

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06029

研究課題名（和文）リフトオフによる機能性酸化物の微細加工と新奇物性探索

研究課題名（英文）Lift-off based microfabrication of functional oxides

研究代表者

原田 尚之（Harada, Takayuki）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90609942

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：多様な物性を示す物質が発見されている中、それらを実際にデバイスとして利用するには薄膜化と微細加工が必須である。本研究では、興味深い物性を示すにも関わらず、従来の方法では微細化が難しかった物質に利用できる汎用なプロセスの開発を行った。溶液で容易に除去できる高融点物質を用いて、基板上にあらかじめテンプレート層を作製し、その上に目的の物質を堆積した。その後、テンプレート層を溶液によって除去することで、目的の物質を劣化することなく微細加工することができた。今後様々な物質群に適用することで、新たな機能を持ったデバイス作製が可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：Advance in materials science has brought various materials with interesting functionality. Microfabrication of thin films is essential to use such materials in real devices. Here, we have developed a versatile process usable to pattern wide varieties of materials without deteriorating their properties. The key is to use a easily-soluble sacrificial layer as a template. After growing a target material, the template layer is removed by a suitable etchant to get a device structure. This method can open a way to fabricate devices with new functionality out of emerging materials.

研究分野：応用物理学

キーワード：微細加工 機能性物質 デバイス

1. 研究開始当初の背景

近年の材料科学の発展により、多様な物性を有する化合物機能性物質が数多く発見されており、一例として高温超伝導体や強相関酸化物、トポロジカル絶縁体などが挙げられる。これらの機能性物質を微細化することで、電子相関や量子輸送分野において新奇物理現象の発現が期待される。しかしながら、物質を微細加工する際にはそれぞれの物質の持つ物理的性質と化学的性質を考慮して、最適なプロセスを構築する必要があり、従来の手法で微細化が難しい物質群においては、デバイス研究は未開拓な状況にある。

現在、微細加工技術が最も進んでいる物質群は、Au 等の単純金属である。表 1 に、酸化物等の機能性物質と単純金属を比較する。酸化物は結晶化温度が高いため、通常 500 °C 以上で作製される。従って、リフトオフプロセスの適用可能温度(100 °C)よりも高いため、リフトオフではなく、イオンエッチングによる微細加工のアプローチが取られる。しかし、イオンエッチングは素子端面に酸素欠損を誘起し、物性に大きく影響する。作製する構造が微細になるほど、内部に対する表面積の比率が大きくなるため、物性発現への影響も重大になっていく。従って、酸化物の微細化を進めるには、従来とは異なる手法の開発が不可欠である。これまでに、酸化物等の機能材料をナノスケールまで微細加工する方法として、ナノインプリント法や、AFM リソグラフィ等が報告されている。自在なデバイス設計を可能にするには、従来の微細加工技術と互換性があり、多段階化の可能なプロセスが有用だと考えられる。

表 1. 機能性物質と単純金属の比較

	機能性物質	単純金属
典型的な作製温度	500 °C 以上	室温
欠陥の物性への影響	大	小
イオンエッチング	△	○
リフトオフ	×	○

2. 研究の目的

様々な物質の薄膜化研究が進んでいる中、特徴的な物性を示す薄膜をさらにデバイス構造へと微細化することにより、(1) 既存のエレクトロニクスへの新たな制御性の付加、(2) 新物質を舞台としたメゾスコピック現象の探索といった展開が期待される。しかし、新物質の持つ化学的性質により、加熱やプラズマ処理を用いる従来のプロセスでは多くの場合微細化は困難である。本研究では、幅広い物質系に適用可能なプロセスの確立を目的として、溶液で容易に除去できる「リフトオフ層」と、熱的・化学的に安定な「キ

ャップ層」を組み合わせた 2 層型犠牲層の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究で開発した微細加工プロセスの概要を図 1 に示す。あらかじめ、フォトリソグラフィーを用いて、テンプレートとなる犠牲層のパターンを基板上に作製する。2 層型犠牲層として、 $\text{LaAlO}_3/\text{BaO}_x$  と  $\text{AlO}_x/\text{Al}$  の 2 種を用いた。

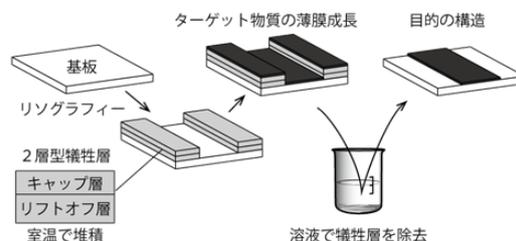


図 1. 2 層型犠牲層による微細加工プロセス

このテンプレート層上に、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、ターゲット物質  $\text{SrRuO}_3$  (強磁性金属、バルクの転移温度  $T_c \sim 160$  K) の薄膜作製を行った。犠牲層は高温でも安定であり、 $\text{SrRuO}_3$  の薄膜作製条件である基板温度 700 °C、酸素分圧 100 mTorr においても形状を保持できる。薄膜作製後、 $\text{LaAlO}_3/\text{BaO}_x$  は純水、 $\text{AlO}_x/\text{Al}$  は希薄 KOH 水溶液を用いて除去し、目的の構造を得た。微細加工後も  $\text{SrRuO}_3$  の物性が保持されていることを確認するために、電気伝導特性の評価を行った。

4. 研究成果

図 2(a)に、 $\text{LaAlO}_3/\text{BaO}_x$  犠牲層の光学顕微鏡像を示す。青く見えている部分が  $\text{LaAlO}_3/\text{BaO}_x$  犠牲層、白色の部分が犠牲層に覆われていない  $\text{SrTiO}_3$  基板部である。このテンプレート層上に、 $\text{SrRuO}_3$  薄膜を前述の条件で PLD 法を用いて作製し、純水中での超音波洗浄を行った後の光学顕微鏡像が図 2(b)である。図中で黒く見える部分が  $\text{SrRuO}_3$  薄膜である。デザイン通り、線幅 10  $\mu\text{m}$  の細線が作製できていることがわかる。図(c)に基板の全体像を示す。

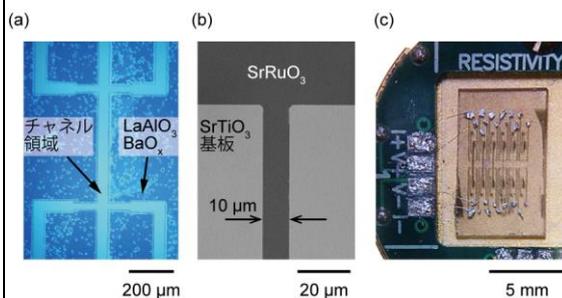


図 2 (a)  $\text{LaAlO}_3/\text{BaO}_x$  水溶性犠牲層、(b) 作製した  $\text{SrRuO}_3$  細線、(c) 基板の全体像の光学顕微鏡像。図(b)中で黒く見える部分が  $\text{SrRuO}_3$  薄膜。

犠牲層を利用したプロセスを用いると、薄膜堆積後に、短時間超音波洗浄をするだけで、パターンが作製できるため、薄膜堆積後にリソグラフィーが必要な従来の手法に比べて大幅にプロセスの時間を短縮できる。実際、薄膜堆積後から 30 分以内に、図(c)のような測定可能な配線を完了した状態を達成することができ、経時劣化するサンプルの作製に効果的であると考えられる。これを実証するために、実際に経時劣化が問題となる遷移金属カルコゲナイドの微細加工を行い、犠牲層を用いたプロセスが有効であることを確認した。

図 3 に  $\text{AlO}_x/\text{Al}$  を用いて作製した  $\text{SrRuO}_3$  細線の原子間力顕微鏡 (AFM) 像と断面プロファイルを示す。図 3 左図に示すように、 $\text{SrRuO}_3$  上においては 1 分子層に対応するステップ&テラス構造が観測され、原子レベルで平坦な表面が、微細加工後も維持されていることが確認された。また、図 3 右に示す広域像の断面プロファイルから求めた膜厚は、X 線回折における膜厚フリッジから求めた膜厚と一致し、望みの構造が作製できていることが確認された。

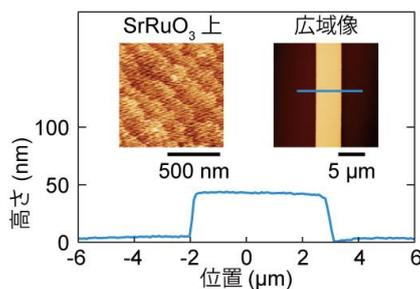


図 3  $\text{AlO}_x/\text{Al}$  を犠牲層として用いて作製した  $\text{SrRuO}_3$  細線の AFM 像と断面プロファイル. 左は  $\text{SrRuO}_3$  細線上の形状. 右は広域像. 図中の青線は断面プロファイルの測定領域を示す.

作製した細線 (線幅  $w = 5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、長さ  $500 \mu\text{m}$ ) に、In 圧着によって図 2(c) のように配線し、直流 4 端子法で電気伝導特性の評価を行った。図 4 (a) に  $\text{AlO}_x/\text{Al}$  犠牲層を、図 4 (b) に  $\text{LaAlO}_3/\text{BaO}_x$  犠牲層を用いて作製した  $\text{SrRuO}_3$  細線の抵抗の温度依存性を示す。線幅や用いた犠牲層の種類によらず、全ての細線において金属的な伝導特性が得られた。また、図中の ▼ で示すように、強磁性転移に由来する抵抗の急激な現象が観測され、強磁性特性が維持されていることが分かった。室温での電気伝導度  $G_{300\text{K}}$  を細線幅  $w$  に対してプロットしたのが挿入図である。 $G_{300\text{K}}$  は線幅  $w$  に良く比例しており、薄膜の特性を維持したまま線幅  $5 \mu\text{m}$  の領域まで微細加工できていることが確認された。

本研究により、適切な犠牲層を用いることで、これまで微細化の難しかった物質においても、リソグラフィーで形状を規定した試料を作製できることが分かった。純水をはじめ、

温和な溶液で犠牲層を除去することができるため、化学的・熱的な安定性から、酸塩基やプラズマによる処理を用いる従来のプロセスでは微細化が難しかった物質群にも適用できると考えられる。本研究は、近年急速に進歩する薄膜作製技術と組み合わせることで、様々な物質群の物性を活用した、新機能を有するデバイス開発を可能にすると期待される。また、基礎物性研究の観点からも、様々な物質系におけるメソスコピック研究を可能にする基盤技術になると期待される。

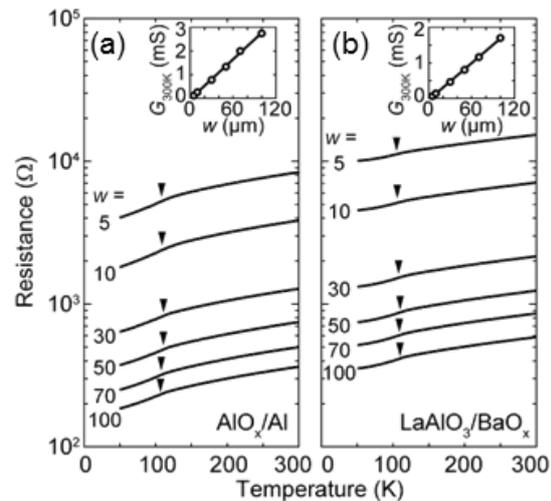


図 4 (a)  $\text{AlO}_x/\text{Al}$  および (b)  $\text{LaAlO}_3/\text{BaO}_x$  犠牲層を用いて作製した  $\text{SrRuO}_3$  細線の電気伝導特性. 膜厚は  $39 \text{ nm}$  (a) および  $34 \text{ nm}$  (b)、細線幅  $w \mu\text{m}$ 、長さ  $500 \mu\text{m}$ . 矢印は強磁性転移. 挿入図は  $300 \text{ K}$  における電気伝導度の線幅依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

(1) T. Harada, M. Matvejeff, R. Takahashi, and M. Lippmaa, Superconducting coupling across a spin-filtering manganite tunnel barrier with magnetic disorder, EPL, 査読有, Vol.115, 2016, 67005  
DOI: 10.1209/0295-5075/115/67005

(2) J. Zabaleta, V. S. Borisov, R. Wanke, H. O. Jeschke, S. C. Parks, B. Baum, A. Teker, T. Harada, K. Syassen, T. Kopp, N. Pavlenko, R. Valentí, and J. Mannhart, Hydrostatic pressure response of an oxide-based two-dimensional electron system, Physical Review B, 査読有, Vol. 93, 2016, 235117  
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235117

(3) C. Woltmann, T. Harada, H. Boschker, V.

Srot, P. A. van Aken, H. Klauk, and J. Mannhart, Field-effect transistors with submicrometer gate lengths fabricated from LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>-based heterostructures, Phys. Rev. Applied, 査読有, Vol. 4, 2015, 064003  
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.4.064003

( )

〔学会発表〕 (計 1 件)

(1) 原田尚之, 「酸化物界面を利用したナノデバイス開発」 第五回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会, 2017 年 1 月 13 日, 仙台

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕 (計 0 件)

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原田 尚之 (HARADA, Takayuki)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号 : 90609942

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :

### (4) 研究協力者