

ウルツ鉱構造異原子価 3 元系窒化物 MgSiN_2 薄膜の作製と評価Growth and Characterization of Heterovalent Ternary Nitride MgSiN_2 Thin Films with Wurtzite Structure東京科学大¹, 東北大², 東ソー³○影山壮太郎¹, 岡本一輝¹, 平永良臣², 上岡義弘³, 召田雅実³, 舟窪浩¹.Science Tokyo¹, Tohoku Univ.², Tosoh Corp.³OS. Kageyama¹, K. Okamoto¹, Y. Hiranaga², Y. Ueoka³, M. Mesuda³, H. Funakubo¹.

E-mail: kageyama.s.8557@m.isct.ac.jp

【緒言】 AlN に代表されるウルツ鉱構造材料は、 c 軸方向に沿った分極を有する極性構造をもつ。2009 年に Akiyama らにより AlN に Sc をドーピングすることで圧電定数が 4 倍以上増大することが報告され^[1]、2019 年には Fichtner らにより Sc-AlN 薄膜が強誘電性を示すことが報告された^[2]。ウルツ鉱構造強誘電体材料は従来のペロブスカイト構造強誘電体と比較して、薄膜化による強誘電性の劣化が非常に少ないのに加えて、これまでの強誘電体材料と比較して残留分極 P_r が大きい特徴を有することから、強誘電体メモリへの応用が期待されている。一方で、抗電界 E_c も大きく、メモリ等で使用する場合は分極反転のために大きな消費電力が必要なことが課題である。そこで我々は、異原子価 3 元系窒化物の圧電体・強誘電体応用を開拓するため、 MgSiN_2 は AlN のような III-N 系材料の 3 価のカチオンを 2 価と 4 価のカチオンの組み合わせに置き換えた (II,IV)N 系材料であり、2 種類のカチオンが周期的にカチオンサイトを占める $\beta\text{-NaFeO}_2$ 構造を最安定相にもつ。Lee らは理論計算により、 MgSiN_2 は AlN よりもスイッチング障壁が小さく、絶縁破壊電界が大きいと予測している^[3]。しかしながら、 MgSiN_2 薄膜の作製に関する報告例はなかった。本研究では、反応性スパッタリング法によってカチオンがランダムにカチオンサイトを占めるウルツ鉱構造をもつ c 軸配向した MgSiN_2 エピタキシャル膜を世界で初めて作製し、成膜温度が組成や結晶構造に及ぼす影響を調べた。

【実験方法】 RF 反応性スパッタリング法により (111)Pt/(001) Al_2O_3 基板上に MgSiN_2 膜を作製した。ターゲットには直径 2 インチの Mg ディスクと Si ウエハを用いた。ターゲットから基板までの距離は 120 mm に保ち、成膜時間は 120 分とした。スパッタリング圧力は純 N_2 ガスで 6 mTorr とし、成膜温度は 300~600°C とした。 Si ターゲットの RF パワーは 100 W に固定し、 Mg ターゲットの RF パワーは 10~130 W の範囲で変化させることで組成制御を行った。膜組成は蛍光 X 線分析 (XRF) で標準試料を用いたキャリブレーションにより見積もった。作製した膜の結晶性を調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) で膜断面の明視野像を得た。 MgSiN_2 膜の誘電率は、インピーダンスアナライザを用いて 1 V の交流電圧発振で 1 kHz から 10 MHz まで測定した。

【結果】 Figure 1 に (a)400°C、(b)500°C、および (c)600°C で成膜した $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Si})$ が約 0.5 の MgSiN_2 膜の TEM 明視野像を示す。400°C で成膜した膜は、Pt 膜と MgSiN_2 膜の界面に結晶核が形成され、気球型の結晶成長を示した。コントラストが弱い部分はアモルファス領域である。成膜温度 500°C では結晶化領域の割合が大きくなり、600°C で成膜した膜ではより微細な柱状成長が観察された。Figure 2 に 400、500、600°C で成膜した膜の比誘電率-周波数 (ϵ_r - f) 特性を示す。成膜温度を上昇させるにつれて比誘電率が増加しており、これは Figure 1 の明視野像で確認されるように、膜のアモルファス領域が減少したためと考えられる。以上より、 MgSiN_2 膜の完全な結晶化には 600°C のような高温が必要であることがわかった。当日は、得られた膜の X 線回折測定による結晶構造解析や光学測定、電気特性評価の結果についても報告する。

【謝辞】 本研究の一部は、次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 (JPJ011438)、データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 (JPMXP1122683430)、日本学術振興会 (JSPS) 科研費 (JP21H01617, JP22K18307, JP22K20427)、科学技術振興機構 (JST) ASPIRE (JPMJAP2312) によって行われました。

【参考文献】 [1] M. Akiyama *et al.*, *Adv. Mater.*, **21**, 593 (2009). [2] S. Fichtner *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **125**, 114103 (2019). [3] C.-W. Lee *et al.*, *Matter* **7**, 1644 (2024).

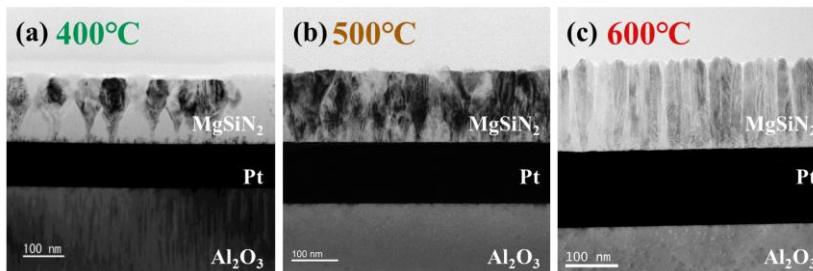


Fig. 1 Cross sectional bright field TEM images of the films with $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Si}) \sim 0.5$ deposited at (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 600°C.

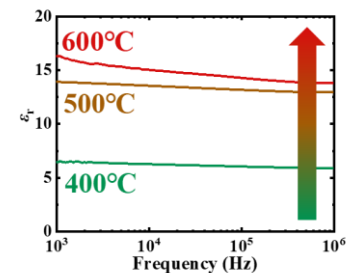


Fig. 2 Relative dielectric constant - frequency (ϵ_r - f) curves of the films deposited at 400°C, 500°C, and 600°C.