

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：Si基板へのエピタキシャル成長単結晶薄膜とデバイス応用

2024年9月16日(月) 13:30 ~ 16:45 皿 A23 (朱鷺メッセ2F)

[16p-A23-1~6] Si基板へのエピタキシャル成長単結晶薄膜とデバイス応用

關 雅志(Gaianixx)

13:30 ~ 14:00

[16p-A23-1]

マルテンサイト・エピタキシー

○木島 健^{1,2}、關 雅志¹、木村 勲¹、田畑 仁²、中尾 健人¹ (1.(株)Gaiannixx、2.東大工)

14:00 ~ 14:30

[16p-A23-2]

スパッタリング単独プロセスによるSi上強誘電体エピタキシャルキャパシタの形成

○吉村 武¹ (1.大阪公立大院工)

14:30 ~ 15:00

[16p-A23-3]

スパッタ法によるSi基板上エピタキシャルPZT圧電薄膜の作製

○神野 伊策¹、グォン サンヒョ¹、譚 ゴオン² (1.神戸大工、2.大阪公立大)

15:15 ~ 15:45

[16p-A23-4]

ゾルゲル法によるSi基板上のエピタキシャルPb(Zr,Ti)O₃薄膜の作製と評価○譚 廣¹、權 相曉²、神野 伊策² (1.大阪公立大、2.神戸大学)

15:45 ~ 16:15

[16p-A23-5]

巨大圧電性を有するPMN-PT系単結晶薄膜のSi基板上へのエピタキシャル成長

○吉田 慎哉¹ (1.芝浦工大工)

16:15 ~ 16:45

[16p-A23-6]

ScAlNおよびLiNbO₃エピタキシャル圧電薄膜のBAWフィルタ応用の現状○柳谷 隆彦^{1,2,3,4} (1.早稲田大学、2.材料技術研究所、3.JST-CREST、4.JST-FOREST)

マルテンサイト・エピタキシー

Martensite Epitaxy

(株)Gaianixx¹, 東大工² °木島 健^{1,2}, 關 雅志¹, 木村 勲¹, 田畑 仁², 中尾 健人¹

Gaianixx Inc¹, Univ. of Tokyo², °Takeshi Kijima^{1,2}, Masashi Seki¹, Isao Kimura¹, Hitoshi Tabata²
and Kento Nakao¹

E-mail: kijima@gaianixx.com

我々は、コアテクノロジーである「マルテンサイト・エピタキシー (ME)」を用いて、従来は困難とされてきた多層構造での高品質単結晶化を「多能性®中間膜 HfZrO₂ (HZO)」による「動的格子マッチング」で可能とした。これまでに多能性®中間膜を用いた ME によって、各種機能膜 (圧電材料、金属材料、化合物半導体材料等) を 8 インチ Si (100) 基板上に於いて、それぞれ単結晶薄膜化を実現した (Table1)。

Table1 の結果は、各種機能膜を単結晶 Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長させる際に、両者の間に HZO 多能性®中間膜をバッファ層として挟み込むだけで達成した。そのメカニズムは、シリコン基板と機能膜との間に存在する格子ミスマッチによりウェハ接触面内で生じた剪断応力がマルテンサイト (MS) 変態の為に主動力源となり、その剪断応力を打ち消す方向に Figure1 のように多能性中間膜が滑り双晶型 MS 転位することで、シリコン基板の良好な単結晶性が、そのまま機能膜に転写され、良好な単結晶薄膜としてエピタキシャル成長することが確認出来た。この多能性中間膜を用いた独自のエピタキシャル成長メカニズムを我々は、マルテンサイトエピタキシーと呼んでいる。この結果得られた単結晶機能膜は、従来とは一線を画す膜物性を示した。例えば、これまでに得られた 100nm-PZT 薄膜の場合は、とても大きな残留分極値 P_r=100 μC/cm²を示すと同時に超低リーク電流密度 10⁻¹² A/cm²を有していた。

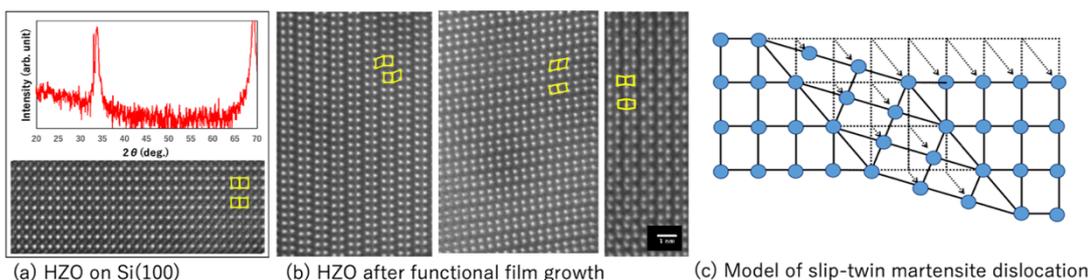


Figure1 STEM images and slip twin model diagram of HZO before and after martensitic epitaxy

Table1 Single-Crystal Overview

□ 着手済み In progress ○ 単結晶性確認済み Confirmed single-crystal

圧電体薄膜 Piezoelectric Thin Film							
材料 material	Pb(Zr,Ti)O ₃	BaTiO ₃	BiFeO ₃	(K,Na)NbO ₃	LiNbO ₃	LiTaO ₃	傾斜AlN
単結晶性 single crystalline	○	○	○	○	○	○	○
パワー半導体 Power Semiconductor		酸化半導体 Oxidized Semiconductor		単結晶基板材料 Single-Crystal Substrate			
材料 material	GaN	4H-SiC	IGZO	InO ₂	Sapphire	Quartz	MgO
単結晶性 single crystalline	○	poly	ongoing	○	ongoing	ongoing	○
金属 Metal							
材料 material	Pt	SUS	Ag	Cu	Al	Mo&W110	FeNi
単結晶性 single crystalline	○	○	○	○	○	○	○

スパッタリング単独プロセスによる Si 上強誘電体エピタキシャルキャパシタの形成

Formation of Ferroelectric Epitaxial Capacitors on Si by Sputtering Process

阪公大工, 吉村 武

Osaka Metro. Univ., T. Yoshimura

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

ペロブスカイト系強誘電体の圧電特性は、強い結晶方位依存性を持つことが知られている。分極の回転が生じるように電界を印加することで大きな圧電応答を誘起することができ、この手法はドメインエンジニアリング等と呼ばれる[1]。高い圧電特性を持つ単結晶や配向セラミックスを開発するための基本指針であり、現在の多くの圧電 MEMS デバイスでも、シード層などを利用して(100)配向成長させた PZT 薄膜が利用されている[2]。さらなる圧電特性の向上を期待して、Si 上でも強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる試みが続けられてきた。2011 年に報告された(100)PMN-PT 薄膜[3]などが代表例であるが、これまでの報告のほとんどで Si 基板上のエピタキシャルバッファ層には SrTiO₃ や YSZ などの酸化物が用いられている[4]。Si 表面の酸化を防ぎつつ、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるためには MBE や真空蒸着等の超高真空製膜が必要となる。MEMS 用の強誘電体薄膜は主にゾルゲル法もしくはスパッタ法で作製されるため、量産においてはスループットを制約する可能性がある。そこで本研究では、バッファ層から強誘電体薄膜まですべて同一のスパッタ装置内で製膜し、エピタキシャル成長させることに取り組んだ。

スパッタ法で Si 基板上にエピタキシャル成長させることができる物質として、非酸化物であり格子整合性もある TiN に着目した[5]。製膜開始前の基板加熱や RF 出力のプロセスを最適化することで、超高真空装置を用いなくて(100)Si 基板上に(100)TiN をエピタキシャル成長できるようになった。TiN は導電物質であるが、その上に直接酸化物強誘電体を製膜すると TiN が酸化するため、バリア層と下部電極を兼ねて(100)Pt を製膜した後、非鉛強誘電体である BiFeO₃ を成長させた。この時点でスパッタ法のみを用いて Si 基板上に(100)BiFeO₃ をエピタキシャル成長させることには成功したが、膜の剥離という問題も生じた。先行研究[5]では Pt 電極を 500nm に増加させることで剥離を防いでいたが、本研究では密着層の導入により 100nm の Pt 電極でも剥離の問題を解消することができた。図 1 に得られた(100)BiFeO₃/(100)Pt/(100)TiN/(100)Si 構造の試料の X 線φ スキャン図形を示す。(100)Si に対して Cube-on-Cube の関係で(100)BiFeO₃ がエピタキシャル成長していることがわかる。また Pt 電極上に LaNiO₃ 等のシード層を形成することで、異配向粒等の成長も抑制することができた。講演では、密着層の詳細、基板温度や組成を試料面内で傾斜させたコンビナトリアル製膜、および得られた試料の結晶構造、強誘電特性、圧電特性を包括的に示し、エピタキシャル成長の効果について議論する。

【謝辞】本研究は JST CREST(JPMJCR20Q2)の支援を受けて行われた。

【参考文献】

- [1] S. E. Park *et al.*, J. Appl. Phys., 82, 1804 (1997).
- [2] I. Kanno, Jpn. J. Appl. Phys., 57, 040101 (2018).
- [3] S.H. Baek, *et al.*, Science, 334, 958 (2011).
- [4] Z. Zhou, *et al.*, Sens. Actuators A, 266, 352 (2017).
- [5] A. Sakurai, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 5441 (2000).

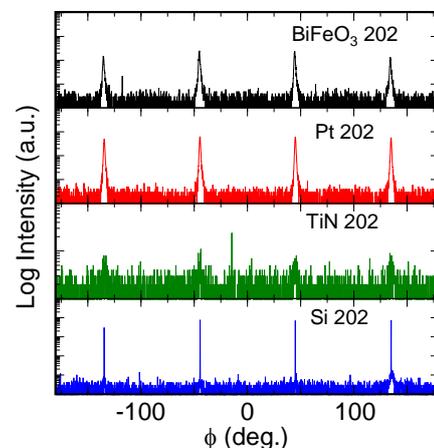


Fig. 1. XRD ϕ scan profiles of (100)BiFeO₃/(100)Pt/(100)TiN on (100)Si grown by all-sputtering process.

スパッタ法による Si 基板上エピタキシャル PZT 圧電薄膜の作製

Sputtering deposition of epitaxial PZT thin films on Si substrates

神戸大工¹, 大阪公立大² °神野伊策¹, グォン サンヒョ¹, 譚ゴオン²

Kobe Univ.¹, Osaka Metro Univ.², °Isaku Kanno¹, SangHyo Kweon¹, Goon Tan²

E-mail: kanno@mech.kobe-u.ac.jp

圧電薄膜を用いた MEMS デバイス応用に関する研究開発が活発化しており、高い圧電定数を有する薄膜の実現が強く求められている。センサやアクチュエータ応用を想定した場合、現在多結晶 PZT 薄膜が主に用いられており、これまで PZT 薄膜の組成や配向を最適化させることで圧電性の向上および安定化が図られてきた。一方、エピタキシャル薄膜は面外以外に面内方向の結晶軸も揃うため、多結晶薄膜と比較して分極方向や面内応力の最適化が容易となり各種特性の向上および制御するための有力な手段となる。これまでエピタキシャル PZT 薄膜は SrTiO₃ や MgO に代表されるエピタキシャル基板上が主に用いられてきたが、近年 Si 基板上にエピタキシャル Pt 電極を成膜する技術が量産化されており、特に圧電 MEMS 分野におけるエピタキシャル圧電薄膜の研究開発が注目されている。

我々は、これまでスパッタ法でエピタキシャル PZT 薄膜を作製し、その圧電性の特徴を報告してきた。特に、その特徴的な結晶構造はバルク PZT や多結晶 PZT 薄膜と大きく異なっており、誘電特性、強誘電特性および圧電特性を利用した新しい応用への展開が期待されている[1,2]。この他、均質組成薄膜以外に膜厚方向に周期的に組成変調した超格子薄膜を Si 基板上に作製し、その結晶構造および圧電性について評価を行った[3,4]。PZT 超格子薄膜は、XRD および TEM による分析により、強い面内層間応力のためバルク材料と大きく異なる結晶構造を有していることが明らかとなった。超格子薄膜特有の結晶構造はバルク材料と異なる新しい機能性発現が期待でき、今後組成構造の最適化および結晶構造と圧電性の関係を明らかにすることで、新しい圧電薄膜デバイスの創出につながると期待される。

参考文献

- [1] E.-J. Kim, et al., Appl. Phys. Lett. 121 (2022)161901.
- [2] S.-H. Kweon, et al., Adv. Mater. Interfaces 2023, 2300634.
- [3] G. Kimura, et al., Appl. Phys. Lett. 122 (2023) 122902
- [4] Y. Sato, et al., J. Mat. Sci., 59 (2024) 8134

ゾルゲル法による Si 基板上的エピタキシャル Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の作製と評価Fabrication and characterization of epitaxial PZT thin films on Si substrates
by sol-gel method大阪公立大¹, 神戸大工² ○譚 (タン) 廣 (ゴオン)¹, 權 相暁², 神野 伊策²Osaka Metro. Univ.¹, Kobe Univ.², °G. Tan¹, S. H. Kweon², I. Kanno²

E-mail: tan@omu.ac.jp

PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) に代表される圧電材料は周波数フィルター、圧力センサーやインクジェットヘッドなどの圧電デバイスとして様々な産業のセグメントで応用されている。汎用性、コスト、微細加工および圧電性能の両方を考慮すると Si 基板上で分極軸方向に配向した薄膜を成長させることが理想である。本発表では、簡易な成膜装置に加えて大気圧下で成膜が可能なゾルゲル法を用いて、Si 基板上への PZT 圧電薄膜のエピタキシャル成長、およびその結晶構造、圧電特性の評価について報告する。バッファ層付き Si 基板(I-PEX Piezo Solutions(株))上に、スピコーターで PZT ゾルゲル原料液(三菱マテリアル(株))を塗布した。その後、300°Cで煅焼、600°Cでアニールを行った。この工程を 10 回繰り返すことで、膜厚が約 1 μm の PZT(52/48)圧電薄膜を作製した。図 1 に PZT 薄膜の面外方向の XRD パターンおよび PZT 204 付近の逆格子マップ(RSM)を示す。これら結果により、c 軸方向に配向したエピタキシャル PZT 薄膜が得られてることが確認できた[1, 2]。

次に、カンチレバー法により逆圧電測定を行なった結果を図 2 に示す。交流電圧を 1 から 3 の順番で変化させて圧電定数を測定した。多少の電圧依存性は見られたものの、得られた圧電定数 $|e_{31,r}|$ は 8.9~11.6 C/m² で、スパッタリング法で作製したエピタキシャル PZT 薄膜に匹敵する大きな圧電定数を示した。

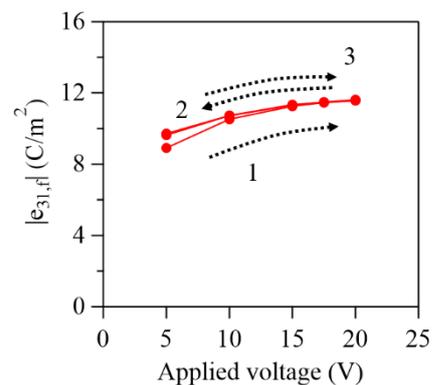
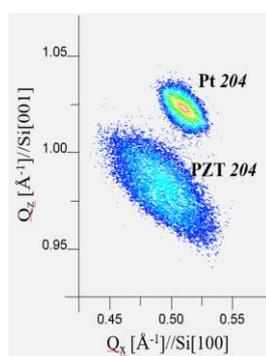
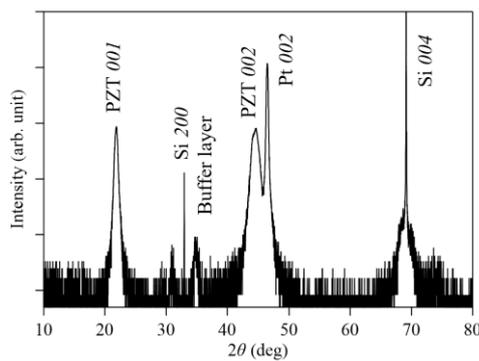


図 1 ゾルゲル法で作製した Si 基板上的 PZT 薄膜の XRD 面外測定の結果、および PZT 204 付近の逆格子マップ(RSM).

図 2 ゾルゲル PZT 薄膜の逆圧電測定の結果.

[参考文献]

- [1] 金山裕一他, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会 25p-E305-15.
[2] G. Tan, S. H. Kweon and I. Kanno, *Thin Solid Films* **764**, 139612 (2023).

巨大圧電性を有する PMN-PT 系単結晶薄膜の Si 基板上へのエピタキシャル成長

Epitaxial growth of PMN-PT-based single-crystal thin film with giant piezoelectricity on Si substrate

芝浦工業大工 ○吉田 慎哉

Shibaura Institute of Technology, Shinya Yoshida

E-mail: syoshida@shibaura-it.ac.jp

圧電 MEMS アクチュエータの性能限界を打破するために、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) を超える巨大な圧電性 (電場誘起歪) を有する薄膜が望まれている。Baek らは、 27 C/m^2 という大きな $|e_{31f}|$ 値を示すマグネシウムニオブ酸・チタン酸鉛 (PMN-PT) 単結晶薄膜を報告した^[1]。しかし、Si 基板上への SrTiO_3 バッファ層の成膜には、分子線エピタキシが用いられており、量産に適しているとは言い難い。

そこで我々は、より量産性に優れたバッファ層上に成膜可能な、巨大圧電性材料の探索を行っている^[2]。その候補の一つは、バルク単結晶において巨大圧電性を示した Sm-PMN-PT (PMN-PT に Sm を添加したもの) である^[3]。今回、この薄膜を、市販のバッファ層成膜済み Si 基板上にスパッタ堆積させ、その圧電性能を評価した。

成膜用基板には KRYSTAL® Wafer (SRO/Pt/ZrO₂ on Si) を用いた。スパッタ堆積には粉末ターゲットを用いた。Sm の比率を全体の 2.5mol% に固定し、PMN と PT の最適な組成比を探索した。ここでは、組成比を PMN:PT = 50:50 としたとき “Sm-PMN-50PT” と表記する。スパッタ条件を最適化することで、図 1 や図 2 に示すように、(100)/(001) に優先配向し、かつ純粋なペロブスカイト相からなる Sm-PMN-PT 薄膜を得られた。また、PMN:PT 組成比を変化させたときの、X 線回折パターンの (100)/(001) のピーク位置について調査した。その結果、PT の割合が大きいつまは、それらのピーク位置が明確に分かれた。

(図 3)。そして、PT の割合が 50% 以下になると不明瞭となった。ゆえに、PMN:PT=50:50 付近に、モルフォトロピック相境界がある可能性が示された。最後に、カンチレバー法を用いて、逆圧電効果から $|e_{31f}|$ を測定した。その結果、Sm-PMN-50PT の組成の薄膜において、 $|e_{31f}| = 25 \text{ C/m}^2$ という比較的大きな圧電定数を得られた。Sm の比率も最適化することで、さらに大きな圧電性を有する薄膜を得られる可能性がある。この膜は、頭打ちとなっている圧電 MEMS アクチュエータの性能をさらに向上させられる可能性を秘めている。

[1] S. H. Baek et al., Science, vol. 334, no. 6058, pp. 958–961, Nov. 2011.

[2] X. Qi, S. Yoshida, and S. Tanaka, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, vol. 69, no. 5, pp. 1821–1828, 2022.

[3] F. Li et al., Science, vol. 364, no. 6437, pp. 264–268, Apr. 2019.

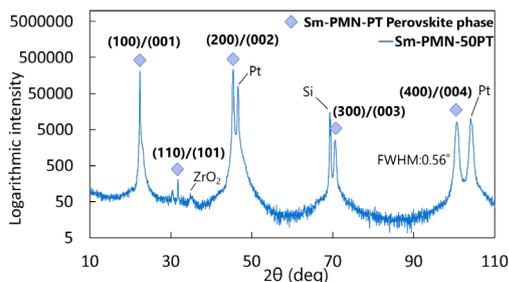


Figure 1. Typical XRD pattern of the Sm-PMN-PT thin film. This composition ratio is Sm-PMN-50PT.

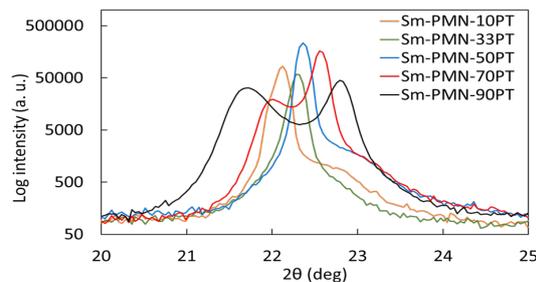


Figure 3. Dependency of the XRD patterns around the (100)/(001) peaks on the PMN:PT composition ratio.

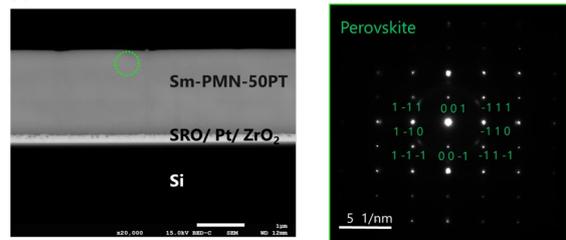


Figure 2. (Left) TEM image of the Sm-PMN-50PT epitaxial thin film. (Right) Electron diffraction pattern around the green circle in the right-side image.

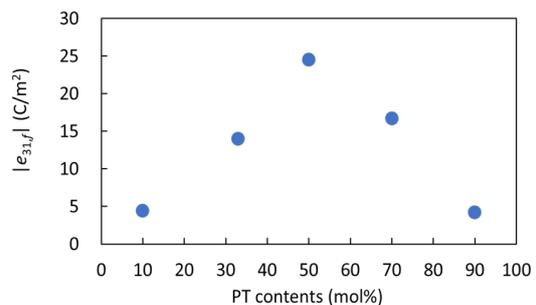


Figure 4. Dependency of the piezoelectric constant $|e_{31f}|$ on the PMN:PT composition ratio.

ScAlN および LiNbO₃ エピタキシャル圧電薄膜の BAW フィルタ応用の現状

Piezoelectric epitaxial thin films for BAW filter applications

早大先進理工¹, 材料技術研究所², JST-CREST³ °JST-FOREST⁴

○柳谷隆彦^{1,2,3,4}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN², JST-CREST³, JST-FOREST⁴, °Takahiko Yanagitani^{1,2,3,4}

E-mail: yanagitani@waseda.jp

エピタキシャル圧電薄膜は、スマートフォン向けの BAW フィルタ分野において、注目を集めている。現状の市場の主な BAW フィルタは、非常に高配向の多結晶 AlN 薄膜(もしくは ScAlN 薄膜)により構成されているが、エピタキシャル成長により更なる高性能化が期待される。具体的には、音響損失および誘電損失の軽減によりフィルタの急峻性および耐電力性が向上する可能性がある。今後、フィルタの市場は 5 GHz 以上の高周波域へと伸びていくことが予想されており、エピタキシャル薄膜はますます多結晶薄膜に対して優位になっていくと思われる。すでに研究開発レベルでは、より高い Q 値と電気機械結合係数 k^2 値を両立させるために、LiNbO₃ 単結晶薄片を転写した BAW 共振子の報告が増加しており、単結晶化への潮流は衰える気配がない¹⁻³。エピタキシャル成長を使ったものでは、c 軸配向の LiNbO₃ 薄膜は比較的作りやすいが、電気機械結合係数が小さく、BAW フィルタ応用には向かない。バルク単結晶からイオンスライシングや機械研磨により切り出した単結晶薄片は結晶方位を選べる点で有利である。例えば、LiNbO₃ とよく似た音響関連物理定数を持つ ScAlN 薄膜では Sc40% ドープの電気機械結合係数が最も大きなものでも、 $k^2=25\%$ 程度⁴であるのに対して、X-cut の LiNbO₃ BAW 薄膜共振子では 40% 近い k^2 が報告されている¹。また ScAlN 薄膜は相境界の Sc40% 付近において、Sc 濃度による音速と k^2 値の変動が大きい欠点もある⁵。LiNbO₃ は SAW フィルタにおいてこれまで大きな成功を収めており、BAW フィルタへの応用は自然な流れである。欠点は、現状バルク単結晶のサイズが 6 インチに留まっているところである。対してスパッタ成膜を使う ScAlN 薄膜は 8 インチで量産が流れており、今後のサイズ拡大もスパッタ成膜の方が早く進展すると予想される。

そこで本研究では、双方の長所と短所を補うこと考え、スパッタ法を用いたオフ角基板上への c 軸傾斜 LiNbO₃、PbTiO₃、MgZnO のエピタキシャル成長とその音響共振子応用について紹介する。結晶方位も制御しつつ大面積成膜を狙った研究である。また昨年には米国で分極反転層 (Periodically polarization inverted piezoelectric films:P3F)を用いた 10 GHz 帯 BAW フィルタ開発の国プロジェクト(20 億円)が立ち上がっており、多くの研究グループが参入してきている⁶⁻⁸。LiNbO₃、PbTiO₃、MgZnO 薄膜の分極反転特性、BAW 特性についても報告する。

参考文献

1. M. Gorisse et al., Proc. IFCS/EFTF 8856017 (2019)
2. M. Kadota and S. Tanaka, Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-10 (2023).
3. M. Bousquet, et al., Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-9 (2023).
4. Y. Shimizu and T. Yanagitani, Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4 (2023).
5. T. Yanagitani and M. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 105, 122907 (2014).
6. Izhar et al., IEEE Electron. Device Lett. 44, 1196 (2023).
7. J. Kramer, et al., Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4 (2023).
8. A. Kochhar, et al., Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1-4 (2023).