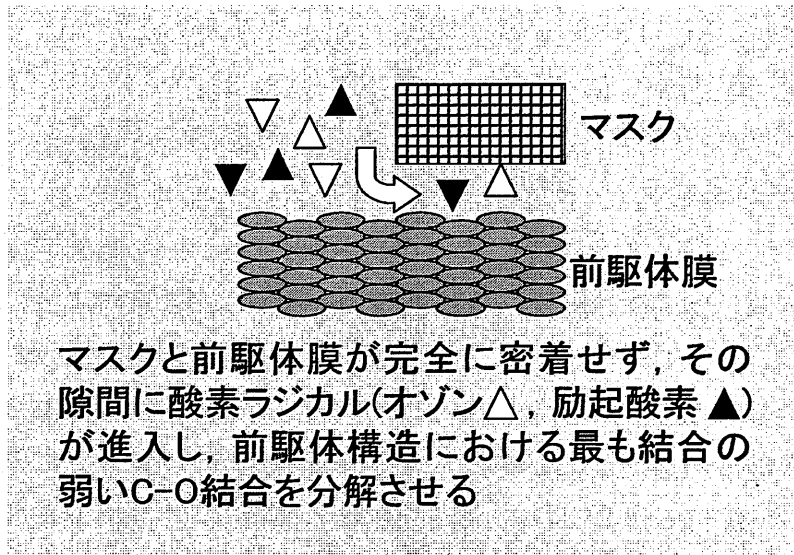
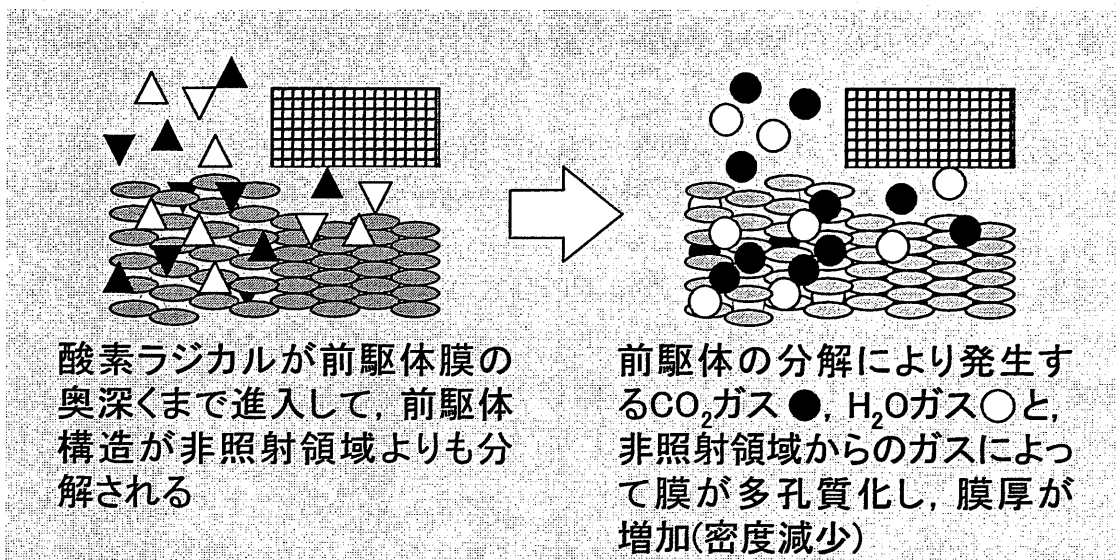


図6-14 O<sub>2</sub>雰囲気UV照射による照射/非照射領域の段差



(a) 非照射領域



(b) 照射領域

図6-15 ポジ型パターン形成時の照射/非照射領域の考察

や励起酸素の効果と考えられる。本論文でのパターンニング方法はメタルマスクと前駆体膜が完全に密着せず、その間には隙間があると推測される。この隙間にオゾンや励起酸素が進入して前駆体を分解し、現像溶媒のキシレンに溶解しなくなったと考える。しかしながら、この非照射領域での膜厚変化は殆どなかった。一方、照射領域は普通に  $O_2$  雰囲気照射した場合であり、図 6-10(c)の FT-IR より、非照射領域と同等に前駆体が分解している事が分かる。

直接フォトリソグラフィ法によるポジ型パターン形成の報告例は、現段階では 1 件存在する<sup>13)</sup>。その報告では、「化学修飾した  $Al_2O_3$  ゲル膜に  $F_2$  レーザ ( $\lambda = 157$  nm) 照射を行うと、光励起で発生する CO ガスや分解生成物が前駆体膜内に残留する。その結果、体積の増加、即ち密度が減少し、膜が多孔質化する事で現像液に溶解する。」と説明している。ここで図 6-14 の膜厚変化に着目すると、ポジ型パターンが得られた  $O_2$  雰囲気照射における照射領域では膜厚が増加した。つまり、前駆体膜が多孔質化した事によって現像溶媒のキシレンに溶解したと考えられる。この多孔質化した原因は、照射領域の場合はオゾンや励起酸素が前駆体膜の奥深くまで入り込み、非照射領域よりも前駆体を分解させる事ができる。そして、照射領域の分解に伴って発生する  $CO_2$ ,  $H_2O$  ガス、更には非照射領域から発生するガスが照射領域を通過して膜外に放出されるために、照射領域は多孔質化したと考えられる。

なお、 $N_2$  雰囲気での 30 分照射でもポジ型パターンとなった。この原因は、現段階での実験データでは明らかにできなかったが、 $N_2$  系ラジカルが影響していると考えられる。

## 6.6 ネガ／ポジ型条件 LSMO 薄膜の特性

UV-CSD 法を応用する事により、同じ前駆体溶液と同じメタルマスクから、ネガ型パターンとポジ型パターンが得られた。6.6 では、この両パターンが得られる条件で多結晶 LSMO 薄膜を作製し、ネガ／ポジ型条件での電気・磁気特性の変化を確認した。なお、ネガ型パターンは照射領域が残存する場合であり、大気中 60、120 分照射によって得られた。つまり、ネガ型 LSMO パターンの特性は、第 5 章の結果が適用できる。一方、ポジ型パターンは照射領域が溶解、即ち残存したのは非照射領域である。従って、ポジ型 LSMO パターンとして、オゾンや励起酸素のみの効果(以下 オゾン処理)による前駆体分解を併用して LSMO 薄膜を作製し評価した。

### 6.6.1 実験方法

UV 照射条件以外は第 5 章と同じ条件で LSMO 薄膜を作製した。UV 照射は、前駆体膜にガラスを載せた O<sub>2</sub> 雰囲気において 30～120 分間行った。即ち、UV を遮断し、オゾン処理のみで前駆体の分解を行った。評価方法は第 5 章と同じである。

### 6.6.2 電気・磁気特性

#### (1) 抵抗率

図 6-16 は、ネガ／ポジ型条件で UV 照射し、800℃焼成した LSMO 薄膜での抵抗率の UV 照射時間依存性を示す。図 6-16 より、綺麗なネガ型パターンが得られた大気中照射 120 分での LSMO 薄膜(以下 ネガ型 LSMO)と、比較的綺麗なポジ型パターンが得られたオゾン処理 60 分での LSMO 薄膜(以下 ポジ型 LSMO)を比較すると、ネガ型 LSMO の方が低抵抗である事が分かった。しかしながら、大気中照射とオゾン処理を施した LSMO 薄膜での抵抗率の UV 照射時間依存性に大きな違いはなかった。なお、共に 30 分照射を境に変化したが、この原因は第 5 章の 5.4.2 で述べたとおりである。

#### (2) 磁気抵抗

図 6-17 は、ネガ／ポジ型条件で UV 照射し、800℃焼成した LSMO 薄膜での室温・弱磁場(500 Oe)における MR 効果の UV 照射時間依存性を示す。図 6-17 より、ネガ型 LSMO とポジ型 LSMO の弱磁場 MR 比は殆ど同じであった。また、大気中照射とオゾン処理を施した LSMO 薄膜での弱磁場 MR 比には、照射時

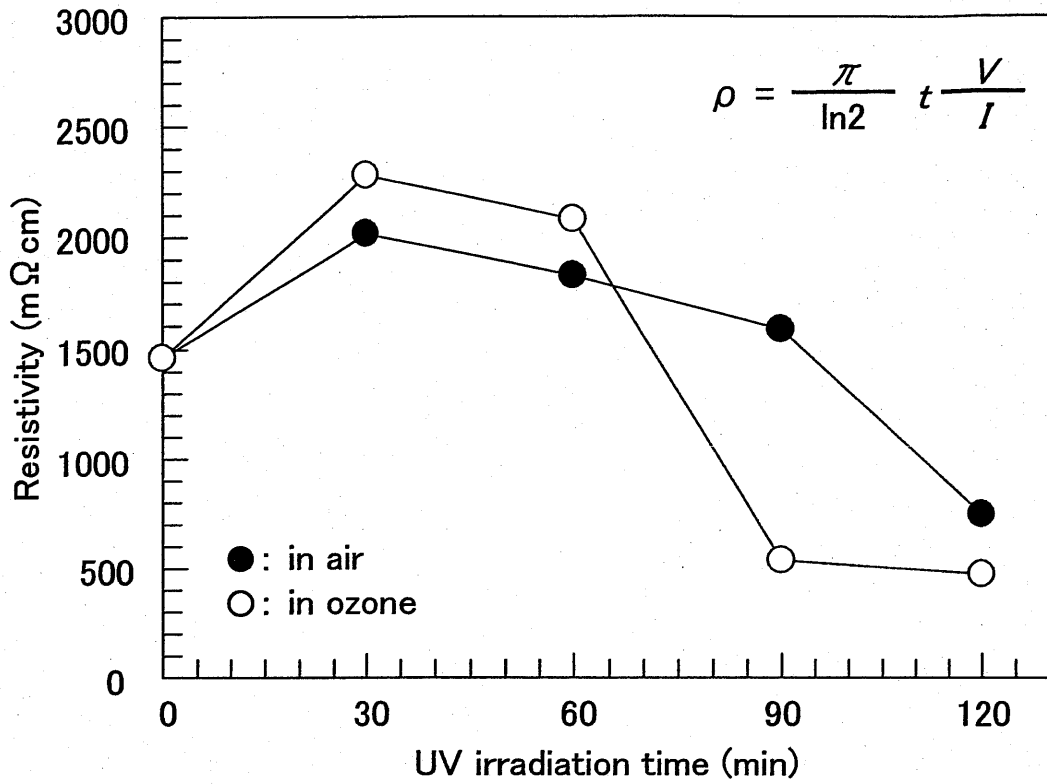


図6-16 ネガ/ポジ条件により800°C焼成したLSMO薄膜における抵抗率  $\rho$  (室温)のUV照射時間依存性

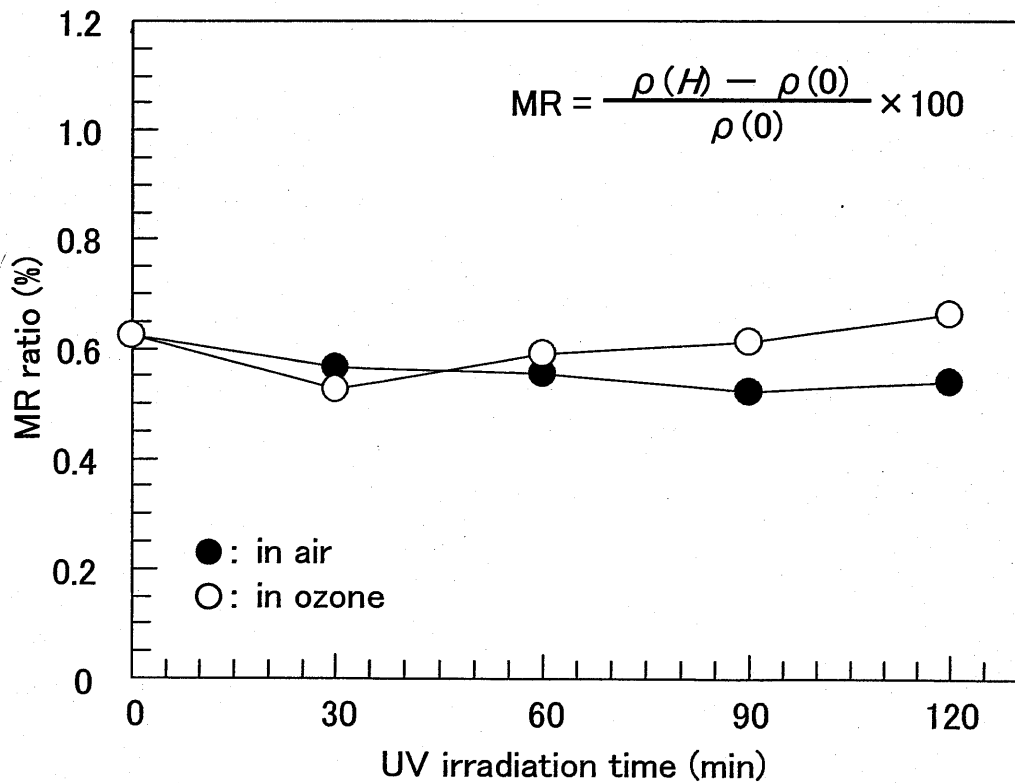


図6-17 ネガ/ポジ条件により800°C焼成したLSMO薄膜における弱磁場MR効果(室温, 500 Oe)のUV照射時間依存性

間による顕著な変化は現れず、大気中照射では若干の減少傾向、オゾン処理では若干の増加傾向であった。

## 6.7 パターニングの応用と展開

本章では、UV-CSD 法を応用したパターニング方法によって、ネガ型パターンとポジ型パターンを得る事ができ、その形成メカニズムの究明を主な目的とした。しかし、この 2 種類の LSMO パターンが実際にどの様に应用できるかは未定である。まして第 2 章で述べた様に、本論文で扱った LSMO は磁気抵抗材料としてはまだ実用化されておらず、LSMO パターンとしての応用は非常に困難である。

しかしながら、このパターニング方法は如何なる機能性酸化物薄膜のパターンでも形成する事が可能である。最近、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 (Pr, Ca)MnO<sub>3</sub> を用いた RRAM (Resistance RAM) と呼ばれる新規不揮発性メモリが提唱され<sup>14)</sup>、試作されている。RRAM は第 1 章で述べた様な精力的に研究されている MRAM や FeRAM よりも高性能化が可能であり、更には集積化に優れていると言われる。この RRAM は現時点では未知な部分が非常に多いが、試作メモリでは (Pr, Ca)MnO<sub>3</sub> を CSD 法によって Si/Pt 基板上に成膜している点が注目される。集積化のためには、微小パターンを一括して得る技術が要求され、この場合にはネガ型パターンが応用できる。一方、材料を変えても、ポジ型パターンの応用は現状では難しいと考えられる。

仮に両パターンの応用が可能であるとする。本章で得られたパターンは前駆体膜 1 層のみである、即ち、本焼成後の膜厚は 50 nm 程度である。この様に非常に薄い薄膜で良好な特性を得る事は難しく、この 2~3 倍の膜厚が求められる。この要求を可能とする様に前駆体膜を厚くしても、今度は前駆体膜に対する UV 照射時間が更に長くなるという問題が生じると考えられる。以上より、本章でのパターニング方法の応用には更なるプロセスの検討が必要である。



## 6.8 本章の結論

本章では、UV-CSD 法を応用したレジストレスでのパターンニング方法の開発を行った。なお、出発原料の前駆体には 2 エチルヘキサン酸金属塩、基板には Si/SiO<sub>2</sub>、UV 照射装置には低圧水銀ランプ( $\lambda = 185, 254 \text{ nm}$ )内蔵の UV オゾンクリーナを主に用いた。

現像溶媒はキシレンに決定し、現像方法はディッピングと超音波洗浄を併用した。主に UV 照射雰囲気と照射時間、そして、現像条件を検討した結果、同じ前駆体溶液と同じメタルマスクから、ネガ/ポジ型の両パターンを得る事に成功した。この原因は、照射/非照射領域の溶解性の違いと考えられる。

直接フォトリソグラフィ法では、照射領域が残存するネガ型パターンが一般的である。本章でネガ型となった UV 照射条件は、主に大気中 60, 120 分照射の場合であった。照射領域の前駆体が UV の光子エネルギーによって C=O 結合以外は切断され、切断された C, H, O は CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ガスとなって揮発する。そして、金属元素 *M* とプロトンが結合して水酸化物 *M*-OH を形成し、親油基を失うために有機溶媒に不溶となり、基板上に残存したと考えられる。一方、ポジ型という興味深い結果が得られた UV 照射条件は、主に O<sub>2</sub> 雰囲気 30, 60 分照射の場合であった。マスクと前駆体膜は完全に密着しておらず、この隙間にオゾンや励起酸素が進入し前駆体を分解させて非照射領域は残存する。この時、照射領域の前駆体も分解されるが、発生する CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ガスによって膜が多孔質化し、現像溶媒のキシレンに溶解したと考えられる。

ネガ/ポジ型条件で UV 照射し、800°C 焼成した LSMO 薄膜での抵抗率と室温・弱磁場における MR 効果には、ネガ/ポジ型による顕著な違いは現れなかった。

## 参考文献

- 1) 新無機膜研究会: 新機能薄膜技術の最新動向に関する調査報告書Ⅲ (1998) p. 12.
- 2) 峠登: セラミックス, **37** (2002) 161.
- 3) N. Tohge: NEW CERAMICS, No.7 (1995) 1.
- 4) A. Yoshinaka and K. Onozawa: NEW CERAMICS, No.4 (1996) 24.
- 5) A. Yokoo, M. Nakao, H. Yoshikawa, H. Masuda and T. Tamamura: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 7268.
- 6) F. G. Araujo *et al.*: J. Sol-Gel Sci. Tech., **2** (1994) 729.
- 7) T. Ohishi *et al.*: NEW CERAMICS, No.7 (1995) 7.
- 8) M. Yokoyama *et al.*: SID 94 DIGEST (1994) 936.
- 9) T. Yogo and S. Hirano: J. Am. Ceram. Soc., **78**[6] (1995) 1649.
- 10) N. Soyama, G. Sasaki, T. Atsuki, T. Yonezawa and K. Ogi: ISAF 94 Proceeding of the Ninth IEEE (Cat. No.94CH3416-5) 408.
- 11) N. Tohge: J. Ceram. Soc. Jpn., **160**[2] (1998) 183.
- 12) S. Maekawa and T. Ohishi: J. Sol-Gel Sci. Tech., **2** (1994) 497.
- 13) S. Takeda, Y. Ikuta, M. Hirano and H. Hosono: J. Mater. Res., **16** (2001) 1003.
- 14) S. Q. Liu, N. J. Wu and A. Ignatiev: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 2749.

## 第 7 章 総括

本論文は、室温・弱磁場において急峻な磁気抵抗(MR)変化を示し、ハーフメタルと提唱され大きな可能性を秘めたペロブスカイト型 Mn 酸化物(La, Sr)MnO<sub>3</sub>(LSMO)に着目した。LSMO 薄膜は化学溶液堆積(CSD)法により作製し、そのMR効果について論じた。また、UV照射を併用したUV-CSD法によりLSMO薄膜を作製し、そのUV照射効果について論じた。そして、UV-CSD法を応用したパターンニング方法を開発し、パターン形成メカニズムについて論じた。第3章から第6章までで得られた研究成果を以下に総括した。

第3章では、CSD法によりLSMO薄膜をSrTiO<sub>3</sub>とSi/SiO<sub>2</sub>基板上に作製し、微細構造と電気・磁気特性における本焼成温度依存と使用基板依存について評価した。

何れのLSMO薄膜もランダム配向の多結晶体であり、その粒・粒界構造を確認した。室温・弱磁場(500 Oe)におけるMR効果は、900°C焼成までは本焼成温度が高い方が大きく、基板にはSi/SiO<sub>2</sub>を用いた方が大きく現れた。

多結晶ペロブスカイト型Mn酸化物における弱磁場MR効果は、「局在スピンの強磁性的配列」と「スピン偏極粒間トンネル」の効果が共存する。MR比が増加した原因は、本焼成温度が高い場合は磁化の増加であり、Si/SiO<sub>2</sub>基板を用いた場合は小さな結晶粒で構成され粒界でのトンネル効果が多く現れるからである。しかしながら、900, 925°C焼成Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO薄膜でのMR比増加の原因は異なる。900°C焼成ではLSMO薄膜とSi/SiO<sub>2</sub>基板が反応して生成物(La, Sr, Mn)-Si-Oが主に粒界に形成される。その結果、トンネル障壁の高さが最大となり、磁場印加によって伝導電子が粒間を一気にトンネルして抵抗変化率が大きくなったと考えられる。

第4章では、CSD法により得た前駆体膜にUV照射し、照射雰囲気と照射時間による前駆体の改質状態について検討した。前駆体は2エチルヘキサン酸金属塩、基板はSi/SiO<sub>2</sub>、UV光源は主に低圧水銀ランプを用いた。

前駆体の分解・揮発には大気中120分照射が最も効果的であった。O<sub>2</sub>はUV( $\lambda$ =185 nm)を吸収してオゾンを生じ、オゾンはUV( $\lambda$ =254 nm)を吸収して励起酸素を発生させる。この光化学反応が影響したと考えられる。つまり、前駆体はフォトンエネルギーによりC, H, O, C=O, -OM(M:金属元素)に分解される。C, H, Oは

発生したオゾンや励起酸素と結合して  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ガスとなって膜から揮発し, H と,  $-\text{OM}$  は  $M-\text{OH}$  を形成して膜内に残留する。この様に大気中照射では UV とオゾンの効果, 更にはオゾン発生に影響を及ぼす水分量が関連していると考えられる。しかし, 他の原因も考えられ様々な要因が複雑に関連していると思われる。

第 5 章では, 前章までの結果に基づき, 大気中での UV-CSD 法により LSMO 薄膜を作製し, 微細構造と電気・磁気特性における UV 照射効果について評価した。前駆体溶液, 基板, UV 光源は第 4 章と同じである。

CSD 法での結晶化温度は  $750^\circ\text{C}$  であったが, UV120 分照射によって  $725^\circ\text{C}$  での結晶化が可能となった。また, 120 分照射した  $800^\circ\text{C}$  焼成 LSMO 薄膜の膜表面が平坦となった。 $800^\circ\text{C}$  焼成 LSMO 薄膜の抵抗率は 30 分照射を境に変化し 120 分照射では CSD 法で作製した場合よりも低抵抗となった。しかし, 室温・弱磁場 (500 Oe) における MR 効果には, UV 照射の影響は殆ど現れなかった。

CSD 法では, 仮焼成での熱エネルギーにより前駆体中の金属元素は酸化物, 炭酸塩を形成する。一方, UV-CSD 法では, 仮焼成前の UV 照射によって金属元素は融点の低い水酸化物を形成する。そして, 仮焼成では固相反応が始まり低温化が可能になったと考えられる。また, 抵抗率の変化には表面モフォロジイの変化が影響したと考えられる。つまり, UV 照射は前駆体膜の表面側から行い, 照射時間の増加とともに硬化していくと考えられる。その後の仮焼成では基板側から一気に加熱し, その時に発生する  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ガスなどの放出経路が CSD 法と UV-CSD 法では異なり, 表面モフォロジイに影響したと考えられる。

第 6 章では, UV-CSD 法を応用したレジストレスでのパターンニング方法の開発を行った。前駆体溶液, 基板, UV 光源は第 4 章と同じである。

前駆体膜上にメタルマスクを載せて UV 照射し, 照射雰囲気と照射時間, そして現像条件を検討した結果, 同じ前駆体溶液と同じメタルマスクから, ネガ/ポジ型の両方のパターンを得る事に成功した。

照射領域が残存するネガ型パターンとなった照射条件は, 主に大気中 60, 120 分照射であった。照射領域の前駆体は光子エネルギーによって分解され, 金属元素は水酸化物を形成する。この時に親油基を失うため, 現像溶媒のキシレンに不溶になったと考えられる。ポジ型という興味深い結果が得られた照射条件は, 主に  $\text{O}_2$  雰囲気 30, 60 照射であった。マスクと前駆体膜は完全に密着しておらず, この隙間にオゾンや励起酸素が進入して前駆体を分解させて非照射領域は残存する。また, 照射領域の前駆体も分解されるが, 同時に発生する  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ガスによって膜が多孔質化して, キシレンに溶解したと考えられる。また, ネガ

／ポジ型条件で作製し、800℃焼成した LSMO 薄膜における抵抗率と室温・弱磁場における MR 効果には、ネガ／ポジ型による顕著な違いは現れなかった。

本論文にて得られた多結晶 LSMO 薄膜における MR 比の最高値は、室温・弱磁場(500 Oe)の測定条件では 900℃焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の 1.09%であり、10 K・強磁場(5 T)では 800℃焼成 Si/SiO<sub>2</sub>/LSMO 薄膜の 51.1%であった。他成膜法による LSMO 薄膜の MR 比と比較すると 1.09%は比較的大きな値である。弱磁場での MR 比増加には、若干の不純物相の存在が重要であり、CSD 法により小さな結晶粒が得られ「スピン偏極粒間トンネル」効果の増加が原因に挙げられる。しかし、磁気抵抗材料として応用するためには MR 比は非常に小さく、900℃という本焼成温度も半導体プロセスへの応用を考慮すると非現実的な温度である。

LSMO 薄膜の結晶化温度の低下や特性改善をねらい UV-CSD 法により LSMO 薄膜を作製した。その結果、結晶化温度は若干低下したが、MR 比は殆ど変化しなかった。しかし、前駆体の分解・揮発が UV 照射雰囲気大きく依存する事が明らかとなった。この UV-CSD 法を応用してネガ／ポジ型パターンが得られた。仮に両パターンの実用化が可能となっても、現段階でのパターンは前駆体膜 1 層のみである、即ち、本焼成後の膜厚は約 50 nm であり良好な特性を得る事は難しく、この 2～3 倍の膜厚が求められる。しかしながら、前駆体膜を厚くした場合には、UV 照射時間が更に長くなるという問題が生じると考えられ、このパターンニング方法の応用には更なるプロセスの検討が必要である。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 (Pr, Ca)MnO<sub>3</sub> を用いた不揮発性メモリ RRAM について最後に言及した。この新規メモリが不揮発性メモリの本命となった時、本論文の研究成果は十分ではないが、CSD 法による Mn 酸化物の作製、UV-CSD 法を応用したパターンニング方法が何らかの形で貢献できる事を期待する。

## 謝辞

本論文は、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 演算・記憶素子科学講座において研究したものです。本研究を行うに際し、塩寄 忠 教授、岡村 総一郎 助教授には数々の御助言と激励の御言葉を頂きました事を深く感謝いたします。本研究科の第一期生として5年間で研究成果をまとめる事ができたのも両先生方の御陰であります。また、演算・記憶素子科学講座の西田 貴司 助手、武田 博明 助手には主に評価装置の使用方法や備品発注でお世話になり、更には数々の御助言を頂きました事を深く感謝いたします。

副指導教官であり論文審査をして頂いたメゾスコピック物質科学講座 榎間 博 教授(松下電器産業(株) 中尾研究所 技術基盤強化室 主幹技師)には数々の有益な御助言を頂き、更には同 先端技術研究所でのVSM, PPMS測定などに多大な御協力を頂きました事を深く感謝いたします。

論文審査をして頂いた高分子創成科学講座 藤木 道也 教授には有益な御助言を頂き、FT-IR測定に御協力を頂きました事を深く感謝いたします。

VSM, PPMS測定は松下電器産業(株) 先端技術研究所において行いました。装置利用を快諾して頂いた同 ナノテクノロジー研究所 電子材料グループ 主席研究員 足立 秀明 博士、同研究グループの皆様に深く感謝いたします。また、測定方法を直接教えて頂いたメゾスコピック物質科学講座の竹内 学 氏、松田 大 氏に感謝いたします。

FT-IR測定でお世話になりました川添 直輝 博士(高分子創成科学講座 前教務職員)に深く感謝いたします。

奈良での5年間の研究生活では、演算・記憶素子科学講座およびメゾスコピック物質科学講座の同輩や後輩の皆様には公私両面で大変お世話になりました。どうもありがとう。

奈良先端科学技術大学院大学への進学を薦めて頂いた、静岡理工科大学 電子工学科 小川 敏夫 教授に深く感謝いたします。

最後に、大学院への進学を快諾し、更には学生生活を支え続けてくれた母親、兄妹、そして、亡き父親に心から感謝いたします。

## 研究業績

### 発表論文

- 1) K. Tanaka, S. Okamura and T. Shiosaki: "Fabrication of Perovskite Manganite (La, Sr)MnO<sub>3</sub> Thin Films by Chemical Solution Deposition and Their Low-field Magnetoresistance Properties at Room Temperature", Jpn. J. of Appl. Phys., **40** (2001) 6821-6824.

### 本研究に関する学会発表

- 1) 田中 清高, 岡村 総一郎, 塩寄 忠:「化学溶液堆積法による(La, Sr)MnO<sub>3</sub> 薄膜の作製」, 第 46 回応用物理学関係連合講演会 30p-ZN-3(1999年3月, 東京理科大学野田校舎)
- 2) 田中 清高, 岡村 総一郎, 西田 貴司, 塩寄 忠:「焼成条件による CSD 成膜(La, Sr)MnO<sub>3</sub> 薄膜の磁気抵抗特性の変化」, 第 60 回応用物理学会 学術講演会 1p-ZE-2(1999年9月, 甲南大学)
- 3) 田中 清高, 岡村 総一郎, 西田 貴司, 塩寄 忠:「Si 基板に成膜した(La, Sr)MnO<sub>3</sub> 薄膜の磁気抵抗特性」, 第 47 回応用物理学関係連合講演会 30p-P14-4(2000年3月, 青山学院大学)
- 4) 田中 清高, 岡村 総一郎, 塩寄 忠:「化学溶液堆積法による(La, Sr)MnO<sub>3</sub>/PZT ヘテロ構造の作製」, 第 61 回応用物理学会学術講演会 3a-V-8(2000年9月, 北海道工業大学)
- 5) 田中 清高, 岡村 総一郎, 塩寄 忠:「UV-CSD 法による多結晶(La, Sr)MnO<sub>3</sub> 薄膜の作製」, 第 49 回応用物理学関係連合講演会 28p-YB-11(2002年3月, 東海大学湘南校舎)
- 6) 田中 清高, 岡村 総一郎, 塩寄 忠:「UV 照射を応用した CSD 法による機

能性薄膜の作製」, 第 35 回照明学会全国大会 161(2002 年 8 月, 中京大学)

- 7) 田中 清高, 岡村 総一郎, 塩寄 忠:「機能性酸化物のネガ/ポジ型レジストレスパターンニング技術」, 第 63 回応用物理学会学術講演会 26p-N-1(2002 年 9 月, 新潟大学)