

# ミスト CVD 法による強磁性体材料作製と特性評価

## Fabrication and characterization of ferromagnetic material by mist CVD method

知能機械システム工学コース

材料革新サステナブル研究室 1215005 小林 勇亮

### 1. 研究背景

#### 1-1. 薄膜の需要増大と環境問題

近年、電子デバイスの小型化に伴い、機能性薄膜の需要が高まっている。現在の機能性薄膜の主要な形成手法として、真空プロセスが用いられている。

しかし、真空プロセスのエネルギー消費として冷却水、真空ポンプに工場全体の約 42.2%も使用している<sup>(1)</sup>。環境負荷低減が課題となっている現代社会では、エネルギー消費量を削減していかなければならない。需要が高まる機能性薄膜に際しても同様の課題が付きまとう。

しかし我々は薄膜作製技術ミスト化学気相成長法（ミスト CVD 法）がそれらを解決する技術だと考えている。この手法は大気圧プロセスであり、装置が簡便、低インシヤルコストかつ低運用コストが実現できる。ミスト CVD 法を用いて従来の薄膜以上に高品質な機能性薄膜作製が実現できれば、環境負荷低減に大きく貢献できると考える。

#### 1-2. 情報爆発とデバイス小型化

社会全体で扱う情報量は大幅に増加している。スマートフォンの大容量化や IoT (Internet of Things) の普及など、日々の生活に情報があふれていることを実感できる。このように急速に増加する情報といつでもどこでもインターネットにつながるためのデバイスは軽薄短小化されている。指数関数的に集積回路上のトランジスタの数が増加しているためである。しかしこの法則は Semiconductor Industry Association(SIA)が出した、2015 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)によると 2021 年にはこれ以上の集積化が望めないという予測がなされている<sup>(2)</sup>。このように情報を扱う量は増えるが、小型化による物理的な限界が近いとされている中で、ウェアラブル化などが進み、どのような場所でも使えるように小型化への要望、さらには従来のものとは違う高付加価値な製品に関心は集まると考えられる。この課題を解決するためこれまでとは違った性質を持つデバイスの開発の必要があると考える。そこでスピントロニクスデバイスの開発に注目した。

### 2. 強磁性体からなるスピントロニクス

スピントロニクスとは、電流や光を用いて磁化を制御するまたはその逆のことをいう<sup>(3)</sup>。デバイスとして強磁性体からなる磁気メモリ素子を用いた場合には、情報の保持に電力を必要としない。そのため消費電力を従来の 100 分の 1 程度に低減できるという非常に優れた技術である。さらには不揮発性メモリであるため、近年の異常気象による豪雨被害や災害などにも耐えうる優れた情報処理システムの構築を可能にする。スピンの誘導制御ができる、すなわち電流や熱流をも制御できるということになる。デバイスを作製する場合には、スピンの制御が極めて重要である。

### 3. 本研究の目的

強磁性体に電位差や温度変化を与えることによりスピン流が生成されると報告されている<sup>(3)</sup>。そこで BaFeO<sub>3</sub> という強磁性体材料に着目した。BaFeO<sub>3</sub> は 0.3 テスラという小さな磁場をかけると強磁性を示すことが知られている<sup>(4)</sup>。その構造は高い価数状態の金属イオンを安定的に含む、立方晶ペロブスカイト構造である。この構造は、異常原子価 Fe<sup>4+</sup> を取り込むことが報告されている<sup>(5)</sup>。異常原子価 Fe<sup>4+</sup> は、周囲にある酸素イオンから電子を強く引き込むため、リガンドホールと呼ばれる酸素サイトのホールが形成される。この挙動が反強磁性を示す要因である鉄と酸素の相互作用を阻害し、強磁性を示すとされている。さらに温度依存性があり、低温だと強磁性体、高温になると絶縁体としてふるまう。本研究では強磁性材料 BaFeO<sub>3</sub> をミスト CVD 法で作製することを目指す。

### 4. 強磁性材料 BaFeO<sub>3</sub> 成膜

一般的に強磁性材料 BaFeO<sub>3</sub> 成膜には Pulsed Laser Deposition (PLD) 法が使用されており<sup>(6)</sup>、ミスト CVD 法とはそもそものアプローチが違うため、溶液から成膜を試みるにあたり溶液作製方法はシンプルに、溶質選定は純粋な薄膜を得られるようにした。実験条件を Table 1 に示す。溶液の作製方法としてまず溶媒を作製し、そこに溶質を①、②の順で加え作製した。Ba 源として②を採用したのは C などの不純物が膜中に混入するのを最小に抑えるためである。溶媒は α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜条件と同様にした。温度に伴う反応の変化を確認するため、250°C~400°C を 50°C 間隔で変化させ成膜を行った。

Table 1 Growth conditions

Solute	①	②
	Fe(acac) <sub>3</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>
Solution concentration	0.02 mol/L	
Solvent (mixing ratio)	D.I.W + HCl + NH <sub>3</sub> (99 : 0.5 : 0.5)	
Carrier gas (flow ratio)	N <sub>2</sub> : 2 L/min	
Dilution gas (flow ratio)	N <sub>2</sub> : 2 L/min	
Assistance gas (concentration)	O <sub>3</sub> , 5000 ppm in air 2 L/min	
Thin film formation time	10 min	
Substrate temperature	250°C ~ 400 °C	
Substrate	Quartz	

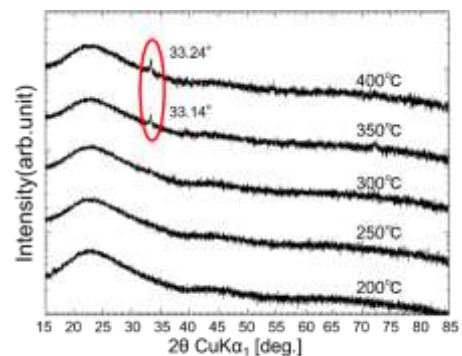


Figure 1 XRD measurement results

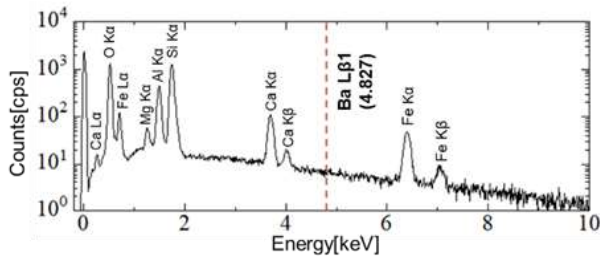


Figure 2 EDX measurement result

作製した薄膜の XRD 測定結果を Figure 1 に示す。400°C, 350°Cの時に鉄に由来するピークが確認できる。しかしながら成膜が目視できるほどの膜厚があるにも関わらず、ピーク強度はそこまで強くなく、品質が良いといえるものは得られなかった。さらに、BaFeO<sub>3</sub>に由来するピークトップに当てはまるものではなかった。そこで組成分析したため EDX 測定結果を Figure 2 に示す。図にみられるように Ba としてピークは検出することができなかった。これらの結果より、今回の実験条件では Ba の酸化物が得られないことが、本研究目的としている BaFeO<sub>3</sub> 作製するため、成膜可能な条件を模索する必要がある。そこで基本に戻り、まずは Ba 酸化物薄膜を作製することから着手した。

### 5. BaOx の作製

本節ではミスト CVD による Ba 酸化物 (BaOx) 薄膜の形成が可能か検証した。成膜条件を Table 2 に示す。溶質の選定は BaFeO<sub>3</sub> 作製時と同様、不純物をさけるため Ba(OH)<sub>2</sub> を選択した。

Table 2 Growth conditions

Solute	Ba(OH) <sub>2</sub>
Solution concentration	0.02 mol/L
Solvent (mixing ratio)	D.I.W
Carrier gas(flow ratio)	N <sub>2</sub> : 2.5 L/min
Dilution gas(flow ratio)	N <sub>2</sub> : 3 L/min
Assistance gas(concentration)	O <sub>2</sub> , 5000 ppm in air 1.5 L/min
Thin film formation time	10 min
Substrate temperature	400 °C
Substrate	Quartz



左: Ba(OH)<sub>2</sub>, 超純水の混合液  
右: Ba(OH)<sub>2</sub>, 塩酸, 超純水の混合液

Figure 3 Preparation of solution

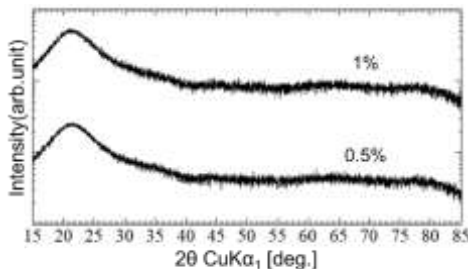


Figure 4 XRD measurement results

まず超純水に対し Ba(OH)<sub>2</sub> を溶解したところ、溶液内に微小なパーティクルを確認した (Figure 3 左図)。この浮遊物が溶液を超音波により噴霧させる際、液面を覆い膜のようになることで、超音波振動による液面からの液滴の形成が阻害され溶液がミスト化することができなかったのではないかと考えられる。つまり溶液作製段階にそもそも問題があるのではないかと考えられる。ミスト CVD 法において溶質の十分な溶解は成膜時の結晶性などに関わる事項であり最初に確認しなければならない。そこで溶媒に塩酸を添加した。濃度を超純水に対し、0.5%、1%と2種類作製したところ、十分な溶解が確認できた (Figure 3 右図)。この溶液を使用し Table 2 の条件で改めて成膜を行った。Figure 4 に示す XRD 測定結果を見るとこの条件で成膜したところ、Ba 酸化物は確認されず、溶質に Ba(OH)<sub>2</sub> を使用した薄膜成長は適していないのではないかと考えられる。

### 6. BaOx 作製までの課題と改善案

溶液作製時の障壁として、Ba(OH)<sub>2</sub> が水にやや溶けやすいという性質から溶解度に問題があると考えられる。ミスト CVD 法の反応過程から水溶液中に Ba のイオンが十分に存在する必要がある。溶質の選定には溶解度を優先し、実験を行うことが好ましいと考える。さらに Ba(OH)<sub>2</sub> は空気中の二酸化炭素と反応し、炭酸バリウムとなり沈殿を起こすことも知られている。溶液作製時に微小なパーティクルとして確認できたものは炭酸バリウムになったものとする。塩酸を加え溶解したと考えていた溶液に対しても成膜中に二酸化炭素を吸収し、炭酸バリウムになったため成膜部に流れるミスト中に十分な Ba イオンが存在していない可能性がある。これらの事項より、より溶液中に Ba イオンが存在している状態が望ましく、高品質な BaOx 作製につながると考えられる。

Table 3 Solubility of solute in water

	20°C	40°C	60°C	80°C
Ba(OH) <sub>2</sub>	3.89	8.22	20.9	101
BaCl <sub>2</sub>	35.8	40.8	46.2	52.5
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	72	78.5	75	74

※The unit of the numerical value is g/100g H<sub>2</sub>O

溶質の選定にあたり水に対して溶解度が高い溶質を選択した。Table 3 に水に対する溶質の溶解度を示した。おおよそ室温では Ba(OH)<sub>2</sub> に比べ BaCl<sub>2</sub>、Ba(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> は溶解度が高いことがわかる。この2種類の溶質で実験を行い、Ba(OH)<sub>2</sub> を使用時と比較することで、Ba 酸化物の成膜方法の指標が見える。これを用いても Ba 酸化物薄膜形成ができなければ、Ba イオンは水中で安定のため成膜しないという可能性がある。

### 7. 結言

本研究はスピントロニクスデバイス作製のため強磁性体材料作製を目標にした。BaFeO<sub>3</sub> の成膜を目指したが Ba が薄膜中に存在しないことがわかった。そこでミスト CVD により Ba 酸化物を成膜することが可能な成膜条件の模索を行った。この時差し当たって不純物混入わかるため、Ba(OH)<sub>2</sub> をもちいて Ba 酸化物の作製を試みた。しかし結果として形成されなかった。よって、本条件の下では選択した原料が適切でなく、製膜できないと判断した。そこで Ba 源の選定を溶解度の高さに注目し、やり直した。溶液中に Ba イオンが少ないため成膜が困難なのか、溶液中で安定なため成膜できないのか検証する必要がある。今後様々なスピントロニクスデバイスの足掛かりになれば幸いである。

## 8. 参考文献

- (1) T. Huang, Solid State Technol. 51 [10], 30 (2008).
- (2) 2015 International Technology Roadmap for Semiconductors (2015)
- (3) 齊藤英治, 村上修一, “スピン流とトポロジカル絶縁体”, 共立出版株式会社(2014), pp. 65-71
- (4) Naoaki Hayashi, “BaFeO<sub>3</sub>: A Ferromagnetic Iron Oxide”, Angew. Chem, International Edition, (2011)123, pp.12755-12758
- (5) Wei-Tin Chen, “Ligand-hole localization in oxides with unusual valence Fe”, Scientific Reports, (2012)
- (6) S.Chakraverty, “BaFeO<sub>3</sub> cubic single crystalline thin film: Aferromagnetic insulator”, Appl. Phys. Lett. 103, (2013)