

# 応用へ向けた遷移金属酸化物薄膜の製膜手法開発

中島智彦

産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門

多くの酸化物で様々な電気、磁気、光学的機能性が見出され、電子デバイスやディスプレイ材料へ応用されている。応用上、多くの材料が薄膜の形態をとるため、これら酸化物材料の製膜手法も数多く研究されてきた。多くの物理・化学蒸着法などの気相法、または化学溶液法などが開発されている。ゾル・ゲル法や MOD 法などの化学溶液法は細かな膜厚の制御や緻密さでは気相法に劣るが、その簡便さや、面積化が可能なこと、コストの安さから応用上の期待は大きい。しかし、化学溶液法にも大きな弱点がある。通常製膜プロセスの最後に酸化物薄膜を熱反応によって結晶化させるが、高温に弱い基板とのマッチングによっては適用が不可能となることである。そこで我々は化学溶液法の弱点を克服するため、従来のマクロな加熱プロセスの代わりに紫外光照射を行うことによって酸化物材料を結晶化させることを試みた。

我々が開発を進める紫外光照射プロセス“塗布光照射法”は、有機金属溶液を基板の上に塗布した後、塗布基板の上に直接紫外光を照射して酸化物へと結晶化させる手法である<sup>1,2</sup>。紫外パルス光源にはエキシマレーザーを用いている。我々は、これまでの研究により作製を試みる材料及び基板の光吸収が非常に重要であるもののPhoto-thermalな加熱効果だけでは結晶成長を説明できないことを明らかにしたが、紫外光照射下で起こる結晶成長機構の十分な理解には到っていなかった。そこで現在、塗布光照射法における結晶成長をより定量的に評価し、メカニズムを詳細に調べること、またそれを踏まえて本手法をよりユニバーサルなものにすることを目的として研究を行っている。

様々な基板・レーザー波長効果の研究を通し、パルス紫外光照射下において、Photo-thermalなレーザー加熱効果の他に、反応系中に存在する規則結晶格子の光吸収によるPhoto-chemicalな反応によって結晶化(bond形成)が強く促進されることを明らかにした。これを利用して単結晶基板上でエピタキシャル成長を選択的に誘起することを可能にしている。また、多結晶薄膜の成長においてPhoto-thermalな加熱効果がどういった条件で有効になるのか、つまりレーザー照射下において多結晶の結晶成長核形成に重要なパラメータは何であるのかを明らかにした<sup>3</sup>。また、これまで本手法を用いてペロブスカイトやルチル構造など基本的な結晶構造を持つ物質の他、Aサイト秩序型ペロブスカイト構造のような特殊なカチオン自己配列を伴う物質の製膜にも成功しており<sup>4</sup>、本手法の適用範囲の広さを実証している。

この光を使った製膜手法の大きな特徴は、そのオンデマンド性にある。光照射を行った部分だけを結晶化させる低温製膜手法であるため、パターンニング製膜においても大きな効果を発揮する。例えばフォトマスクを使用したパターンニング製膜の他にインクジェットプリンタやディップペンなどを使用して原料溶液を塗布し、光照射によって結晶化させる簡便なマテリアルダイレクトライティングが可能である。リソグラフィ手法と異なるボトムアップの酸化物パターンニング製膜手法といえる。製膜・パターンニング手法の他、本手法を用いて作製したペロブスカイト型Mn酸化物の細線状単結晶薄膜の物性についても報告する。強磁性金属・反強磁性絶縁体のマイクロ相分離を示す組成の材料をミクロンスケールで細線状にパターンニング製膜し、その細線幅と電気抵抗のプローブ幅を制御して、物性の変化を調べた。その結果、マイクロ相分離の相分離サイズ・各相のポピュレーションと電気抵抗のプローブ幅の相関に起因すると考えられる変化が観測されている<sup>5</sup>。講演では、塗布光照射法を用いた単結晶・多結晶薄膜の作製法、及び本手法によって作製された薄膜・パターンニング薄膜の構造・物性について報告する。

[1] T. Tsuchiya et al., Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L1112.

[2] T. Nakajima et al., Chem. Mater., 20 (2008) 7344.

[3] T. Nakajima et al., Appl. Phys. Express, 2 (2009) 023001.

[4] T. Nakajima et al., Chem. Mater., 19 (2007) 5355.

[5] T. Nakajima et al., Phys. Rev. B, 80 (2009) 020401.

E-mail: t-nakajima@aist.go.jp URL: <http://staff.aist.go.jp/t-nakajima/>