

フォーカス 26 <第 1 2 回> : 成果事例クローズアップ (阪大複合機能ナノファウンドリ)

機能性酸化物のナノ微細加工プロセスの確立

大阪大学産業科学研究所 田中秀和, 神吉輝夫, Nam-Goo Cha, 服部梓

大阪大学 阪大複合機能ナノファウンドリ



大阪大学産業科学研究所 (左から) 田中秀和, 神吉輝夫, 服部梓, Nam-Goo Cha



阪大複合機能ナノファウンドリ
(左から) リアクティブイオンエッチング装置, RF スパッタ装置, パルスレーザーデポジション装置

1. はじめに

本研究は、遷移金属酸化物のナノ構造体を精密な位置制御のもと、一括にかつ大面積で行うナノ微細化プロセスを確立することを目的として、文部科学省 先端研究施設共用イノベーション創出事業(ナノテクノロジーネットワーク)「阪大複合機能ナノファウンドリ」の研究ご支援を頂きました。

遷移金属酸化物は、光・電界・磁界・温度等の外場信号により、電気伝導性・磁化特性等が大きく変化するため、いままでにない超巨大応答デバイスを創製する上で有望な材料群であり、結晶構造が似ている磁性体、誘電体等の異機能酸化物材料によるヘテロナノ構造体を作製することによって、構造界面を通じた機能変換により、従来にはない新規デバイスが期待されています。このような機能性酸化物薄膜のナノスケールにまでサイズダウ

ンされた材料・デバイスは、量子サイズ効果などのナノ物性の興味に加え、多機能高集積化に直結する重要な課題となっています。しかしながら、高品位単結晶薄膜を具えた酸化物微細化は、フォトリソグラフィーなどにより $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 程度のサイズでのプロトタイプが作製されているのが現状であり、集積化、高効率化、ナノスケール特有の新動作原理発見などを実現するにはナノ加工技術手法の開発が重要な課題となっていました。

このような現状のもと、我々のアイデアを具現化するためには、現場レベルにおける蓄積された微細化のノウハウと、ナノ加工プロセスに伴う機器の支援が必要でした。そこで、同じ学内にある「阪大複合機能ナノファウンドリ」では、ナノテクに関するノウハウと、それに伴う充実した機器が揃っているということから、施設利用をお願いし、研究を開始しました。

本紙では、ご支援により、ナノインプリントリソグラフィー法(トップダウン)とレーザーアブレーション法(ボトムアップ)との融合技術が進展し、数十ナノレベルで精密に空間制御された酸化物ナノ構造体を一括大面積に形成できる微細化プロセスの確立に成功したことを紹介いたします。

*問い合わせ:

阪大複合機能ナノファウンドリ

〒565-0047 大阪府茨木市美穂ケ丘 8-1

産業科学研究所 阪大複合機能ナノファウンドリ

電話: 06-6879-4309

E-mail: info-foundry@sanken.osaka-u.ac.jp

2. トップダウン・ボトムアップナノテクノロジープロセス融合による酸化物ナノ構造体作製

100nm 以下のナノスケールで形状制御された高品位な酸化物ナノ構造体を作製するには、トップダウン・ボトムアップナノテクノロジーの高度なプロセス融合が必要となります。ナノインプリントリソグラフィー法におけるナノ構造の形状とサイズは、通常、モールドのパターンによって決まりますが、本研究では、微細加工プロセスを工夫することで、精密な位置制御を保ちながらモールドパターンサイズ（250nm 四角パターン）よりも小さな単結晶酸化物ナノドット（60nm ドット構造）を一括大面積に作製する手法の確立を試みました。

実験に用いた酸化物材料は、スピネル構造（図 1）を有した $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ で、磁性半導体的性質があることからスピントロニクス材料として期待している物質 [1][2] です。このような性質を持つ物質をナノスケールにサイズダウンすることで、単一磁性ドメインの制御が可能となり、高効率で巨大電子・スピン応答するデバイスの創出が期待できます。

しかしながら、単一磁性ドメインの制御となると、薄膜サイズが少なくとも 100nm 以下にする必要がありました。今回確立した酸化物超微細加工プロセスは、微細化のノウハウとご支援頂いた機器のパフォーマンスを最大限活かすことで実現しました。その工程を図 2A に挙げます。 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板上に性質の異なる 2 種のレジスト膜を塗布し（ステップ 1）、上部レジストに対して、紫外ナノインプリントリソグラフィーにより幅 250nm のドットパターンを形成します（ステップ 2）。そして、ご支援頂いた O_2 及び CF_4 リアクティブイオンエッチング（RIE）装置により上部レジストの残渣を取り除いた後（ステップ 3）、 O_2 プラズマとの反応性が良い下部レジストをプラズマエッチングすることにより、削り込み加工を行いました（ステップ 4）。今回、インプリントモールドサイズよりも小さな構造体を作製できる秘訣は、このプロセスによる下部レジストの削り込みであり、削り込み量は O_2 プラズマ照射強度、時間に依存します。その後、サイドウォール成長 [3] を利用して、モリブデン（Mo）をスパッタにより蒸着し（ステップ 5）、アセトン中での超音波処理により、上部ヘッドのカットと同時に、下部レジストを除去します（ステップ 6）。このようにして出来た Mo ナノパターンマスクを用いて、酸化物磁性半導体 FMO 薄膜の形成を試みました。

金属 Mo を用いる理由は、酸化物単結晶薄膜を作製するには、350℃ 以上の作製温度条件が必要であり、融点の低い従来の有機レジスト上には高品位な酸化物パターンを形成できないことから、高融点でかつ酸化物形成後 H_2O_2 で取り除くことが出来る Mo リフトオフ法が有効な手段となります [4][5][6]。

図 2B, C, D には、Mo ナノパターンマスクの形成途中（ス

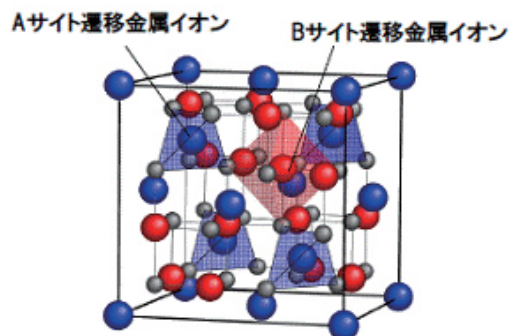


図 1 スピネル構造
酸素原子が 4 配位した A サイト遷移金属と酸素原子が 8 配位した B サイト遷移金属の副格子からなる構造

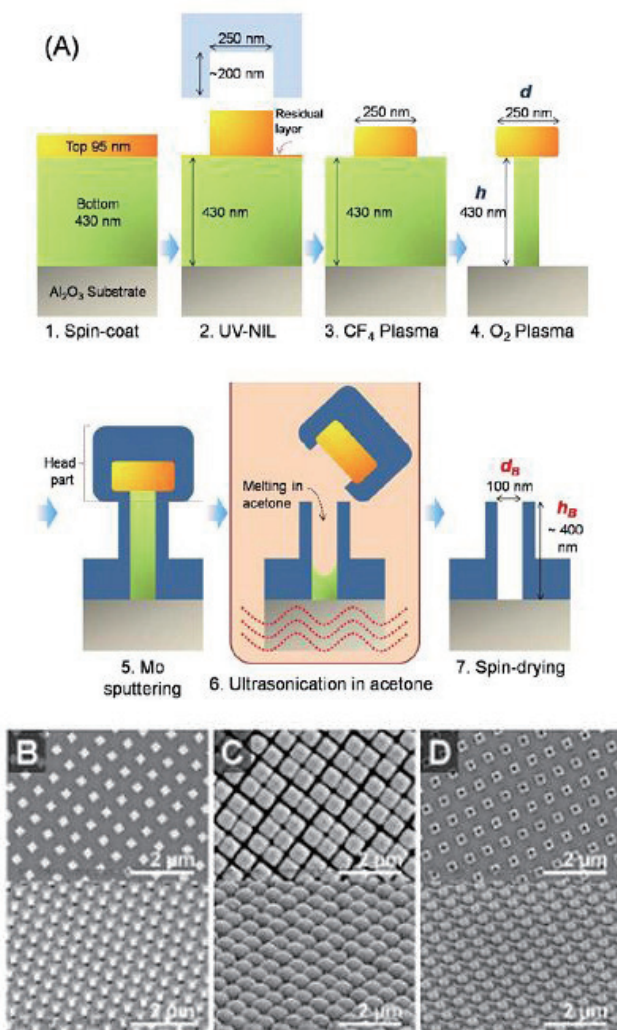


図 2 ナノインプリントリソグラフィーを用いた Mo ナノパターンマスク形成法

(A) 2 種の有機レジストとスピナーで塗布（ステップ 1）。紫外ナノインプリントにより形状形成（ステップ 2）。 CF_4 プラズマエッチングにより上部レジスト残渣の除去（ステップ 3）。 O_2 プラズマエッチングにより下部レジストの削り込み（ステップ 4）。スパッタで Mo を蒸着（ステップ 5）。アセトン中で超音波処理（ステップ 6）。Mo ナノパターンマスク完成（ステップ 7）。

(B) ステップ 4 後の SEM 像。

(C) ステップ 5 後の SEM 像。

(D) ステップ 7 後の Mo ナノパターンマスク SEM 像。

テップ 4, 5, 6) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示します。広域に渡り均質に並んだナノドットが確認できます。

図 3 に今回の手法で形成された 2 種類の Mo ナノマスク (図 2A ステップ 7) の SEM 像を示します。上述したように、図 2A のステップ 4 の工程での O_2 プラズマエッチング時間を変化させることによって、Mo パターンの内径を制御 (図 3A 内径 100nm, B 内径 60nm) することが出来ました。

このようにして、従来のモールドパターンサイズの限界を打ち破った超ナノ構造体のテンプレートを作成することができました。

この Mo ナノ構造体のテンプレートを用いることによって、約 500℃ までの薄膜作製温度条件に耐えることから、従来よりも高品位な薄膜が作製できます。本テンプレートは、酸化物ナノ構造体を作製するための要であり、ナノネットを通じた本ご支援がなければ、達成されないものでした。では実際に、このテンプレート上に、パルスレーザーデポジション (PLD) 法を用いて、単結晶 FMO 薄膜が作製できることを紹介します。PLD 法は、紫外パルスレーザーを酸化物焼結体に照射し、原子・プラズマ分解された元素を基板に蒸着させ薄膜化する手法で、高融点、多元素を含む酸化物材料薄膜の形成に有効な手法です (図 4)。酸化物薄膜の作製時には、300℃～700℃という高温条件が必要なことから、本 Mo ナノ構造テンプレート基板を有効に活用できます。

図 5A で示す手順により、Mo テンプレートを基板として用い、酸素圧 1×10^{-4} Pa, 基板温度 350℃ の条件下、

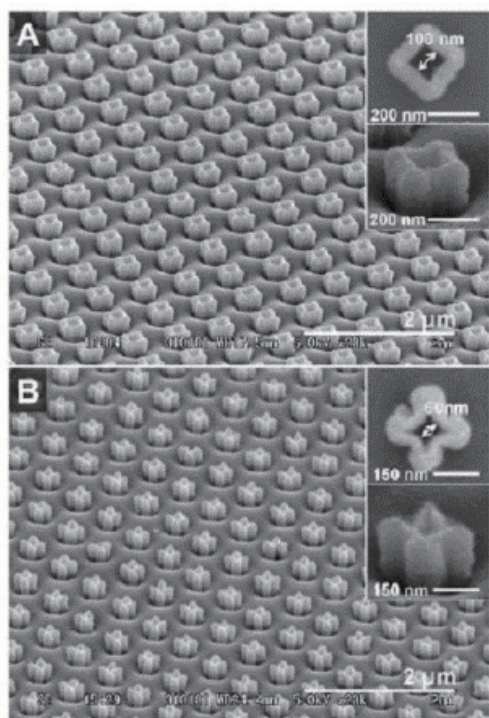


図 3 Mo ナノパターン (A) 内径 100nm (B) 60nm のボックス構造

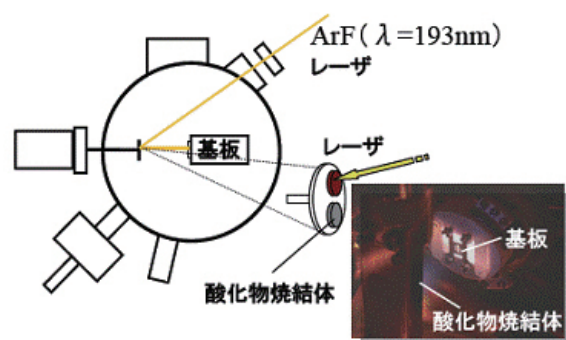


図 4 パルスレーザーデポジション法

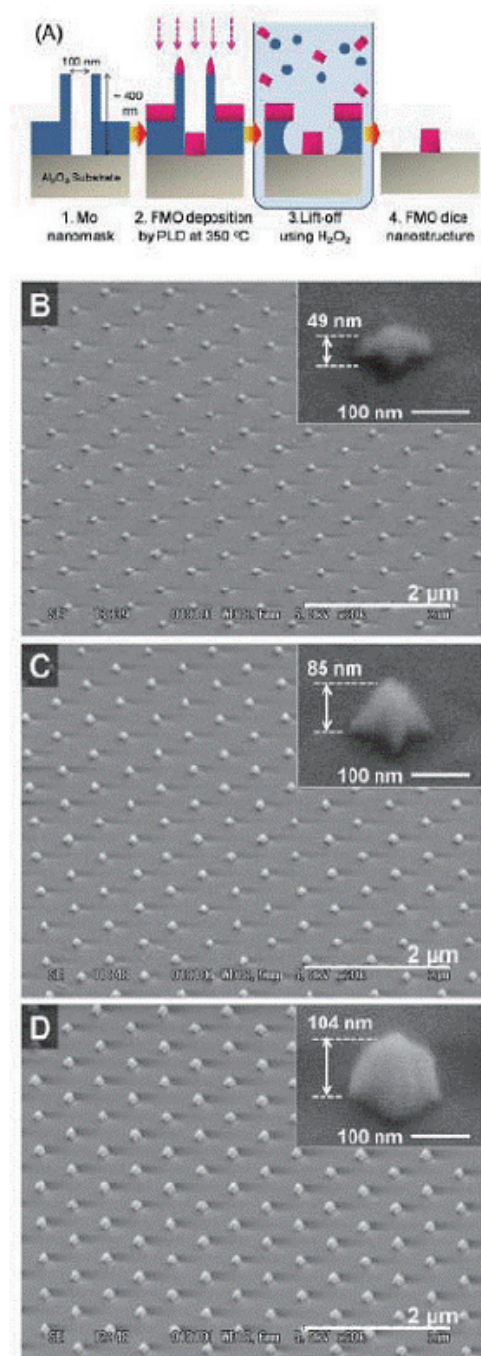


図 5 (A) PLD による FMO 薄膜形成過程と H_2O_2 を用いた Mo マスクのリフトオフ。(B) (C) (D) 作製した FMO ナノドットの SEM 像。

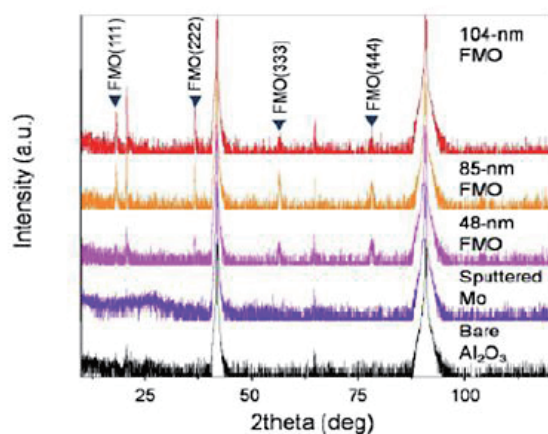


図6 FMO ナノドット構造体のX線回折

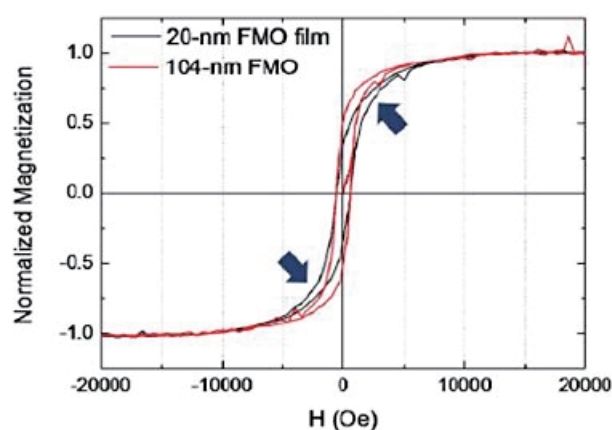


図7 厚さ 20nmFMO 薄膜と 104nm 径ナノドットの磁化曲線

ナノドット FMO 薄膜を作製しました。FMO 薄膜作製後、過酸化水素水 H_2O_2 に浸すことで Mo を除去することが出来ます。すなわち、Mo との化学反応、

$\text{Mo}_{(\text{amorphous})} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2(\text{gas})$
を利用し、Mo 部分をリフトオフします。

今回作製した 3 種の FMO ナノドットパターンを、図 5B, C, D に示します。

本手法を用いて、100nm 以下の形状制御された FMO ナノ構造体が、精密で均質な位置制御を伴い形成されていることがわかります。

また、形成された強磁性 FMO ナノドットの品質を確認するために、X 線回折測定、磁化測定を行いました。図 6 に示すように、[111] 配向した単結晶 FMO ナノドットが形成されていることがわかりました。また、図 7 に示す磁化曲線から、20nm 厚さの通常 FMO 薄膜と 104nm 径のナノドットを比較すると、ほぼ同様の、強磁性曲線を描くことが分かり、結晶性、磁化物性ともに良好な FMO ナノドットが形成されています。

このように本手法は、単結晶酸化物ナノ構造体が作製でききる有力な手段であることがわかりました。この手法は、異種物質間のヘテロ構造、パターンのナノ細線化等へ応用することが容易にでき、酸化物ナノデバイス創製へ大きく前進することが期待できます。

3. まとめ

「阪大複合機能ナノファウンダリ」のナノ微細化プロセスに関するご支援のもと、遷移金属酸化物ナノ構造体作製プロセスの確立に関する研究を強力に推進することが出来ました。今回は、強磁性酸化物のナノ構造体の作製手法とその基本特性について紹介しましたが、遷移金属酸化物は、今回紹介した以外にも、さらに誘電性、超伝

導性、光物性等を示す魅力ある物質群であり、このような物質群をナノの観点から見直し、特性評価を行うことによって、新奇物性を掘り起こしていきます。

謝辞

本研究は、文部科学省「先端研究施設共用イノベーション創出事業（ナノテクノロジーネットワーク）」に参画する「阪大複合機能ナノファウンダリ」の多大なる研究ご支援を頂き遂行されました。この場をお借りしまして深く感謝いたします。

参考文献

- [1] J. Takaobushi, M. Ishikawa, S. Ueda, E. Ikenaga, J.-J. Kim, M. Kobata, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Yabashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa, I. Satoh, H. Tanaka, K. Kobayashi and T. Kawai: Phys. Rev. B, 76 (2007) 205108
- [2] I. Satoh, J. Takaobushi, H. Tanaka and T. Kawai: Solid State Commun. 147 (2008) 397-400
- [3] N.-G. Cha, B. K. Lee, T. Kanki, H. Y. Lee, T. Kawai and H. Tanaka: Nanotechnology 20 (2009) 395301
- [4] N. Suzuki, H. Tanaka and T. Kawai: Advanced Materials 20 (2008) 909-913
- [5] K. Gotoh, H. Tanaka and T. Kawai: J. Appl. Phys. 105 (2009) 064301
- [6] S. Yamanaka, N. Suzuki, B. K. Lee, H. Y. Lee, H. Tanaka and T. Kawai: Solid State Commun. 149 (2009) 729-733

(大阪大学産業科学研究所 神吉輝夫)