

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面：6.1 強誘電体薄膜

2024年9月18日(水) 10:30 ~ 12:00 皿 B3 (展示ホールB)

[18a-B3-1~6] 6.1 強誘電体薄膜

吉村 武(阪公大)

◆ 奨励賞エントリー

10:30 ~ 10:45

[18a-B3-1]

c 軸垂直および傾斜 ScAlN の大面積成膜に向けた矩形カソードスパッタリング

○(M2)浴田 航平^{1,2}、島野 耀康^{1,2}、柳谷 隆彦^{1,2} (1.早大先進理工、2.材料技術研究所)

10:45 ~ 11:00

[18a-B3-2]

Zn-Ti-N圧電薄膜の作製とAl添加効果

○上原 雅人¹、井上 ゆか梨²、平田 研二¹、寺田 朋広²、木村 純一²、山田 浩志¹、秋山 守人¹ (1.産総研、2.TDK株式会社)

11:00 ~ 11:15

[18a-B3-3]

(Ce,Mn)置換ZnO薄膜の低温エピタキシャル成長と電気的特性評価

○阪口 萌生¹、大磯 裕也¹、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工)

◆ 奨励賞エントリー

11:15 ~ 11:30

[18a-B3-4]

電極抵抗低減に向けて上下電極にエピタキシャル金属ブラッグ反射器を採用したSMR

○(M1)富岡 美咲^{1,2}、柳谷 隆彦^{1,2} (1.早大理工、2.材料技術研究所)

11:30 ~ 11:45

[18a-B3-5]

FeRAM向け (Al,Sc)N膜における強誘電特性の膜厚依存性評価

○道古 宗俊¹、松井 尚子¹、入澤 寿和¹、恒川 孝二¹、Nana Sun²、中村 美子²、岡本 一輝²、舟窪 浩² (1.キヤノンアネルバ、2.東工大)

11:45 ~ 12:00

[18a-B3-6]

スパッタ法によるAl_{1-x}Sc_xN/Siヘテロ構造の作製 II○山田 洋人¹、安岡 功樹¹、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工)

c 軸垂直および傾斜 ScAlN の大面積成膜に向けた矩形カソードスパッタリング Rectangular cathode sputtering for large area deposition of c-Axis oriented and tilted ScAlN thin films

早大先進理工¹, 材料技術研究所²

○(M2) 浴田航平^{1,2}, 島野 耀康^{1,2}, 柳谷 隆彦^{1,2}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN²

○Kohei Ekida^{1,2}, Yohkoh Shimano^{1,2}, and Takahiko Yanagitani^{1,2}

E-mail: eki.1392@ruri.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

1. まえがき

ScAlN はその高い k^2 値と比較的高い Q 値から BAW フィルタの圧電薄膜として用いられている[1, 2]。しかしながら、Sc 濃度が 40% を超える高濃度 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の報告は少ない。これは、高濃度の Sc をドーピングした際に生じる異常粒結晶成長(AOGs)が主な原因である。これまで我々のグループでは、AOGs レスの Sc 濃度 40% 以上の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の成長に成功している[3]。しかしこれまで、配向性が良く均一な $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の供給に成功している研究機関、企業は見当たらないのが現状である。そこで本研究では、 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の大面積化の足がかりとして、RF マグネトロンスパッタリング法のカソードについて、円形と矩形のものを比較した。これにより c 軸垂直と c 軸傾斜の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜について、ウェハ面内における結晶配向の分布とメカニズムを調査した。

2. 実験手法

円形および矩形カソードにて、RF マグネトロンスパッタ法により c 軸垂直および c 軸傾斜 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜を作製した。基板とターゲットの位置関係はすべて平行平板で行った。c 軸の垂直および傾斜どちらを成長させるかは主に陽光柱を基板で完全に覆うか、隙間を空けるかで制御した。

3. 結晶性評価

作製した c 軸垂直 ScAlN 薄膜の c 軸傾斜方向および傾斜角度を X 線回折法により特定した。ウェハ面内の c 軸の分布を Fig. 1 に示す。また、Fig. 2 に傾斜角度のマッピング図を示す。c 軸垂直薄膜では矩形カソードスパッタの方が円形カソードに比べて c 軸傾斜角が均一であり、より垂直に成長していることがわかる。

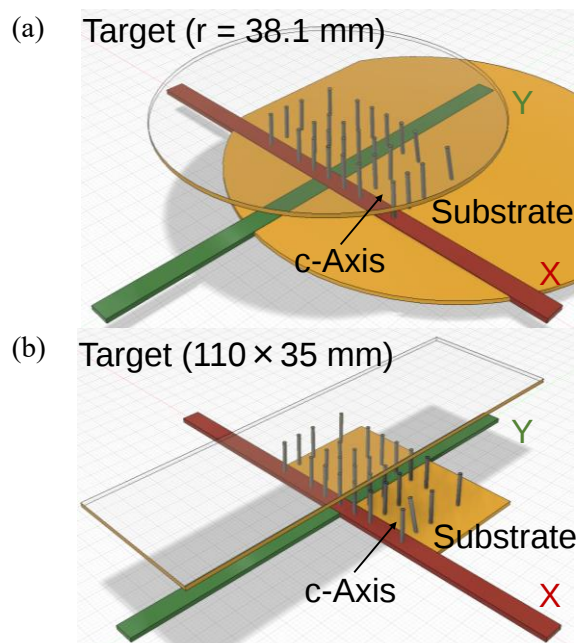


Fig. 1 c-Axis distribution of c-axis oriented ScAlN thin films fabricated by (a) circular cathode and (b) rectangular cathode.

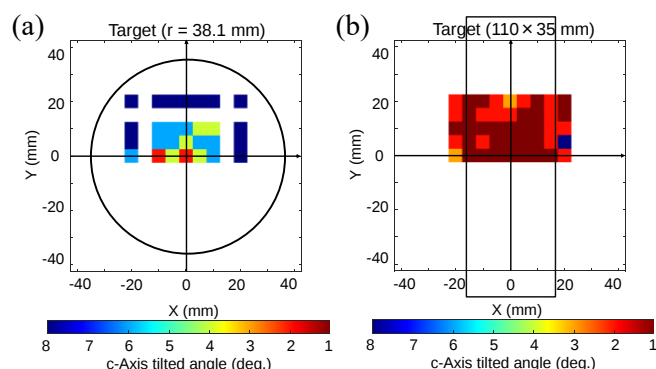


Fig. 2 c-Axis tilt angle distribution of c-axis oriented ScAlN thin films fabricated by (a) circular cathode and (b) rectangular cathode sputtering.

参考文献

- [1] T. Yanagitani, et. al., *J. Appl. Phys.* (2014).
- [2] R. Aigner, et. al., *Proc. IEEE IEDM* (2018).
- [3] K.-H. Sano, et. al., *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control* (2018).

Zn-Ti-N 圧電薄膜の作製と Al 添加効果

Preparation of Zn-Ti-N Piezoelectric Thin Films and The Effect of Al Addition

産総研¹, TDK 株式会社², ○上原雅人¹, 井上ゆかり², 平田研二¹,

寺田朋広², 木村純一², 山田浩志¹, 秋山守人¹

AIST¹, TDK Corp.², ○Masato Uehara¹, Yukari Inoue², Kenji Hirata¹,

Tomohiro Terada², Junichi Kimura², Hiroshi Yamada¹, Morito Akiyama¹

E-mail: m.uehara@aist.go.jp

【緒言】窒化物は酸化物に比べて共有結合性が強く、機械的特性に優れている。ウルツ鉱型の窒化物は圧電性を示し、中でも ScAlN は優れた圧電性能によりスマートフォン用高周波フィルタに用いられている。ScAlN 以外にも MgNbAlN など様々な複合窒化物の圧電性に関する研究がなされている。第一原理計算によりウルツ鉱型 ZnTiN₂ が高い圧電性を示すことが報告されている。しかし、実際に薄膜を作製し圧電性能を評価した例はない。本研究では Zn-Ti-N 薄膜をスパッタリング法で作製し、その圧電性能を評価した。さらに Al 添加効果についても調査した。

【実験方法】Zn や Ti、Al 金属ターゲットを用いた 2 元または 3 元同時スパッタリング法で、窒素／アルゴン混合ガス中、(100)シリコン基板上に製膜した。試料の組成や結晶構造について、SEM-EDX や XRD により評価した。また、ピエゾメーター(PM300)で圧電定数 d_{33} を評価した。

【結果および考察】Zn-Ti-N 薄膜の製膜において、製膜条件や Ti/(Zn+Ti) 組成比を検討した結果、約 4 pC/N の圧電定数 (d_{33})を示す膜が得られた(Ti/(Zn+Ti)≈0.4)。しかし、先行研究の第一原理計算での予測値には達しなかった。十分な結晶性が得られなかったためと考え、Al 添加による改善を試みた。

Fig.1 および 2 に示すように、XRD の回折強度が高くなり、002 回折のロックングカーブ(RC)の半値幅も狭くなり、Al 添加で結晶性が向上することが分かった。また、Al/(Zn+Ti+Al) ≈0.1 でもウルツ鉱型結晶を示す XRD が得られ、岩塩型結晶の析出が課題である Al-Sc-N 系に比べて、広範囲な組成域でウルツ鉱型結晶となることが示唆された。製膜条件や組成比を更に検討することで、現在、最大で約 18 pC/N の d_{33} を示す膜が得られている(Zn: Ti: Al=0.34: 0.30: 0.36)。

【参考文献】

- 1) Akiyama et al., Adv. Mater. 21, 593–596 (2009).
- 2) 例えば Uehara et al., Appl. Phys. Lett. 111, 112901 (2017).
- 3) Tholander et al., Phys. Rev. B 92, 174119(2015).

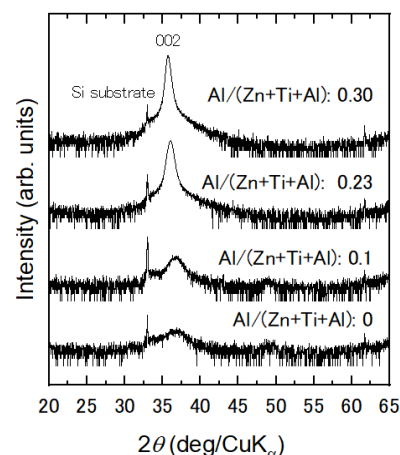


Fig.1 XRD profiles of Zn-Ti-Al-N films.

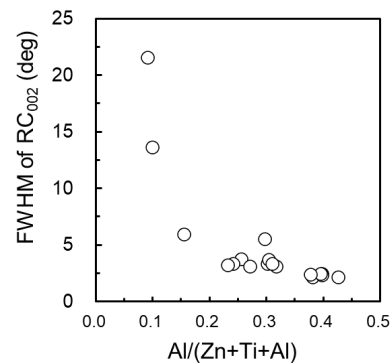


Fig.2 Effect of Al concentration on RC FWHM.

(Ce,Mn)置換 ZnO 薄膜の低温エピタキシャル成長と電気的特性評価

Investigation of low-temp. epitaxial growth of Ce,Mn substituted ZnO thin films
and electrical characterization

阪公大工, °阪口萌生, 大磯裕也, 藤村紀文, 吉村武

Osaka Metro. Univ., °M. Sakaguchi, H. Oiso, N. Fujimura, T. Yoshimura

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】酸化亜鉛(ZnO)は、c 軸方向に自発分極を持つウルツ鉱型圧電体であり、センサや共振器への応用が検討されている。また、最近では Mg 置換や Ce,Mn 共置換によって強誘電性が発現することが報告されている[1,2]。元素置換によって ZnO の格子パラメータ比 c/a を変化させることが、強誘電性の発現や圧電特性の向上につながる事が知られているが[3]、Ce,Mn 共置換による圧電性の向上はまだ報告されていない。デバイス応用の観点からは Si 基板上に薄膜を低温成長させることが望ましいが、電極上の ZnO エピタキシャル成長は、製膜温度 400°C未満では報告されていない[4]。そこで本研究では、Si 上エピタキシャル電極基板を用いて(Ce,Mn)置換 ZnO の低温成長について検討した。

【実験方法及び結果】基板には 2 インチ Si(111)ウエハを用いた。希フッ酸洗浄により表面の自然酸化膜を除去し、その後スパッタ法によって(111)Pt/(111)TiN エピタキシャル下部電極を成長させた。ZnO セラミックターゲットと CeO₂, MnO₂圧粉体ターゲット (Ce/Mn モル比 1:2)を用いたコンビナトリアル法により、(Ce,Mn)置換量を基板面内で傾斜させた ZnO 薄膜を作製した。RF パワーは ZnO ターゲット、(Ce,Mn)ターゲットでそれぞれ 20W、15W に設定した。製膜設定温度は 400°C、350°C、300°Cとした。また基板の裏にマスクを挿入して、(Ce,Mn)置換量の傾斜と直交する方向に基板温度を傾斜させた。X 線回折(XRD)による構造解析によって、すべての製膜温度において、異配向が見られない(0001)(Ce,Mn)置換 ZnO エピタキシャル薄膜

が得られた。Fig.1 に、各製膜温度で作製した試料の ZnO(0002)回折ピークを示す。すべての試料において、ノンドープ ZnO 薄膜、および強誘電性が観察された薄膜より、ZnO(0002)回折ピークは高角側にシフトしており、面外方向の格子定数が縮んでいることがわかった。また、インピーダンス解析により、基板温度が低くなるにつれ抵抗値が高くなることが明らかになった。当日はこれらの試料の結晶構造および電気特性について詳細に議論する予定である。

【謝辞】本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 先端国際共同研究推進事業 (ASPIRE)、JPMJAP2312 の支援を受けたものである。

【参考文献】 [1]R. Ogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 010902 (2024).

[2] K. Ferri et al., Jpn. J. Appl. Phys., 130, 044101 (2021).

[3] S. Goel et al., J. Alloys Compd, 816, 152491 (2020).

[4]Y. Li et al., Appl. Surf. Sci., 556, 149798 (2021).

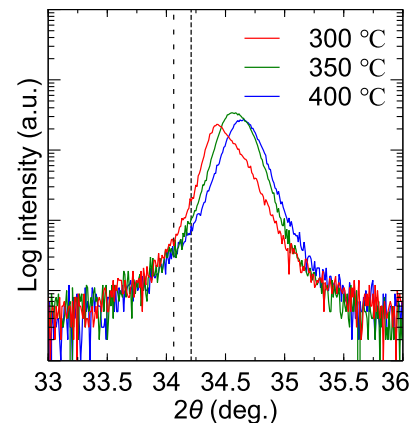


Fig.1 XRD 2θ - ω scan profiles of the films at deposition temp. 300, 350, 400 °C. Dashed line: the pristine ZnO (0002) peak, dotted line: Zn_{0.93}(Ce,Mn)_{0.07}O (0002) peak [1].

電極抵抗低減に向けて上下電極に エピタキシャル金属ブラッグ反射器を採用した SMR SMR with epitaxial metal Bragg reflectors on top and bottom electrodes to reduce electrode resistance

早大先進理工¹, 材料技術研究所²

○(M1) 富岡 美咲^{1,2}, 柳谷 隆彦^{1,2}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN²

○Misaki Tomioka^{1,2}, and Takahiko Yanagitani^{1,2}

E-mail: mmts-345sf@ruri.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

1. まえがき

隣接する無線バンド間の干渉を防ぐため、BAW フィルタには急峻性 (Q 値) が求められる。2019 年に Texas Instruments は、圧電層の上下に 2 組のブラッグ反射器を利用した BAW 共振器を報告している [1]。また、2023 年には Schaffer らによって、Al と W の金属ブラッグ反射器を上部電極に用いたオーバーモード AlN 共振器が報告された[2]。金属ブラッグ反射器は、質量付加の影響を受けずに厚い上部電極として機能する。本研究では、Ti/Pt 金属音響ブラッグ反射器を上部電極と下部電極に用いたフルエピタキシャル SMR を提案する。従来の多結晶上部電極に比べ、エピタキシャル成長した上部電極の機械的損失は、改善されることが期待できる。その結果、電極抵抗と機械的損失の両方が低減され、 Q 値の改善が期待できる。さらに、通常の SMR では、圧電層が 1/4 波長共振するため、高音響インピーダンス金属層を下部電極として使用することは困難である。これに対し、上部ブラッグ反射器を付加した場合、圧電体層は 1/2 波長共振することができるため、圧電体層の厚膜化が可能となる。

2. 作製・評価

平行平板 RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、(0001)サファイア単結晶基板の上に (0001)Ti/(111)Pt を 5 ペアエピ成長させ、エピ

音響ブラッグ反射器を作製した。その上に、(0001)ScAlN 圧電薄膜、(111)Pt/(0001)Ti を 5 ペアそれぞれエピ成長させた。Fig.1 に作製したエピ ScAlN 薄膜 SMR の断面 TEM 画像と電子回折像を示す。各層において明瞭な回折点のみを観測することができることから、下部電極、圧電層、上部電極のすべての層がエピタキシャル成長していることがわかる。また、Fig.2 に示すように、SMR の圧電特性をネットワークアナライザにより測定し 1.8 GHz 付近で共振反共振ピークを確認した。また、上部金属ブラッグ反射器形成前後の ScAlN 圧電薄膜 SMR のインピーダンス実部ベースラインから、電極抵抗値は、Au 電極上部電極の場合は 2Ω 程度に対して、Pt/Ti 上部金属ブラッグ反射器電極では 0.9Ω まで低くなっている。上部金属ブラッグ反射器電極では、形成前の抵抗率の低い Au($2.4 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)電極に比べて抵抗率の高い Pt($11 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) / Ti($42 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)電極を用いている。それに関わらず、上部電極が厚くできる金属ブラッグ反射器形成後の方が電極抵抗は低くなっていることがわかる。

参考文献

- [1] E-T. Yen et. al., "Integrated High-frequency Reference Clock Systems Utilizing Mirror-encapsulated BAW Resonators," Proc. IEEE IUS (2019).
- [2] Z.Schaffer et. al., "A solidly mounted 55 GHz overmoded bulk acoustic resonator," Proc. IEEE IUS (2023).

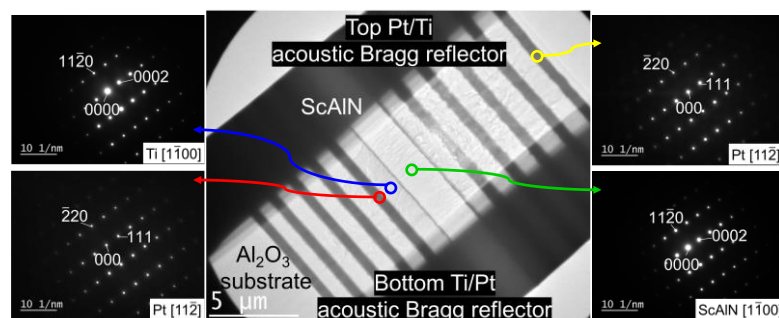


Fig.1 Cross-sectional TEM image and electron diffraction images of epitaxial ScAlN SMR

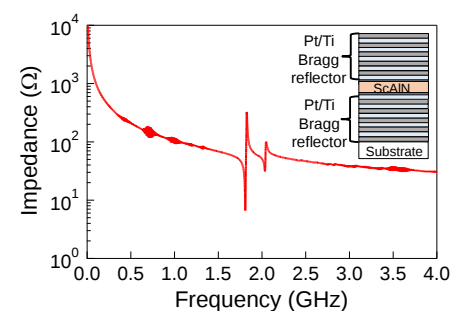


Fig.2 Impedance characteristic of epitaxial ScAlN SMR

FeRAM 向け (Al,Sc)N 膜における強誘電特性の膜厚依存性評価 Evaluation of thickness dependence on ferroelectricity in (Al,Sc)N-based FeRAM

キヤノンアネルバ¹, 東工大²

○道古 宗俊¹, 松井 尚子¹, 入澤 寿和¹, 恒川 孝二¹,

Nana Sun², 中村 美子², 岡本 一輝², 舟窪 浩²

Canon ANELVA Corp.¹, Tokyo Tech.²

°Soshun Doko¹, Naoko Matsui¹, Toshikazu Irisawa¹, Koji Tsunekawa¹,

Nana Sun², Yoshiko Nakamura², Kazuki Okamoto², and Hiroshi Funakubo²

E-mail: doko.soshun@mail.canon

【緒言】ウルツ鉱構造を持つ (Al,Sc)N 膜は大きな残留分極値を持ち、優れた強誘電特性を示すことから、強誘電体メモリ (FeRAM) 向け材料として研究されている^[1]。優れた強誘電特性を得るためには (Al,Sc)N 膜を結晶性良く成長させることが重要であり、Pt 下部電極を用いた (Al,Sc)N 膜において、100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える残留分極値が報告されている^[2]。FeRAM をロジック混載メモリプロセスに適用する際、電極及び強誘電体層からなるメモリ素子の膜厚が厚いと、ロジック部の via が深くなる等、従来のプロセスへの組み込みが困難となるが、これまで (Al,Sc)N 膜を用いた研究では、素子膜厚が 200 nm 以上の厚いサンプルでの報告例が多い。そのため、(Al,Sc)N 膜を FeRAM へ適用するには、下部電極を含めたメモリ素子全体の薄膜化が必須である。これまで我々は、(Al,Sc)N 膜に対する Pt 下部電極の膜厚依存性について評価を行い、膜厚 5 nm 以下の Pt 下部電極を用いた (Al,Sc)N においても、優れた強誘電特性が得られることを報告した^[3]。今回、Pt 下部電極を 5 nm まで薄膜化した上で、(Al,Sc)N 膜の薄膜化に向けて結晶性と強誘電特性に対する膜厚依存性評価を行った。

【実験方法】300 mm wafer 対応のマグネトロンスパッタ装置 (Canon ANELVA, NC7940) を使い、100 nm の熱酸化膜付き 300 mm Si wafer 上に、Pt 下部電極を 5 nm 成膜した後、(Al,Sc)N 膜を 5-160 nm 成膜した。Pt 下部電極から (Al,Sc)N 層までは、全て真空一貫で成膜した。(Al,Sc)N 膜は Ar/N₂ 雰囲気中で 400°C の加熱成

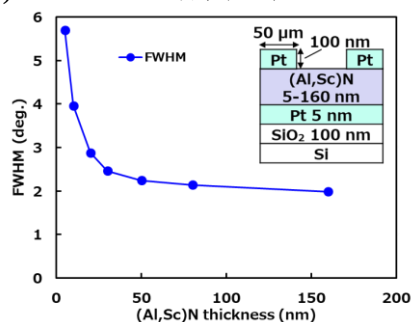


Fig. 1 FWHM obtained by (Al,Sc)N (002) rocking curves as a function of thickness.

膜を行った。結晶性の評価は XRD 解析、強誘電特性の評価は Positive-Up-Negative-Down (PUND) 測定を用いて行った。

【結果と考察】Fig. 1 に、XRD ロッキングカーブ測定によって得られた半値幅の膜厚依存性を示す。半値幅は、(Al,Sc)N 膜の膜厚が薄い方向より 30 nm までは急激に減少し、30 nm 以上ではほぼ一定の値となる。つまり、膜厚 5 nm の Pt 上に成膜した (Al,Sc)N 膜において、30 nm 以上の膜厚で c 軸配向性を維持できる。Fig. 2 に、PUND 測定によって得られた各 (Al,Sc)N 膜厚における、電界印加時間に対する分極反転電流値を示す。(Al,Sc)N 膜厚 5 nm では分極反転電流は得られないが、30 nm 以上の膜厚では分極反転電流が得られている。これらの結果より、(Al,Sc)N 膜の強誘電特性はその c 軸配向性による影響があると考えられる。今回の評価によって、膜厚 5 nm まで薄膜化した Pt 下部電極上に (Al,Sc)N 膜を成膜した場合、膜厚 30 nm まで薄膜化できることが示された。

【謝辞】この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP21009) の結果得られたものです。

【参考文献】

- [1] S. Fichtner *et al.*, *J. Appl. Phys.* 125, 114103 (2019).
- [2] S. Yasuoka *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, 218, 2100302 (2021).
- [3] 道古 宗俊 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-12H-2 (2024).

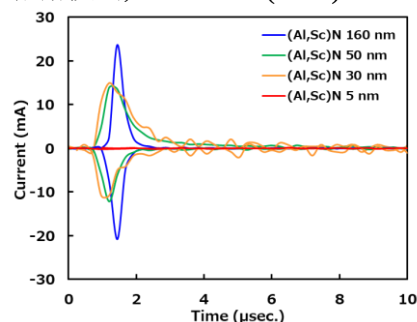


Fig. 2 Switching current as a function of electric field application time at various (Al,Sc)N thickness obtained by PUND measurements.

スパッタ法による $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}/\text{Si}$ ヘテロ構造の作製 IIFabrication of $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}/\text{Si}$ heterostructure by sputtering method II

阪公大院工, °山田 洋人, 安岡 功樹, 藤村 紀文, 吉村 武

Osaka Metro. Univ., °H. Yamada, K. Yasuoka, N. Fujimura and T. Yoshimura

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】Hf系強誘電体の発見を契機に、強誘電体ゲート型電界効果トランジスタ(FeFET)が、CMOS回路と容易に集積化が可能な脳型デバイスとして注目を集めている[1]。本研究では、最近強誘電性が見いだされた $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}(\text{AlScN})$ [2]に着目している。非酸化物であることから、良好な半導体/強誘電体ヘテロ構造を形成できる可能性がある。 AlScN/Si のヘテロ構造の作製については既に報告されているが[3]、電気特性などを含めた包括的な研究はまだ行われていない。そこで本研究では、超高真空 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Si 上に AlScN 薄膜を作製し、結晶構造と電気特性の関係について調べた。

【実験手法および結果】基板には抵抗率が $0.01\text{--}0.05\ \Omega\cdot\text{cm}$ の $(111)\text{n}^+\text{-Si}$ を用いた。装置の到達真空度は $1.4\times 10^{-5}\text{Pa}$ であり、2 インチの AlSc 合金円盤($\text{Sc}30\%$)に 100W の RF 電力を投入して製膜を行った。その後、スパッタ法により 25nm の Pt 電極を製膜し MFS 構造にした。成長温度 600°C 、製膜圧力 0.8Pa とし、ガス分圧比を $\text{Ar}/\text{N}_2=1\text{--}4$ の範囲で変化させて AlScN 薄膜を作製した。X 線回折(XRD) $2\theta\text{-}\omega$ 測定の結果、 Ar/N_2 比が 3 および 4 において $\text{AlScN}0002$ の回折強度が増加したが、 $\text{Ar}/\text{N}_2=4$ の表面は銀白色となっており導電性も確認された。Fig.1 に $\text{Ar}/\text{N}_2=3$ において製膜圧力を $0.5\text{--}0.8\text{Pa}$ の範囲で変化させて製膜した試料の XRD $2\theta\text{-}\omega$ 図形を示す。製膜圧力が高い薄膜ほど c 軸長が伸びており、先行研究[4]で報告された $x=0.3$ における格子定数に近づくことがわかる。考えられる要因の一つは、製膜圧力による組成の変化であり、もう一つは製膜圧力の増加による膜厚の増加とそれに伴う歪の緩和である。また 100kHz で静電容量-電圧(C-V)特性を測定したところフラットバンド電圧が 3.5V 負側にシフトしており、固定電荷の影響があることもわかった。当日は、詳細な構造解析と MFS 構造の電気特性について議論する予定である。

【謝辞】本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST) 先端国際共同研究推進事業(ASPIRE)、JPMJAP2312 の支援を受けたものである。

【参考文献】

- [1] S. Min et al., Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 03SP19 (2024).
- [2] S. Fichtner et al., J. Appl. Phys. **125**, 114103 (2019).
- [3] X. Zhang et al., Nanoscale Horiz. **8**, 674 (2023).
- [4] M. Akiyama et al., Adv. Mater. **21**, 593 (2009).

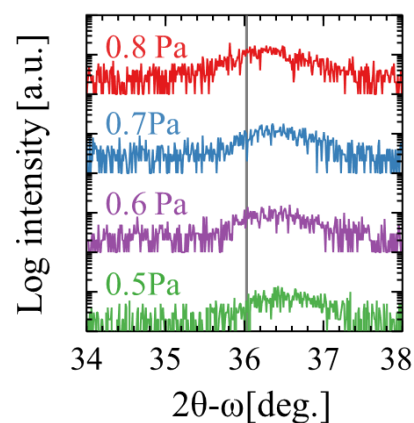


Fig.1 X-ray diffraction $2\theta\text{-}\omega$ scan profiles of AlScN films. The dashed line indicates the diffraction peak position of $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$ of (0002) [4].