コンビナトリアル薄膜合成プロセスと高速スクリーニングによる
無機機能性材料の研究長谷川哲也*¹・福村 知昭*¹Combinatorial Thin Film Synthesis and its High Throughput Screening
for Inorganic Functional MaterialsTetsuya HASEGAWA*¹ and Tomoteru FUKUMURA*¹*¹Department of Chemistry, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

(Received May 10, 2011, Accepted July 21, 2011)

Combinatorial approach toward discovery of new functional materials and properties is a powerful method in fields of material science, because such approach can considerably decrease the time consumption for the discovery. Here, we focus on the combinatorial approach to inorganic functional materials such as oxides, and review various studies on combinatorial thin film synthesis and high throughput screening techniques of structural, electric, magnetic, and optical properties.

1. はじめに

材料科学において新材料探索は非常に魅力のある研究テーマである。なぜなら、新材料の発見によって、これまでの常識が覆され基礎科学の観点から新しいパラダイムが導入されることが多々あり、応用の観点からもその分野が大きく発展することがあるからである。たとえば、高温超電導体の発見が、固体物理の発展や超電導の応用に大きな貢献をした。また、新しい磁性体の発見によって強力な磁石が実現し、新しい半導体の開発により半導体の応用に大きな進展があった。このように、新材料探索は科学および技術に重要な成果をもたらし得る。しかし、そのぶんハイリスクハイリターンといった面がある。新材料発見を夢描いていても、長期間にわたり成果が得られないといったリスクは常につきまとう。

一般に、研究成果の得られるスピードは研究の方向性の正しさと努力の積に比例するといえよう。(もちろん、誤った方向性から望みの結果が得られたり、あらかじめ設定した方向性から予期しないよい結果が得られたりする場合もある。) 通常は望みの研究成果を得るために、正しいと思われる研究の方向性のあたりを攻めるのが常である。すなわち、正しいと思われる実験パラメーター群の付近で少しずつ実験パラメーターを振りながら実験を何回も繰り返すことになる。しかしながら、本稿で述べるコンビナトリアル手法を活用すれば、研究の方向性を厳密に定めなくても、よい結果を得ることが可能である。さらに、セレンディピシヤスな成果を得る可能性も上げることができる。通常の実験手法では、よい実験パラメーターを定めて逐一実験をすることになる。しかし、コンビナトリアル手法では一度に多くの実験パラメーターを試すことができるため、何度も実験パラメーターを変えて実験を繰り返す労力が省けることになる。たとえば、一度に大量の系統的に組成が変化した試料を合成することによって、何度も試料を合成する手間が省ける。その結果、望み

通りの結果を得たり、従来の手法ではカバーしきれなかった実験パラメーターでの実験で思いがけない発見をしたりすることが可能になる。なお、コンビナトリアル手法は新発見に特化した手法と思われがちであるが、実験を同一条件下で並行させて行うため、実験間誤差の影響がない系統性の高いデータを取得することにも非常に適した手法であることを強調しておきたい。

一般に、コンビナトリアル手法は試料合成、試料の品質評価、および物性評価という3つのプロセスに大きく分けることができる。これは通常的手法となら変わることはないが、一度に扱う試料数が大量である、という面が大きく異なる。すなわち、これらのプロセスすべてが同時にコンビナトリアル手法に特化していないと、いずれかのプロセスが律速となってしまう、効率よく結果が得られなくなってしまう。ここでは、コンビナトリアル手法による機能性材料の薄膜合成とその物性のハイスループット評価(スクリーニング)法について概略を紹介し、本手法の有効性について述べたい。それぞれの詳細な説明については、本号に掲載される別稿、および最近の総説¹⁻³⁾を参照されたい。

2. コンビナトリアル薄膜合成法

コンビナトリアル合成手法はもともメリフィールド法といった溶液プロセスを用いて製薬分野で成功を収めてきた⁴⁾。この成功の主な理由の一つとして、有機合成では母物質に対して様々なコンポーネントを組み合わせていくようなボトムアップ的な材料合成が可能であることが挙げられる。一方で、無機材料の機能性材料は高温の固相プロセスが主で反応手段も限られている。乳鉢で粉末を混ぜて電気炉で焼成するというプロセスをコンビナトリアル手法に拡張するのは容易ではない。そこで無機材料のコンビナトリアル合成手法として発達してきたのは、原料も少なく済む薄膜合成プロセスである。なかでも、物理蒸着法は真空チャンバーの中で熱、レーザー、電子等で蒸着源を蒸発させて蒸着するという簡素な構造で、コンビナトリアル手法に拡張しやすいといった面がある。

*¹ 東京大学大学院理学系研究科(〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

2.1 コンビナトリアル薄膜合成における固相反応プロセス

コンビナトリアル薄膜合成で作製される試料（コンビナトリアルライブラリーと称する）はセンチメートルオーダーの大きさの基板上にいくつもの組成等の異なる微小な化合物薄膜が並置されている。その目的となる化合物薄膜を得るには、場合に応じて適した固相反応プロセスを選択することになる。

Fig. 1 に主な固相反応プロセスを示す⁵⁻⁹⁾。ここでは、A と B を構成元素とする二元系で、組成が試料の位置に対して連続的に変化している composition-spread 固溶体薄膜 $A_{1-x}B_x$ を考える。この薄膜では、基板上の位置に応じて x の値が 0 から 1 まで連続的に変化していることになる。蒸発源は A および B とする。Fig. 1(a)は蒸発源 A と蒸発源 B

Fig. 1 Schematic diagram of solid state reaction process of a combinatorial synthesis: naturally gradient method. (a) Alternate deposition followed by post annealing. (b) Co-deposition followed by post annealing. (c) Co-deposition or alternate deposition on heated substrate.

を交互に蒸発する交互蒸着法を示す。蒸発源の位置に近いほど一般に膜厚が厚くなるので、Fig. 1(a)のように各成分の膜厚に自然に傾斜がつくのを利用して、組成を変化させることができる。基板温度が室温である場合、薄膜は一般にアモルファスとなるため、ポストアニール処理をして結晶化させるのが通常である。しかし、それぞれ交互に蒸着した各成分の膜厚が厚すぎると、ポストアニールで均一な固溶体が形成できなくなる場合もある。Fig. 1(b)は蒸着源 A と B を同時に蒸着する共蒸着法である。組成は自然に傾斜がついた形になる。しかし、A と B は微小なスケールで混合されているため、より理想的な固溶体に近い状態になることが期待できる。Fig. 1(c)は、通常のエピタキシャル薄膜成長のように、基板に適した温度に加熱した状態で交互蒸着もしくは共蒸着を行う方法である。この場合、Fig. 1(a)や Fig. 1(b)のようなポストアニール処理を経ずとも、結晶化した薄膜試料が得られる。また、ポストアニール処理を経ないため、熱力学的固溶限を超えるような熱力学的非平衡相の作製も可能である。

以上の手法では膜厚に自然に傾斜がつくことを利用して組成を変化させている。試料の組成をあらかじめ知ることが難しいため、試料作製後に組成およびその分布を調べる必要がある。大量の試料の試料合成、品質評価、および物性評価をスムーズにやっていくには、組成も設計通りに決められるほうがよい。

2.2 作製パラメーターを制御したコンビナトリアルライブラリー

薄膜成長室内に移動マスクを組み込むと、マスクで蒸発量を位置ごとに制御することにより、試料を設定した組成にすることができる¹⁰⁾。（試料の位置と組成の対応がついているので addressable composition ともいう。）移動マスクは真空装置の直線導入機構や回転導入機構を用いれば容易に設置できる。作製法を以下に述べる。

Fig. 2(a) に composition-spread 法による固溶体薄膜作製を示す¹¹⁾。これは Fig. 1 と同様であるが、移動マスクを利用している点異なる。直線移動マスクの位置と蒸着源の選択および蒸着レートをパソコンで制御することにより、基板の各位置での各蒸着成分の量を定量的に設計することができる。そうすると、基板上の位置に応じて組成が連続的に変化

Fig. 2 Schematic diagram of fabrication of combinatorial library with addressable composition. (a) Binary and ternary composition-spread library with moving mask and alternate deposition. (b) Two dimensional discrete phase-spread library with patterned mask and alternate deposition. (c) Three dimensional discrete phase-spread (or parallel superlattice/multilayer) library with patterned mask and alternate deposition.

している composition-spread 固溶体薄膜を作製することができる。Fig. 2(a)に図示された四角形状のマスクでは二元 composition-spread 薄膜が作製できるが、たとえばナイフエッジ状のマスクと四角形状のマスクを組み合わせれば、図示してある三元 composition-spread 薄膜も作製することができる¹²⁾。

組成を離散的にすることもできる。Fig. 2(b)では、四角孔などのパターン加工された移動マスクを用いれば離散的に組成が変化しているピクセル状の薄膜を蒸着することができる。これは discrete phase-spread 法とも呼ばれる手法である。この手法では、マスクのパターン形状やマスクの移動方法を工夫することによって、試料の各行各列に望みのピクセルを配列することができる¹³⁾。composition-spread 法の場合、蒸着源が4個以上だと連続的に変えた組成で全組成範囲を網羅することが困難だが、discrete phase-spread 法の場合、蒸着源が4個以上でも離散的に全組成範囲を網羅したピクセルを配列することができる。

また、膜厚方向の蒸着周期をリアルタイムで膜厚を制御することにより、Fig. 2(c)のようなパラレル超格子やパラレル多層膜といった試料も作製することができる。たとえば、走査型反射高速電子線回折法を用いれば、単位格子レベルでの積層制御も可能である¹⁴⁾。

2.3 様々な物理的蒸着法の特徴

これまでは物理的蒸着法全般について説明してきたが、物理的蒸着法もいろいろあり、それらをコンビナトリアル合成に適用する場合、それぞれの特徴を理解する必要がある。

蒸着源全体を溶解して蒸着する熱蒸着法や分子線エピタキシー法等の場合、それぞれの蒸着源は基本的に単体である。蒸着過程が低エネルギープロセスなので合成される化合物も主に熱力学的安定相であろう。試料の大面积化は容易と考えられる。

一方で、レーザー、加速したイオンなど高エネルギーを与えて蒸着源一部を瞬時に蒸着するようなパルスレーザー堆積法やスパッタ法やイオンビーム蒸着法といった手法もある。これらの手法では、蒸着源が混合物や化合物でも蒸着可能である。また、蒸着過程が高エネルギープロセスなので作製条件次第では熱力学的非平衡相の作製も可能である。

Fig. 2(b)や Fig. 2(c)にあるように離散的に組成を変える場合は、蒸着過程で各ピクセル間の蒸着種のコンタミネーシ

ョンを防ぐ必要がある。移動マスクを使う場合、マスクと試料を離す必要があるため、マスクで規定された領域以外に蒸着種が回り込む可能性がある。特に蒸着過程時において圧力が高い場合、回り込む領域が大きくなり、隣接するピクセル間で組成が設計からずれてしまうことがある。

3. 薄膜の物性評価法

コンビナトリアル材料開発において、ハイスループット評価は欠かすことのできない重要な技術である。このため、ハイスループット評価手法の開発も精力的に行われてきた。実際、評価法の開発に合わせて、新たな材料が見つかるというのが、これまでの歴史であると言える。

コンビナトリアルライブラリーの評価法に対しては、一般に次のような性能が求められる。

- i) ライブラリーの各ピクセルを区別できる空間分解能を有する。例えばマスクを用いた組成傾斜膜では、 μm 程度の分解能が必要である。
- ii) 大面积のライブラリー（通常 mm オーダー）をカバーする広い分析範囲を備えている。
- iii) 対象とする物性を、相対的であっても数値として評価できる。

さらに、薄膜試料については、基板について考慮する必要がある。すなわち、基板は薄膜よりも、はるかに体積が大きい。ため、基板を含めた試料全体の物性を評価するような分析法の場合、薄膜に真性の性質を抽出するのが難しい場合がある。従って、

- iv) 基板の影響をできるかぎり低減する。
- ことも必要である。

ハイスループット評価としては、プローブ（検出器）を試料に合わせて複数並べるマルチチャンネル方式と、1つのプローブを走査するシーケンシャル方式に大別できる。それぞれ長所短所があり、前者は並列処理が可能であることから高速化の点では有利である。一方、後者は柔軟性が高く、走査部を共通にし、物性に合わせてプローブを取り換えれば、評価装置を集約できる。これまで開発されたハイスループット評価法のうち、代表的なものを Table 1 にまとめる。

構造解析

X線回折のデータは、材料開発において最も重要な情報

Table 1

Property		Method	Ref.
structural	crystal structure	concurrent XRD, micro-area XRD	15, 16
	surface morphology	scanning electron microscope, atomic force microscope	
electrical	conductivity	THz-wave spectroscopy, scanning microwave microscope, multi-contact probe	17, 20, 18
	permittivity	scanning microwave microscope, Hg probe	19, 9
magnetic	magnetization	scanning SQUID microscope	23
	magneto-optical effect	magneto-optical effect imaging	28
optical	reflectivity/transmittance	spectrometer	11
	refraction index	local ellipsometry	29

の一つである．通常の X 線回折装置では，X 線のビーム径は数 mm オーダーであり，コンビナトリアルライブラリーの各ピクセルを区別するのは難しい．そこで，スリットを介して取り出した X 線ビームの縦方向の伸びを利用し，1 次元方向の空間分布を同時に計測するコンカレント X 線装置が開発された¹⁵⁾．X 線の検出には 2 次元ディテクターを用い，スリットの横方向から回折強度一回折角の関係が，また縦方向からその位置依存性に関する情報が得られる．

最近では，キャピラリーを用い，X 線の照射領域を 100 μm 程度まで絞れる装置も市販されている．このような装置を用いると，比較的簡単にコンビナトリアルライブラリーの構造評価を行うことができる¹⁶⁾．

一例として，層状ペロブスカイト $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系温度傾斜膜の構造評価を行った結果を **Fig. 3** に示す．温度傾斜膜とは，基板温度に数百 $^{\circ}\text{C}$ の傾斜をつけて作製した薄膜のことである．これより，950 $^{\circ}\text{C}$ 以下では γ 相と呼ばれる別の相が生じ，950 $^{\circ}\text{C}$ 以上では層状ペロブスカイト相 (LP 相) が生じる．このような手法は，合成温度を最適化するのに有用なばかりでなく，組成傾斜法と組み合わせれば，材料の相図がすばやく得られる．

3.1 電気測定

3.1.1 テラヘルツ時間領域分光法

テラヘルツ (THz) 波は，電波と光の境界に位置する電磁波であり，近年様々な利用が進められている．この THz 波を用いると，以下に述べるように，非接触で電気伝導度を計測することができる．

筆者らが試作した電気伝導度計測システムの外観と概念図を **Fig. 4** に示す¹⁷⁾．まず，フェムト秒レーザー光を InAs に照射し，THz 波を発生させる．発生した THz 波を試料の位置で集光させ，透過させた後に検出器に導く．一方で，レーザー光を分岐させ，遅延路を通した後，検出器のゲートとする．これにより，遅延路分の時間が経過した後の THz

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of temperature-gradient $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin film.

波の強度と位相を測定できる．得られた時間波形をフーリエ変換し，導電率の周波数スペクトル $\sigma(\omega)$ を得る．試料は可動ステージにより 2 次元方向に走査する．空間分解能は THz 波の波長で決まり，本装置では約 1 mm である．

金属の $\sigma(\omega)$ は，以下のドルーデの式に従うことが知られている．

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

ここで， ω は角周波数， $\sigma(0)$ は直流での電気伝導度， τ は緩和時間である．酸化物系の場合， $\omega < 10^{12}$ Hz であれば τ はほぼ無視でき， $\sigma(\omega) \sim \sigma(0)$ である．従って，低周波領域の $\sigma(\omega)$ から， $\sigma(0)$ を簡便に見積もることができる．

本システムを用い，アナターゼ $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ 系組成傾斜膜の導電性評価を行った．観測されたスペクトルを **Fig. 5** に示す．フォノンによる影響を考慮し，0.5 THz での透過率から，抵抗率を求めた．その結果を **Fig. 6** に示す． $\rho(0) \equiv 1/\sigma(0)$ は， x の増加とともに急激に減少し， $x = 0.15$ 付近で極小値 $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を示す．

本手法は，マルチプローブコンタクト法とは異なり¹⁸⁾，非接触で導電性を定量評価できることから，スループットは

Fig. 4 THz time-domain spectrometer for high-throughput characterization of conductivity.

Fig. 5 Transmission spectra of composition-spread $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ film observed by THz time-domain spectrometer.

Fig. 6 Resistivity of composition-spread $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ film evaluated from the transmission spectra in Fig. 5.

Fig. 7 Schematic diagram of scanning microwave microscope.

極めて高い。一方で、基本的な制約として、ドルーデモデルに従う金属しか、 σ を正しく評価できない。

3.1.2 マイクロ波顕微鏡

空洞型マイクロ波共振器に針を取りつけ (Fig. 7), これに電力を注入して針の先からマイクロ波を発生させる。ここで、共振器の特性は、共振周波数 f_0 と、共振の鋭さを表すパラメーターである Q_0 で規定され、いずれも共振器の形状で決まる。針を試料に近づけると、試料内部に電界が侵入するため、共振周波数 f および Q 値が変化する。この f および Q の変化量 ($\Delta f, \Delta Q$) から試料の電気特性を評価するのがマイクロ波顕微鏡 (Scanning microwave microscope) の原理である。基本的に、 Δf から複素誘電率 ϵ の実部 (あるいは複素導電率 σ の虚部)¹⁹⁾, ΔQ から ϵ の虚部 (σ の実部) に関する情報が得られる²⁰⁾。

ここで注意したいのは、ここで用いるマイクロ波は平面波ではなく、いわゆるエバネッセント波であるという点である。このため、マイクロ波の波長 (良く用いられる周波数 2.45 GHz で波長 ~ 10 cm) よりもはるかに小さな対象も分解できる。空間分解能は試料の ϵ に依存するが、垂直方向、水平方向ともに、針の先端の曲率半径 R_0 のオーダーである。

3.1.2.1 誘電率評価

まず始めに、マイクロ波顕微鏡による誘電率評価について述べる。測定対象がバルク試料の場合、マイクロ波の侵入距離に比べ試料は十分に厚く、半無限体とみなせる。このとき、 Δf は、試料の誘電率実部 ϵ_r を用いて以下の式で表される。

$$-\frac{\Delta f}{\Delta f_0} = C \left(\frac{\ln(1-b)}{b} + 1 \right)$$

Fig. 8 Δf vs. ϵ curves simulated for bulk and thin films on LaAlO_3 substrate.

Fig. 9 Quantitative analysis of dielectric constant from gap length dependence of frequency shift.

$$b = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1}$$

ここで、 C は定数である。

一方、薄膜試料の場合には、電界は基板にまで達する。このため、膜/基板からなる 2 層モデルを考えなければならないが、このような比較的単純な系についても、解析的な関係は得られず、有限要素法によりシミュレーションを行う必要がある。 LaAlO_3 (LAO) 基板上的の薄膜で予想される $\Delta f/f_0$ を Fig. 8 に示す。膜厚が減少するにつれ、 $\Delta f/f_0$ の ϵ_r 依存性が小さくなるのがわかる。実際には、計測の精度を向上させるため、試料—針間の距離を変化させ、その際観測される Δf の変化に対してカーブ・フィッティングを行い、 ϵ_r を決定する。その一例を Fig. 9 に示す²¹⁾。

LAO 基板上的の $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ 組成傾斜膜 (膜厚 100 nm) の誘電率を、マイクロ波顕微鏡により評価した結果を Fig. 10 に示す²¹⁾。 $x=0.3$ 近傍で、誘電率が極大を示している。基板との相互作用に起因した格子歪が、誘電率の増大と関係しているものと考えられる。なお、水銀プローブを誘電率評価に用いた例もある⁹⁾。

3.1.2.2 導電率評価

試料の電気抵抗に応じて電力が消費され、 Q 値が減少する。 $-\Delta Q$ の大きさは、試料の膜厚や、基板材料の電気特性に依存する。その様子を、有限要素法によるシミュレーションした結果を Fig. 11 に示す (基板: LaAlO_3 , 膜厚: 100 nm, 200 nm, $R_0 = 50 \mu\text{m}$)²²⁾。横軸 σ は薄膜の導電率である。ある σ 値の位置で $\Delta(1/Q)$ はピークを示し、また Δf

Fig. 10 Dielectric constant mapping of composition-spread $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ film. (a) Frequency shift, (b) far field component F , and (c) dielectric constant.

Fig. 11 $\Delta f/f_0$ and $\Delta(1/Q)$ as a function of conductivity evaluated for bulk and thin films by finite element method.

も大きく変化していることがわかる。

そこで、前述の $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ 組成傾斜膜を対象とし、 Δf 、 $\Delta(1/Q)$ と σ との関係を検証した。その結果を Fig. 12 に示す (膜厚 100 nm)。シミュレーションと比べると、 $\Delta(1/Q)$ 極大の位置はずれているものの、全体的な傾向は良く再現している。

従って、未知試料と同じ基板・膜厚を有する σ 既知の標準試料をあらかじめ用意しておき、これを標準試料として用いれば、未知の薄膜試料の σ を定量することができる。具体的には、 $\Delta(1/Q) - \sigma$ に対し以下の式をフィッティング

Fig. 12 Comparison of experimental and simulated $\Delta f/f_0$ and $\Delta(1/Q)$ as a function of conductivity.

Fig. 13 Conductivity map of composition-spread $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ film.

Fig. 14 $|\text{grad } \sigma|/\sigma$ map of composition-spread $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ film.

し、これを検量線とする。

$$\Delta(1/Q) = A\sigma/(B\sigma^2 + 1) + C$$

なお、 $\Delta(1/Q)$ は 2 価関数であるため、これから σ を一義的に決めることはできない。そこで、 $-\Delta f/f_0$ の値からピークのどちら側にあるかを決定する。

上記の手法を用い、 $\text{SrTiO}_3\text{--LaTiO}_3\text{--LaAlO}_3$ 系 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$) 組成傾斜膜の導電性を評価した結果を **Fig. 13** に示す²²⁾。 σ は、 $x=0.5, y=0$ 付近で極大値 4×10^3 (Ωcm)⁻¹ を示す。また、**Fig. 13** から $|\text{grad } \sigma|/\sigma$ を計算したのが **Fig. 14** である。 $x=0.5, y=0$ を中心とする円周上で $|\text{grad } \sigma|/\sigma$ が高くなっており、同領域は、金属状態へと転移する境界に対応している。

3.2 磁気測定

3.2.1 走査型 SQUID 顕微鏡

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) は、1ヶ所あるいは2ヶ所の弱結合部を持つ超伝導リングであり、リングを貫く磁束の量を、高感度かつ定量的に評価できる。SQUID リングを数 $\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度に微細加工し、これを試料の表面上で走査し、磁場を2次元的にマッピングするのが、走査型 SQUID 顕微鏡 (Scanning SQUID Microscope; SSM) である²³⁾。

SQUID リングの材料としては、Nb などの低温超伝導体や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ などの高温超伝導体を用いられ、それぞれ液体ヘリウム、液体窒素により冷却する。冷却した SQUID リングを試料表面に直接近づけるタイプと、リング周囲を冷却シールドで囲うタイプの2つの方式がある。前者の場合、熱輻射のため、測定温度が150 K以下に限られるが、空間分解能は高い。一方後者は、室温の試料を測定できるが、試料とリングが比較的離れているため、空間分解能は劣る。

SSM の磁場感度は nT レベルと非常に高く、薄膜試料にも十分に対応できる。空間分解能は、SQUID リングの径で決まり、数 μm 程度である。ただし、試料表面から生じる磁束線は、試料から離れるにつれ水平方向に広がるため、SQUID リングを試料から離すと、それに応じて空間分解能も低下する。このため、上述のシールドタイプの装置の空間分解能は、サブ mm 程度である。

SSM のもう一つの大きな特徴は、基本的に無磁場で測定を行うことである。これは、通常の SQUID 磁束計とは大きく異なる点である。外部磁場がゼロの場合、強磁性体は磁区構造をとり、ミクロに見れば磁極の向きの異なる小片の集まりとなる。しかし、試料全体で平均すれば、磁化はゼロである。従って、通常の SQUID 磁束計では、有限の磁化を観測するため、外部磁場を印加する必要があるが、薄膜の場合、基板もわずかながら磁性 (常磁性や反磁性) を持つため、大きなバックグラウンドを与える。一方、SSM では、無磁場下で磁区を直接観測するため、基板の影響を全く受けず、薄膜の磁化のみを評価できる。SSM により磁区構造を観測すれば、試料が自発磁化をもつ強い証拠となる。

Fig. 15 は、3d 遷移金属元素をドーブした TiO_2 薄膜のライブラリーを SSM により2次元走査した結果である。Cr や Mn をドーブした系では磁場のコントラストは観測されないが、Co をドーブした系で、明瞭な磁区構造が観測された (測定温度 3 K)。これにより、Co ドープ TiO_2 の強磁性が確認された²⁴⁾。

Fig. 16 は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系組成傾斜膜に対する測定結果である。磁束密度 (B_z) 値が走査方向に振動しているが、これは、前述の磁区構造の結果である。従って、**Fig. 16** の

Fig. 15 Two-dimensional magnetic images observed on transition metal-doped TiO_2 thin films at 3 K.

Fig. 16 Magnetic field distribution of composition-spread $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ film probed by scanning SQUID microscope. FM: Ferromagnetic metal, COI: charge ordered insulator, CAFM: canted antiferromagnetic metal, and AFI: antiferromagnetic insulator.

Fig. 17 Change of B_z distribution by laser irradiation (532 nm) observed on composition-spread $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ film.

包絡線が、磁化の大きさに対応している。強磁性金属相、キャント磁性相に対応する位置で、大きな自発磁化が観測されていることがわかる。本 SSM とマイクロ波顕微鏡による電気特性評価を併用すると、電子相図を高速に作製することができる^{11,25)}。なお、反強磁性相でも有限の B_z シグナルとして観測されているが、これは、スピンの僅かな傾き (キャンティング) に伴う自発磁化が検出されたものと考えられる。

Fig. 18 B_z change as a function of time.

SSM のもう一つの応用例として光誘起磁性の評価について紹介する．組成傾斜 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜に対してレーザー光を照射し，光照射の下で試料表面から生じる磁場がどのように変化するかを SSM により評価した (Fig. 17)²⁶⁾．図からわかるように，分オーダーの遅い反応ではあるが，光照射により強磁性金属相の $|B_z|$ 値が増加している．Fig. 18 は， B_z の変化量を時間に対してプロットした結果である．いずれの組成領域でも， B_z はほぼ時間に比例して増大している．特に， $x \sim 0.45$ 付近での増加量が一番高く，90 分後の光照射で， B_z は約 2 倍となっている．一方，電荷秩序絶縁相での B_z 変化率は小さい．

本現象に特徴的な点は，光を遮断しても増加した磁化が保持されることである．すなわち，本系は，照射した光の量を磁化として記録するメモリとみなせる．この現象は，単純な光励起によるキャリア注入では説明できず，相分離に由来するモデルが提案されている²⁷⁾．すなわち，強磁性相は均一ではなく，ナノスケールで見ると，最安定の強磁性相と準安定の非磁性相とに相分離している．そこに光を照射すると，準安定相が最安定の磁性へと転移し，試料のマクロな磁化が増大する．

3.2.2 磁気光学効果イメージング

磁場下にある物質に，磁場と平行に偏光を照射すると，一般に偏光面が回転すると同時に，楕円偏光となる．これが磁気光学効果である．

磁気光学効果を高速評価するために筆者らが開発した装置の概要を Fig. 19 に示す²⁸⁾．光源からの光を偏光子により直線偏光とし，さらに $\lambda/4$ 波長板を通すと，波長板の角度 (-45 度または $+45$ 度) に応じて左右の円偏光が得られる．波長板を回転させ，3 つの角度 45 度， 0 度， $+45$ 度で，光強度 $I(-\pi/4)$ ， $I(0)$ ， $I(\pi/4)$ を計測する．これらの測定値を用いると，偏光面の回転角 θ ならびに楕円率 η (楕円偏光の短軸と長軸の比) は以下のように計算できる．

$$\theta = \frac{1}{2I(0)} \left(I(0) - \frac{I(\pi/4) + I(-\pi/4)}{2} \right)$$

Fig. 19 Schematic diagram of combinatorial magneto-optical measurement system.

Fig. 20 Faraday rotation and ellipticity images of patterned garnet film.

Fig. 21 Faraday rotation angle map of temperature- and composition-spread $\text{Y}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ film.

$$\eta = \frac{1}{4I(0)} \left(\frac{I(-\pi/4) - I(\pi/4)}{2} \right)$$

薄膜試料に対し，上記のような透過配置で回転角を測定しようとするとき，基板によるシグナルが，しばしば大きな障害となる．一方，基板に起因する楕円率は一般に小さく，従って楕円率を測定すれば，より正確に薄膜の磁気光学効果を評価できる．

Fig. 20は、微細加工をほどこしたガーネット薄膜の測定結果である。回転角、楕円率の両イメージで、明確なストライプ構造が確認できる。これより、空間分解能 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、測定精度は 0.02 度程度と見積もられる。

上記装置を用い、 $\text{Y}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 系組成・温度傾斜膜の磁気光学効果（ファラデー回転角）を評価した例を**Fig. 21**に示す。図の縦軸方向に組成が、横軸方向に基板温度（ 460°C ～ 590°C ）が傾斜している。図からわかるように、A点（ $x \sim 0.2$, 基板温度 $\sim 500^\circ\text{C}$ ）付近で、回転角は最大値 0.8° を示す（磁場 H は -8 kOe ）。また、図の下側に、A点とB点で観測された $\theta-H$ 曲線を合わせて示す。回転角の大きなA点で、明瞭なヒステリシスが認められる。このように、磁場を変えながらマッピングすることにより、飽和回転角だけでなく、保磁力などの情報も得られる。

3.3 光学測定

屈折率を高速に評価する手法として、局所エリプソメトリについて紹介する。偏光面が反射面内にあるs波と、垂直なp波とでは、一般に反射率や膜内での伝搬速度が異なる。このため、s波、p波から 45 度回転した直線偏光を入射すると、反射光は楕円偏光となる。s波、p波の反射率の比 ψ と位相差 Δ は、薄膜および基板の屈折率（ n_{film} , n_{subst} ）、膜厚 d に依存するので、もし n_{subst} が既知であれば、 ψ と Δ から n_{film} と d が求まる。 n は実際には複素数であり、有限の虚数部（消費係数 k ）を持つが、コンビナトリアル評価によるスクリーニングでは、 $k=0$ とにおいても大きな影響はない。

光源としてHe-Neレーザー（ 632 nm ）を用い、かつ試料を2次元的に走査することにより、局所的にエリプソメトリを行う装置が開発されている²⁹⁾。空間分解能は $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。基板は、必ずしも透明でなくてもよいが、基板と薄膜との屈折率の差がある程度（ >0.2 ）あることが必要である。膜厚 100 nm の場合、測定精度は $\Delta n \sim 0.01$ 以下である。

上記装置を用い、 $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 組成傾斜膜を評価した結果を**Fig. 22**に示す。組成に応じて屈折率は変化し、 $x \sim 0.85$ 付近で極大を示している。図に、同時に測定された膜厚分布も合わせて示す。

ところで、屈折率 n は、誘電率 ϵ の平方根に等しい。従

Fig. 22 Refractive index and film thickness of composition-spread $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ film.

って、本装置は、前述マイクロ波顕微鏡と基本的に同じ情報を得ているように思えるが、扱う周波数 ω が大きく異なる。すなわち、エリプソメトリの σ は 10^{14} Hz 以上であるのに対し、マイクロ波顕微鏡では $\omega \sim \text{GHz}$ と5桁程度低い。

4. ま と め

今回、無機機能性材料の探索的研究に有用なコンビナトリアル薄膜合成プロセスと高速スクリーニングについて紹介した。これらの手法を活用すれば、一度に多種類の薄膜試料を系統的に合成して、各種物性を高速かつ系統的に評価することができる。なお、ここで述べた内容は、基本的な薄膜合成プロセスと主に基礎物性に関する高速スクリーニング手法であり、すべての内容を網羅したものではない。特に、スクリーニング手法については、研究で必要とされる物性やデバイス用途に応じて多様なバリエーションがある。たとえば、触媒探索においては、目的指標の評価のしやすさからデータ分析等のインフォーマティクスも含めて系統的研究が行われている³⁰⁾。熱電材料探索では、各グループで工夫を凝らした熱電係数の評価手法の開発が見受けられる^{31,32)}。高速評価手法の開発はコンビナトリアルライブラリーに限らず、高速多品種測定に有効であるため、汎用性のある装置として開発されているケースもある³³⁾。

高機能もしくは高性能な機能性材料が各分野から強く求められており、リスクは伴うものの材料探索研究の重要性は増すばかりである。その材料探索研究の有力な方法論の構築に本稿が一助となれば幸いである。

謝辞

本稿で紹介した研究は主に鯉沼秀臣、川崎雅司の各氏との共同研究によるものである。また、紙面の都合で掲載できないが、研究を通してお世話になった多くの方々に御礼を申し上げる。

〔文 献〕

- 1) X.-D. Xiang and I. Takeuchi (eds): *Combinatorial Materials Synthesis* (Dekker, New York, 2003).
- 2) I. Takeuchi, R. B. van Dover and H. Koinuma: *Mater. Res. Soc. Bull.*, **27** (2002) 301.
- 3) H. Koinuma and K. Takeuchi: *Nat. Mater.*, **3** (2004) 429.
- 4) M. Lebl: *J. Combi. Chem.*, **1** (1999) 3.
- 5) K. Kennedy, T. Stefansky, G. Davy, V. F. Zacky and E. R. Parker: *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 3808.
- 6) N. C. Miller and G. A. Shirn: *Appl. Phys. Lett.*, **10** (1967) 86.
- 7) J. J. Hanak, J. I. Gittleman, J. P. Pellicane and S. Bozowski: *Phys. Lett. A*, **30** (1969) 201.
- 8) J. J. Hanak: *J. Mater. Sci.*, **5** (1970) 964.
- 9) R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer and R. M. Fleming: *Nature*, **392** (1998) 162.
- 10) X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen and P. G. Schultz: *Science*, **268** (1995) 1738.
- 11) T. Fukumura, Y. Okimoto, M. Ohtani, T. Kageyama, T. Koida, M. Kawasaki, T. Hasegawa, Y. Tokura and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 3426.
- 12) Y. Yamada, T. Fukumura, M. Ikeda, M. Ohtani, H. Toyosaki, A. Ohtomo, F. Matsukura, H. Ohno and M. Kawasaki: *J. Supercond.*, **18** (2005) 109.

- 13) Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L603.
- 14) T. Ohnishi, D. Komiyama, T. Koida, S. Ohashi, C. Stauter, H. Koinuma, A. Ohtomo, M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, T. Kikuchi and K. Omote: *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 536.
- 15) M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Omote, T. Kikuchi, J. Harada, A. Ohtomo, M. Lippmaa, T. Ohnishi, D. Komiyama, R. Takahashi, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 3594.
- 16) C. J. Long, D. Bunker, X. Li, V. L. Karen and I. Takeuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **80** (2009) 103902.
- 17) M. Ohtani, T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Nishimura, A. Ohtomo, M. Kawasaki, R. Inoue, M. Tonouchi, T. Shimada and T. Hasegawa: *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2006) 2622.
- 18) G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz and X.-D. Xiang: *Science*, **270** (1995) 273.
- 19) H. Chang, I. Takeuchi and X.-D. Xiang: *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 1165.
- 20) I. Takeuchi, T. Wei, F. Duewer, Y. K. Yoo, X.-D. Xiang, V. Talyansky, S. P. Pai, G. J. Chen and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2026.
- 21) N. Okazaki, P. Ahmet, T. Chikyow, H. Odagawa, Y. Cho, T. Fukumura, M. Kawasaki, M. Ohtani, H. Koinuma and T. Hasegawa: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **700** (2002) 119.
- 22) S. Okazaki, N. Okazaki, Y. Hirose, J. Nishimura, K. Ueno, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma and T. Hasegawa: *Appl. Phys. Express*, **1** (2008) 055003.
- 23) T. Morooka, S. Nakayama, A. Odawara and K. Chinone: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L119.
- 24) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma: *Science*, **291** (2001) 854.
- 25) Y. K. Yoo, F. Duewer, T. Fukumura, H. Yang, D. Yi, S. Liu, H. Chang, T. Hasegawa, M. Kawasaki, H. Koinuma and X.-D. Xiang: *Phys. Rev. B.*, **63** (2001) 224421.
- 26) H. Sugaya, S. Okazaki, T. Hasegawa, N. Okazaki, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Appl. Surf. Sci.*, **223** (2004) 68.
- 27) Y. Okimoto, Y. Ogimoto, M. Matsubara, Y. Tomioka, T. Kageyama, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki and Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2003) 1031.
- 28) X. R. Zhao, N. Okazaki, Y. Konishi, K. Akahane, Z. Kuanf, T. Ishibashi, K. Sato, H. Koinuma and T. Hasegawa: *Appl. Surf. Sci.*, **223** (2004) 73.
- 29) Y. Wada: *Oyo Buturi*, **65** (1996) 1125 [in Japanese].
- 30) S. Senkan: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 4268.
- 31) K. Itaka, H. Minami, H. Kawaji, Q. Wang, J. Nishii, M. Kawasaki and H. Koinuma: *J. Thermal Anal. Calorimetry*, **69** (2002) 1051.
- 32) M. Watanabe, T. Kita, T. Fukumura, A. Ohtomo, K. Ueno and M. Kawasaki: *J. Comb. Chem.*, **10** (2008) 175.
- 33) E. D. Isaacs, M. Marcus, G. Aeppli, X.-D. Xiang, X.-D. Sun, P. Schultz, H.-K. Kao, G. S. Cargill and R. Haushalter: *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 1820.