

論文内容の要旨

博士論文題目 紫外線照射を併用した化学溶液堆積法による (La, Sr)MnO₃ 薄膜の作製と評価およびそのパターンニングに関する研究

氏名 田中 清高

これまでの電子デバイスは、電子の持つ「電荷」あるいは「スピン」のいずれかを活用してきた。これに対し、より一層の高機能化・高性能化を目指し、その双方を活用するスピンドバイスという概念が新たに提案されている。このスピンドバイスを実現するためには、物質内での電子のスピンを制御する必要がある。ペロブスカイト型マンガン酸化物 (La_{0.67}Sr_{0.33})MnO₃ (LSMO) は、スピン偏極率が 1 に近いハーフメタルの一種であり、スピンドバイスへの応用が期待されている材料である。本研究は、そのデバイス応用を念頭に置き、室温・弱磁場で比較的大きな磁気抵抗効果を示す LSMO 薄膜の作製ならびにその微細加工法の確立を目的として行われたものである。

本論文は 7 章から成っており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、巨大磁気抵抗効果の発見からスピンドバイスへの展開の流れを記し、本研究の位置付けと目的を明確にした。

第 2 章では、ペロブスカイト型マンガン酸化物に関し、文献調査により得られた知見をまとめた。

第 3 章では、化学溶液堆積 (CSD) 法による多結晶 LSMO 薄膜作製において、基板種や焼結温度が室温・弱磁場 (500 Oe) での磁気抵抗効果に及ぼす影響について検討した。その結果として、Si/SiO₂ 基板を用い、焼結温度を 900℃ とすることで、LSMO 薄膜に関して従来報告されている値よりも大きな 1.09% という磁気抵抗変化を得た。磁気抵抗変化を、局在スピンの強磁性的配列による粒内磁気抵抗効果とスピン偏極した伝導電子による粒間トンネル効果の影響に分けて考察し、LSMO 薄膜への Si の拡散による結晶粒成長抑制と粒間トンネル障壁高さの増大が磁気抵抗特性向上の原因であると結論づけた。

第 4, 5 章では、CSD 法において前駆体膜への紫外 (UV) 線照射を併用する UV-CSD 法の効果について述べた。FT-IR 分析により、各種雰囲気における UV 照射によるカルボン酸塩前駆体の分解過程を明らかにした。また、大気中 UV-CSD 法により、LSMO 薄膜結晶化に必要な温度が 25℃ 低下することを見出した。解析結果をもとに、UV 照射による前駆体の分解が、通常の熱プロセスによる分解とは異なり、Sr 元素が融点の高い炭酸塩を経ずに LSMO ペロブスカイト相へ結晶化するため、結晶化温度の低下がはかられたと結論づけた。

第 6 章では、前駆体膜へのマスクを通した UV 照射とそれに引き続く現像処理による新規パターンニング法を提案した。大気中で UV 照射を行うことで、照射部の光分解による溶解性の低下を利用してネガ型パターンニングが可能であることを示すとともに、酸素雰囲気中で UV 照射を行うことで、逆に非照射部を残すポジ型パターンニングが可能であることを見出した。磁気抵抗効果については、ネガ/ポジの両パターンとも、ほぼ同じ特性を示した。

第 7 章では、本研究で得られた成果を総括した。

以上、本研究では、室温・弱磁場で比較的大きな磁気抵抗比を示す LSMO 薄膜の作製ならびにそのパターンニングに成功しており、今後のデバイス応用への発展が期待される。

氏名	田中 清高
----	-------

(論文審査結果の要旨)

1988年のBaibichらによる巨大磁気抵抗(GMR)効果の発見以来、電子の持つ電荷とスピンの双方を利用するスピンドバイスの研究が活発になっている。ペロブスカイト型マンガン酸化物(La, Sr)MnO₃ (LSMO)は、Mn³⁺イオン 3d軌道上の伝導電子のスピンの影響を受けて一方に偏極しているハーフメタルと見られており、大きなトンネル磁気抵抗効果を示す材料として期待されている。LSMO は比較的良好に研究されている材料ではあるが、実用化に際して重要となる薄膜化や室温・弱磁場での振舞いに関しては、十分には検討されていない。

本論文は、LSMO の実用デバイスへの応用を志向したものであり、大きくは2つの部分から構成されている。1つは、化学溶液堆積(CSD)法による LSMO 薄膜の作製ならびにその磁気特性評価に関するもの、もう1つは CSD 成膜過程における前駆体膜への紫外線(UV)照射による膜質改善とパターンニングに関するものである。具体的には、以下のような成果を得ている。

第3章では、作製した多結晶 LSMO 薄膜の基本特性として、温度 10 K、印加磁場 50 kOe で 51%の磁気抵抗比を得ており、CSD 法でも他の方法で作製したものと遜色の無い高品質な薄膜が得られることを示している。CSD 法は比較的安価な成膜方法であり、これにより高品質 LSMO 薄膜が得られることを示したことは実用上価値がある。更に、基板種や焼結条件による磁気抵抗効果の変化について検討し、不純物拡散による結晶粒の成長抑制と粒間トンネル障壁高さの増大により、室温・弱磁場(500 Oe)でも 1.09%という比較的大きな磁気抵抗比を得ることに成功している。

第4,5章では、前駆体膜への UV 照射により、焼結温度の低下ならびに膜表面の平坦化に成功している。FT-IR 分析により、UV 照射による前駆体の変化を調べ、カルボン酸金属塩前駆体の分解過程の違いがその原因であることを示している。

第6章では、前駆体膜へのマスクを通しての UV 照射とそれに引き続く現像処理により、前駆体段階でパターン化し、その後の熱処理で残留有機物の除去と目的のペロブスカイト相への結晶化を行うパターンニング法を提案している。特筆すべきは、同じ前駆体を用い、UV 照射時の雰囲気は大気/酸素とすることで、それぞれネガ型/ポジ型のパターンを得ることに成功している点である。露光感度や選択性の点ですぐに実用技術へ展開できる訳ではないが、これまでに無い全く新規な現象の発見として評価できる。

以上のように、本論文は、LSMO 薄膜の作製法としての CSD 法の有用性を示すとともに、ネガ型/ポジ型両パターンが作製可能な新規パターンニング法を提案しており、LSMO 薄膜の磁気抵抗素子への実用化に向けて重要な結果を得ていると言える。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。