

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面 : 6.1 強誘電体薄膜

2025年3月15日(土) 9:00 ~ 11:15 皿 K503 (講義棟)

[15a-K503-1~9] 6.1 強誘電体薄膜

内田 寛(上智大)

9:00 ~ 9:15

[15a-K503-1]

(Al,Sc)N強誘電体薄膜におけるスイッチング特性の結晶構造依存性

○(M1)河野 駿平¹、岡本 一輝¹、影山 壮太郎¹、孫 納納¹、安岡 慎之介¹、舟窪 浩¹ (1.東京科学大学)

◆ 英語発表

9:15 ~ 9:30

[15a-K503-2]

Effects of thickness scaling on switching kinetics in (Al,Sc)N ferroelectric films

○(P)Nana Sun¹, Kazuki Okamoto¹, Soshun Doko^{1,2}, Naoko Matsui², Toshikazu Irisawa², Koji Tsunekawa², Hiroshi Funakubo¹ (1.Science Tokyo, 2.Canon ANELVA)

◆ 英語発表

9:30 ~ 9:45

[15a-K503-3]

Switching kinetics in wurtzite Zn(Ce,Mn)O ferroelectric films

○(P)Nana Sun¹, Atsuhiko Tamai², Kazuki Okamoto¹, Hideaki Adachi², Isaku Kanno², Hiroshi Funakubo¹ (1.Science Tokyo, 2.Kobe Univ.)

9:45 ~ 10:00

[15a-K503-4]

薄膜化した (Al_{1-x}Sc_x)N膜における結晶性・強誘電特性のSc組成比依存性○(D)道古 宗俊^{1,2}、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.キャノンアネルバ、2.東京科学大)

◆ 奨励賞エントリー

10:00 ~ 10:15

[15a-K503-5]

AlScN薄膜のITO透明電極上へのエピタキシャル成長と極性のSc量依存性

○(M1)劉 センコン¹、安部 琴子¹、Yuan Xueyou¹、岡本 一輝²、舟窪 浩²、山田 智明^{1,3} (1.名大工、2.東京科学大、3.東京科学大MDX)

◆ 奨励賞エントリー

10:15 ~ 10:30

[15a-K503-6]

マスクレスコンビナトリアルPLD法によるSc添加AlN薄膜の作製とその特性評価

○(M1)三高 大陽¹、Yuan Xueyou¹、山田 智明^{1,2} (1.名大工、2.東京科学大MDX)

◆ 奨励賞エントリー

10:30 ~ 10:45

[15a-K503-7]

ウルツ鉱構造(Mg,Si)N-AlN固溶体薄膜の作製と評価

○影山 壮太郎¹、岡本 一輝¹、平永 良臣²、舟窪 浩¹ (1.東京科学大、2.東北大)

◆ 奨励賞エントリー

10:45 ~ 11:00

[15a-K503-8]

La置換ZnO薄膜の作製とその強誘電性評価

○吉野 雄大¹、玉井 敦大¹、何 京璋¹、權 相曉¹、足立 秀明¹、神野 伊策¹ (1.神戸大工)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[15a-K503-9]

転写技術を用いた高次モード $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 分極反転2層SMR

○鈴木 菜々海^{1,2}、下山 航^{1,2}、柳谷 隆彦^{1,2} (1.早大先進理工、2.材料技術研究所)

(Al, Sc)N 強誘電体薄膜におけるスイッチング特性の結晶構造依存性

Crystal Structure Dependency of Switching Properties in (Al,Sc)N Ferroelectric Thin Films

○(M1)河野 駿平¹・岡本 一輝¹・(M2)影山 壮太郎¹・孫 納納¹・安岡 慎之介¹・舟窪 浩¹

Science Tokyo¹, ○Shunpei Kawano¹, Kazuki Okamoto¹, Sotaro Kageyama¹, Nana Sun¹,
Shinnosuke Yasuoka¹, Hiroshi Funakubo¹.

E-mail: kawano.s.ae@m.titech.ac.jp

【背景】

強誘電体は圧電性や焦電性を有する誘電体であり、その強誘電性はメモリーとして交通系 IC カード等に利用されている。近年、従来の強誘電材料であるペロブスカイト構造の $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ や蛍石構造の HfO_2 基強誘電体に代わる材料として窒化物強誘電体への期待が高まっている。ウルツ鉱構造 $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 薄膜は秋山らによって、大きな圧電性を有する材料として報告され^[1]、2019 年に Fichtner らによって強誘電性が実証された^[2]。 $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 強誘電体薄膜は CMOS プロセスとの高い親和性に加えて、高い残留分極値(P_r)を示す等の利点がある。一方で、分極反転に必要な抗電界(E_c)が大きいことが課題である^[3]。抗電界(E_c)の低下に向け、 $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 強誘電体薄膜のスイッチング特性の解明は重要であり、盛んに研究されている。また、スイッチング時間はメモリー応用に重要であり、 $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 強誘電体薄膜は従来の強誘電体材料と比較して早いスイッチング時間が報告されている^[5]。本研究では、反応性スパッタリング法を用いて結晶構造の異なる $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 膜の合成を行い、そのスイッチング特性に結晶構造が及ぼす影響について調査を行ったので報告する。

【実験方法】

窒素雰囲気中の成膜圧力 5mTorr において、反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により膜厚 150nm の $(\text{Al}_{0.8}\text{Sc}_{0.2})\text{N}$ 膜を $(111)\text{Pt}/(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板および $(111)\text{Pt}/(001)\text{Si}$ 基板上に成膜した。基板加熱温度は 400°C とした。作製した薄膜の結晶構造及び電気特性評価はそれぞれ X 線回折(XRD)測定及び分極・電界測定(P - E)測定により行った。

【結果及び考察】

Figure 1 に $(111)\text{Pt}/(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板、および $(111)\text{Pt}/(001)\text{Si}$ 基板上に作製した薄膜の面外 XRD パターンと $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 101 で測定した極点測定の結果を示す。面外 XRD パターンより、両基板上においてウルツ鉱構造の 002 に由来する回折ピークが確認され、 c 軸配向した $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 膜が成膜されていることが分かった。 $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 101 における極点測定の結果より $(111)\text{Pt}/(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上ではウルツ鉱構造の 101 に由来するピークが $\phi = 61^\circ$ に 6 回対称で確認されたのに対して、 $(111)\text{Pt}/(001)\text{Si}$ 基板上では $\phi = 61^\circ$ にリング状のピークが確認された。このことから $(111)\text{Pt}/(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板ではエピタキシャル成長した $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 膜が成膜されたのに対し、 $(111)\text{Pt}/(001)\text{Si}$ 基板では面外方向のみに対して一軸配向成長した $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 膜が成膜されていることが明らかになった。

Figure 2 の(a)に $(111)\text{Pt}/(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上、(b)に $(111)\text{Pt}/(001)\text{Si}$ 基板上の $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 膜に印加する電界を増加させた際の分極反転電流と電界印加時間の関係を示す。印加する電界の増加に伴い、両方の膜において分極反転電流の最大値は増加し、スイッチング時間は減少することが明らかになった。当日の発表では、 $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ 膜のスイッチング特性の結晶構造依存性について分極反転機構なども含めて報告する。

【参考文献】

- [1] M. Akiyama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 162107 (2009). [2] S. Fichtner *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **125**, 114103 (2019).
[3] S. Yasuoka *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **128**, 114103 (2020). [4] P. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 223504 (2021).
[5] S. Yasuoka *et al.*, *adv. Mater. Interfaces*, 2400627 (2024).

【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(JP011438)、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(JPMXP112268343)、JST-ASPIRE(JPMJAP2312)および JSPS 科研費(JP21H01617, JP22K18307, JP22K20427)(MEXT)によって行われました。

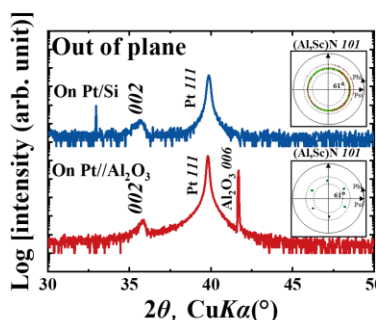


Figure.1 The out-of-plane XRD patterns at 002 and X-ray pole figures measured at 101 for two films with different substrates.

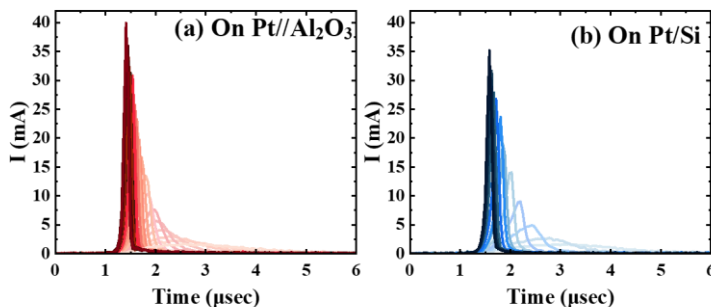


Figure.2 Switching current as a function of time measured with different applied electric field for films on (a) $(111)\text{Pt}/(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ and (b) $(111)\text{Pt}/(001)\text{Si}$ substrates.

Effects of thickness scaling on switching kinetics in (Al,Sc)N ferroelectric films

Science Tokyo¹, Canon ANELVA², ^oNana Sun¹, Kazuki Okamoto¹, Soshun Doko^{1,2}, Naoko Matsui²,

Toshikazu Irisawa², Koji Tsunekawa², and Hiroshi Funakubo¹

E-mail: sun.n.ab@m.titech.ac.jp

1. Introduction Discovery of ferroelectricity of (Al,Sc)N has been attracting numerous interest for memory applications, because (Al,Sc)N films have outstanding ferroelectric properties such as high remanent polarization P_r ($>100 \mu\text{C cm}^{-2}$).¹ However, the coercive field (E_c) required to switch the polarization is relatively high ($\sim 6 \text{ MV/cm}$, $\sim 100 \text{ nm}$).² A practical solution that one can think of is decreasing the thickness in order to meet a requirement of low power consumption in memory devices, but thickness scaling for reduction of driving voltage is also full of challenges. It was reported that the thickness scaling down to 10 nm leads to the significant increase of the E_c ($\sim 10 \text{ MV/cm}$, $\sim 10 \text{ nm}$).² Therefore, it is highly required to understand the origin of this increased E_c by unveiling the switching kinetics in thin (Al,Sc)N films.

2. Experimental 30-80 nm-thick ($\text{Al}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}$)N films were deposited on (111)Pt/SiO₂/Si substrates by dual-source reactive magnetron sputtering method using instrument (NC7940) from Canon ANELVA. For electrical property and polarization switching characterizations, 100 nm-thick Pt top electrode dots with a diameter of 50 μm were fabricated via electron beam evaporation using a shadow mask. X-ray diffraction (XRD) θ - 2θ scan (X'Pert-MRD, Philips) was used to analyze the out-of-plane crystal structures of the films. Rocking curve measurement of the out-of-plane was carried out to detect the distribution of the vertical orientations.

3. Results and discussion Changes of the crystal structures with thicknesses of 30-80 nm were analyzed by X-ray diffraction θ - 2θ scans for ($\text{Al}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}$)N films (See Fig. 1(a)). All films showed a wurtzite structure with (001) out-of-plane orientation. The 2θ positions of the 002 diffraction peaks were almost unchanged for the 80 nm- and 50 nm-thick films, while it slightly shifted to a low 2θ angle for the 30 nm-thick film, due to the in-plane compressive strain. The rocking curve scans were performed to determine distribution of the crystal plane against surface normal of Si substrate (Fig. 1(b)). The full-width at half-maximum (FWHM) did not show obvious change for the 80 nm- and 50 nm-thick films, but it increased significantly when the film thickness is down to 30 nm indicating that the distribution of the vertical orientations in 30 nm-thick film became broader than that of thicker films.

The ferroelectricity was measured by positive-up-negative-down (PUND) measurement, and the E_c values increased from 4.9 to 6.1 MV/cm as the film thickness decreased from 80 to 50 nm. The fractions of switched polarization ($\Delta P/P_{\text{max}}$) as a function of the time (t) under various values of E/E_c are shown in Fig.2. The symbols indicate the experiment data. Well-saturated characteristics of the ($\Delta P/P_{\text{max}}$) against t were obtained for almost all E/E_c values for all films. The solid lines show the fitting by the Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI) model and the results reveal the switching behaviors of the present films fundamentally fit well with KAI model. The $\Delta P/P_{\text{max}}$ evolution curves shift to shorter times with increasing the E/E_c values indicating a faster domain wall motion with increasing of E/E_c values.

The dimension of domain growth, n , for ferroelectric switching obtained from Fig. 2(a-c) was shown in Fig. 2(d). The n is above 1 for 80 nm-thick films which were consistent with that of the KAI model, where nucleation dominates early-time processes followed by domain growth and impingement in 1-3 dimensions. However, the n values of 30-50 nm thick films were below 1, indicating the low mobility of the domain walls in thinner film, which is possible to switch to the nucleation-limited switching (NLS) model.³ This switching kinetics transition may be related to the slight change of 2θ positions of the 002 peaks related to the strain (Fig. 1(a)) and the increased orientation distribution against the substrate normal as indicated by the increase of FWHM values (Fig. 1(b)). However, in the case of the 50 nm-thick film, the FWHM did not show such an obvious change as same as that of 30 nm-thick film. This suggests other factors must be taken into account, such as smaller grain sizes and greater defect concentrations in the thinner films which can slow down the mobility of the domain walls.⁴

Acknowledgements This work was partly supported by MEXT (JPMXP0112101001, JPJ011438, and JPMXP1122683430), JSPS KAKENHI (21H01617, 22K18307, and 22K20427), and JST ASPIRE (JPMJAP2312).

References ¹S. Fichtner, et al. *J. Appl. Phys.* 125, 114103 (2019). ²R. Mizutani, et al. *Appl. Phys. Express* 14, 105501 (2021). ³K. Yazawa, et al. *Mater. Horiz.* 10, (2023). ⁴R. Guido, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16, (2024).

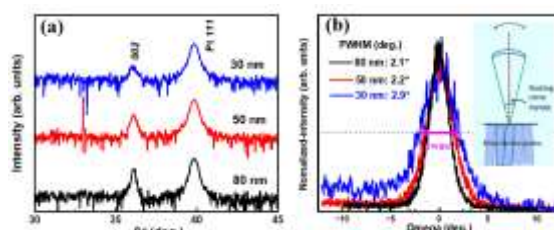


Fig.1 (a) Out-of-plane XRD patterns and (b) FWHM of ($\text{Al}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}$)N film with thickness of 30-80 nm.

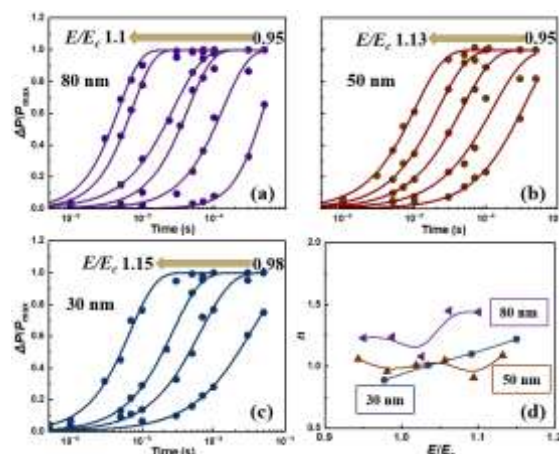


Fig.2 $\Delta P/P_{\text{max}}$ vs time measured under various electric-field normalized by E_c for films with thicknesses of (a) 80 nm, (b) 50 nm, (c) 30 nm. (d) n value as a function of E/E_c obtained from the data shown in (a-c) using KAI model fitting.

Switching kinetics in wurtzite Zn(Ce,Mn)O ferroelectric films

Science Tokyo¹, Kobe Univ.², ^oNana Sun¹, Atsuhiko Tamai², Kazuki Okamoto¹, Hideaki Adachi²,

Isaku Kanno², and Hiroshi Funakubo¹

E-mail: sun.n.ab@m.titech.ac.jp

1. Introduction

Wurtzite-structured ferroelectrics, such as (Al,Sc)N, have emerged as a promising candidate for next-generation ferroelectric memories, offering a much higher remanent charge density than HfO₂ and Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ films.¹ However, the inherently high coercive field (E_c , ~6 MV/cm) requires high switching voltage. Zn(Ce,Mn)O films are an oxide analog of the wurtzite ferroelectrics with lower E_c (~2 MV/cm) and large remanent polarization (P_r , ~100 $\mu\text{C cm}^{-2}$), which can address these issues.² Therefore, Zn(Ce,Mn)O films are of potential interest for embedded non-volatile memory. The polarization switching kinetics are related to the ability of ferroelectrics to store digital information in memories. A wealth of studies have shown that the switching behaviors of nitride wurtzite-ferroelectrics follow the Kolmogorov–Avrami–Ishibashi (KAI) model.³ However, little is known about the oxide wurtzite-structured ferroelectrics. Here, we systematically study the switching kinetics in Zn(Ce,Mn)O films at room temperature and also compare with that of (Al,Sc)N film.

2. Experimental

(001)-out-of-plane-oriented Zn_{0.89}(CeMn)_{0.11}O films and (Al_{0.8}Sc_{0.2})N films with a thickness of ~200 nm were deposited on (111)Pt/Ti/SiO₂/(001)Si substrates using RF magnetron sputtering technique.^{2,3} For electrical property and polarization switching characterizations, 100 nm-thick Pt top electrodes were fabricated via electron beam evaporation.

3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows the time dependence of $\Delta P/P_{\text{max}}$ of the Zn(Ce,Mn)O films measured at room temperature. The switching data of (Al,Sc)N film is also shown in Fig. 2(b) for comparison. ΔP and P_{max} correspond to the amount of switched polarization and the maximum polarization. The rectangle and circle dots are the experimental data, and the solid lines are fitting curves by the KAI model. All the data can be well-saturated in a wide range of E/E_c . The data of the Zn(Ce,Mn)O films can be fitted by the KAI model, which is similar to that of the (Al,Sc)N film. Fig. 2(c) shows the dimension of the domain growth, n value, obtained from the KAI fit. The n value of Zn(Ce,Mn)O films was about 1~2, indicating an agreement with KAI model where nucleation dominates early-time processes followed by domain growth and impingement in 1-3 dimensions. This scenario is similar to that of (Al,Sc)N, suggesting the universal switching behavior in oxide- and nitride-wurtzite ferroelectrics. The domain wall motions in Zn(Ce,Mn)O films are analyzed using the characteristic switching time, t_0 , obtained by KAI fitting, as shown in Fig. 1(d). The $\log(1/t_0)$ versus normalized E almost followed a linear trend which is consistent with that of (Al,Sc)N film; while the Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ films show a clear saturated trend at high electric fields.^{4,5} This result indicates that the domain wall velocity in wurtzite-type film can continue to increase with the increase of the electric field, which shows significant advantages compared to that of fluorite- and perovskite-type ferroelectrics for the high-frequency memory application.

Merz's law was introduced to investigate the activation field (E_a) for the nucleation of oppositely poled domains in Fig. 2(a). E_a of Zn(Ce,Mn)O films is found to be 27 MV/cm¹, which is much smaller than that of (Al,Sc)N film (see Fig. 2(b)).³ The activation field depends strongly on the E_c . Therefore, it is reasonable that Zn(Ce,Mn)O films show a lower E_c .

Acknowledgements

This work was partly supported by MEXT (JPMXP0112101001, JPJ011438, and JPMXP1122683430), JSPS KAKENHI (21H01617, 22K18307, and 22K20427), and JST ASPIRE (JPMJAP2312).

References

¹S. Ryoo, et al. *Adv. Mater.* 2413295 (2024). ²R. Ogawa, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 63, 010902 (2024). ³S. Yasuoka, et al. *Adv. Mater. Interfaces* 2400627 (2024). ⁴J. Y. Jo et al. *Phys. Rev. Lett.* 102, 045701 (2009). ⁵W. Wei et al. *IEEE IEDM* 21 (2021).

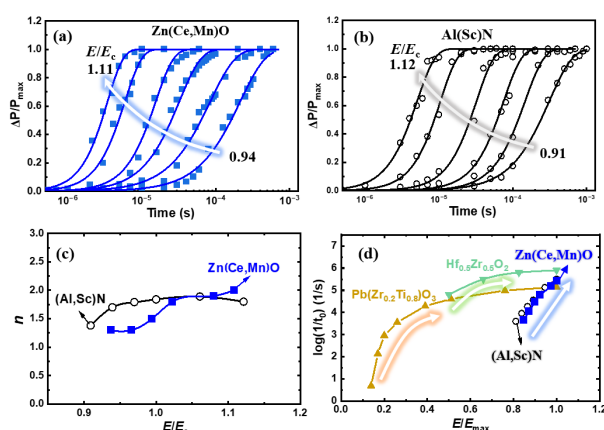


Fig.1 $\Delta P/P_{\text{max}}$ versus time for (a) Zn(Ce,Mn)O and (b) (Al,Sc)N films. (c) n value and (d) $\log(1/t_0)$ versus normalized E obtained from (a-b) using KAI model fitting.

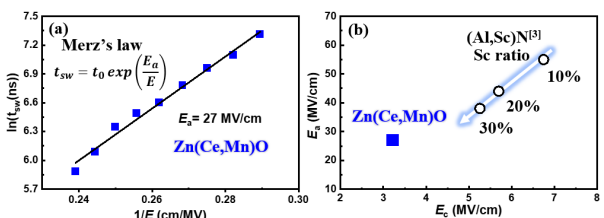


Fig.2 (a) Switching time versus normalized E for Zn(Ce,Mn)O films, and (b) E_a as a function of E_c for the Zn(Ce,Mn)O and (Al,Sc)N films.

薄膜化した $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜における結晶性・強誘電特性の Sc 組成比依存性 Dependence of crystallinity and ferroelectricity on Sc content in thin $(Al_{1-x}Sc_x)N$ films

キヤノンアネルバ¹, 東京科学大²

○(D)道古 宗俊^{1,2}, 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 ANELVA¹, Science Tokyo²

○Soshun Doko^{1,2}, Naoko Matsui¹, Toshikazu Irisawa¹, Koji Tsunekawa¹,

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

E-mail: doko.s.1884@m.isct.ac.jp

【緒言】 ウルツ鉱構造を持つ $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 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、FeRAM を含む強誘電体メモリ向け材料として研究されている^[1]。FeRAM をロジック混載メモリプロセスに適用する際、メモリ素子の膜厚を薄くすることで、従来の構造・プロセスを大きく変える必要がなくなる。 $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜を FeRAM へ適用するには、メモリ素子全体を薄膜化することが重要となる。これまで我々は薄膜化について評価を行い、Pt 下部電極膜厚 5 nm、 $(Al_{0.9}Sc_{0.1})N$ 膜厚 30 nm の、合わせて 35 nm までの薄膜化に成功した^[2]。先行研究により、約 140 nm で成膜した $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜において、Sc 組成比増加により抗電界 (E_c) の低減が可能であることが報告されている^[3]。しかし、下部電極材料及び $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜を薄膜化した場合において、Sc 組成比を増加したことによる結晶性・強誘電特性への影響はまだ十分に評価がなされていない。今回、Pt 下部電極及び $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜を薄膜化したサンプルにおける、結晶性及び強誘電特性に対する Sc 組成比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) を用いて、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、 $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜を種々の Sc 組成で 30 nm 成膜した。上部電極は Pt を用いた。 $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜は Ar/N₂ 雰囲気中で加熱成膜を行った。結晶性の評価は XRD 分析を用いた。強誘電特性の評価は Positive-Up-Negative-Down (PUND) 測定を用いて行った。

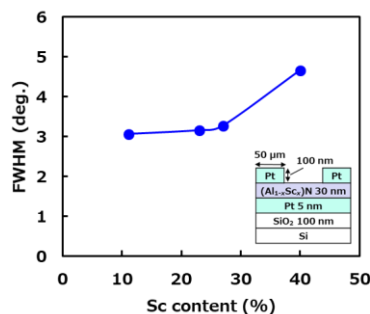


Fig. 1 FWHM obtained from $(Al_{1-x}Sc_x)N$ (002) rocking curve as a function of Sc content.

【結果と考察】 種々の Sc 組成比で成膜したサンプルにおける、 $(Al_{1-x}Sc_x)N$ (002) ピークの XRD ロッキングカーブ測定結果を Fig. 1 に示す。Sc 11%-27%の組成において、FWHM は約 3 度を維持しており、変化は微小であった。Sc 40%では、FWHM は 4.7 度まで増加した。薄膜化した $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜は、Sc 組成比を 27%まで増やしても c 軸配向性が維持できると考えられる。PUND 測定によって得られた、種々の Sc 組成比で成膜した $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜における、電界印加からの経過時間に対するスイッチング電流値を Fig. 2 に示す。Sc 11%-27%の組成において、一定のスイッチング電流、スイッチング時間が確認できた。一方、Sc 40%においては、スイッチング時間が増加した。Fig. 1 で示した、FWHM の結果と合わせると、 $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜の c 軸配向性の減少と相関があると考えられる。今回の評価によって、Pt 下部電極膜厚 5 nm、 $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 膜厚 30 nm の、合わせて 35 nm まで薄膜化したサンプルにおいて、Sc 組成比を 27%まで増加させても c 軸配向性を維持し、安定したスイッチング特性を確認できた。

【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. Doko *et al.*, *IEEE IMFEDK*, R09 (2024).
- [3] S. Yasuoka *et al.*, *J. Appl. Phys.* 128, 114103 (2020).

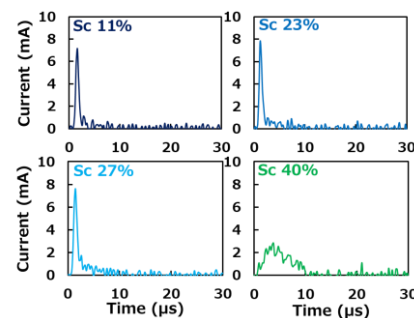


Fig. 2 Switching current as a function of elapsed time since unipolar bias was applied for films with various Sc content.

AlScN 薄膜の ITO 透明電極上へのエピタキシャル成長と極性の Sc 量依存性

Epitaxial growth of AlScN thin films on ITO transparent electrodes and dependence of their polarity on Sc content

名大工¹, 東京科学大², 東京科学大 MDX³ ○(M1)劉 璇坤¹, 安部 琴子¹, Yuan Xueyou¹,
岡本 一輝², 舟窪 浩², 山田 智明^{1,3}

Nagoya Univ.¹, Science Tokyo², Science Tokyo, MDX³ ○Xuankun Liu¹, Kotoko Abe¹, Xueyou Yuan¹,
Kazuki Okamoto², Hiroshi Funakubo², Tomoaki Yamada^{1,3}

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.nagoya-u.ac.jp

AlScN 薄膜は、優れた圧電特性を示すほか、近年になって大きな強誘電性を示すことが報告され、メモリ材料や電気光学材料として新たな注目を集めている。本研究では、AlScN 薄膜の電気光学素子への応用に向けて、透明な ITO 電極層上への AlScN 薄膜のエピタキシャル成長と、AlScN 薄膜の極性方向の Sc 依存性の解明に取り組んだ。

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、(111)エピタキシャル ITO/YSZ(111)基板に $Al_{1-x}Sc_xN$ 薄膜 ($x \leq 0.32$) を 400°C 、 $6.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ (Ar:N₂ = 1:1) で堆積した。AlScN 薄膜の配向性と結晶性は X 線回折 (XRD) で、薄膜の極性は d33 メータおよび圧電応答力顕微鏡 (PFM) を用いて評価した。

Fig. 1 に Sc 量の異なる AlScN 薄膜の XRD $2\theta/\omega$ スキャンの結果を示す。AlScN(0002)ピークは、Sc 量の増加に伴い低角度側にシフトしたが、Sc 量が 27%以上では変化しなかった。この傾向は、(111)Pt/TiO₂/SiO₂/Si(001)基板における報告と概ね一致する。XRD ϕ スキャンの結果、 $[1\bar{1}00] \text{ AlN}(0001) \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{2}] \text{ YSZ}(111)$ の関係でエピタキシャル成長したことが分かった。また、d33 メータと PFM の測定結果から、AlScN 薄膜の極性は、Sc 含有量に応じて上向き (窒素極性) から下向き (金属極性) に変化することが明らかとなった。

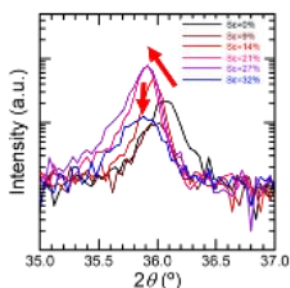


Fig. 1. XRD $2\theta/\omega$ patterns at different Sc content, x .

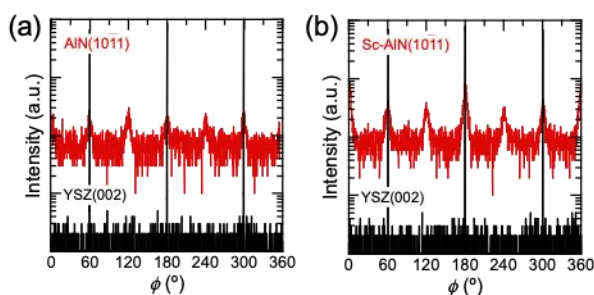


Fig. 2. XRD ϕ -scans at Sc content of 0% (a) and 32% (b).

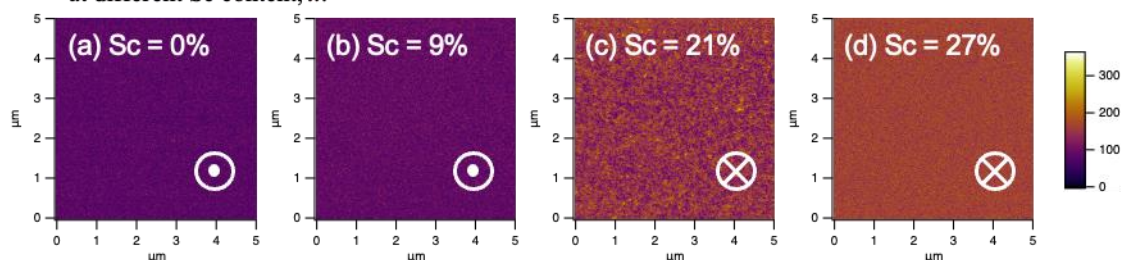


Fig. 3. PFM phase images at different Sc content: (a) 0%, (b) 9%, (c) 21%, and (d) 27%.

マスクレスコンビナトリアル PLD 法による Sc 添加 AlN 薄膜の作製とその特性評価

Fabrication of Sc-doped AlN thin films by maskless-combinatorial PLD and their characterizations

名大工¹, 東京科学大 MDX² ◯(M1)三高 大陽¹, Yuan Xueyou¹, 山田 智明^{1,2}

Nagoya Univ.¹, Science Tokyo, MDX² ◯Taiyo Mitaka¹, Xueyou Yuan¹, Tomoaki Yamada^{1,2}

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.nagoya-u.ac.jp

ウルツ鉱型窒化アルミニウム (AlN) は、高い電子移動度・破壊電圧・圧電係数・音速など、多くの優れた特性を持っており、それらの特性を利用したパワーデバイスや音響デバイスが開発されている。また、Sc や B を添加した AlN 基薄膜が強誘電性を示すことが近年報告され、不揮発性メモリや光変調器への応用が期待されているが、それらの実現には高品質な強誘電性 AlN 基薄膜の成長技術の確立が必要である。既報の Sc 添加 AlN 強誘電体薄膜は、そのほとんどがスパッタリング法によって成膜されており、パルスレーザー堆積法 (PLD) をはじめとする他の手法による成膜例は極めて限られている。加えて Sc 添加 AlN 薄膜の分極反転機構については、歪みや欠陥の寄与が議論されているものの未解明な部分が多い。本研究では、マスクレスコンビ機構を備えた PLD を用いて Sc 添加 AlN 薄膜の作製を試み、PLD により作製された薄膜の特性を明らかにすることを目的とした。

本研究では、AlN と ScN の 2 つのターゲットを用いて Sc 添加 AlN 薄膜を堆積した。通常 2 つ以上のターゲットを用いて PLD を行う場合、レーザー照射位置を固定しターゲットとマスクを連動して繰り返し移動させることで、希望する化学組成の薄膜を堆積する。一方、本研究で用いたマスクレスコンビ機構を備えた PLD では、ターゲット位置を固定する一方で、ミラーの角度を高速に制御して複数のターゲットにレーザーを照射させる。これにより、従来のコンビナトリアル PLD と比べはるかに高速で、実用的な成膜速度を実現できる。マスクレスコンビナトリアル PLD 成膜の概略図を図 1 に示す。

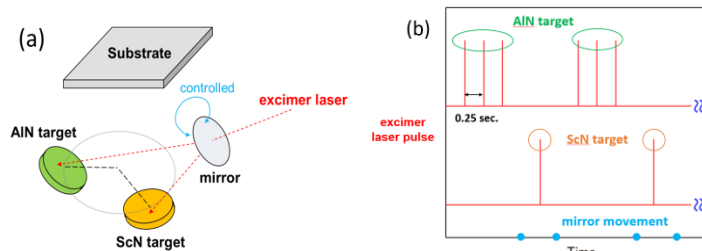


Fig. 1. (a) Schematic diagram of maskless-combinatorial PLD and (b) an example of laser sequence for the deposition of Sc-doped AlN thin films.

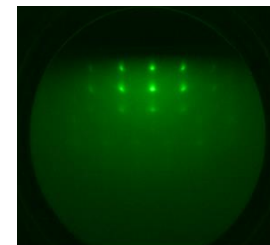


Fig. 2. RHEED pattern of Al_{0.95}Sc_{0.05}N thin film on Pt/Al₂O₃(0001).

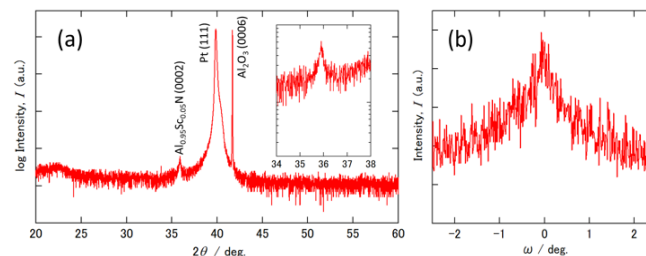


Fig. 3. X-ray diffraction $2\theta/\omega$ pattern (a) and rocking curve (b) for Al_{0.95}Sc_{0.05}N thin film on Pt/Al₂O₃(0001).

図 2 は Al_{0.95}Sc_{0.05}N 薄膜の反射高速電子線回折 (RHEED) パターンを、図 3 は X 線回折結果を示す。図から、作製した薄膜は(0001)エピタキシャル成長し、ロッキングカーブの半値幅はおおよそ 1.2° であった。本発表では、Sc 添加 AlN 薄膜の成長に及ぼす Sc 量の依存性、それらの薄膜の結晶性および誘電特性を議論する。

ウルツ鉱構造(Mg,Si)N-AIN 固溶体薄膜の作製と評価

Growth and Characterization of (Mg,Si)N-AIN Solid Solution Thin Films with Wurtzite Structure

東京科学大¹, 東北大²
○影山壮太郎¹, 岡本一輝¹, 平永良臣², 舟窪浩¹.

Science Tokyo¹, Tohoku Univ.²
OS. Kageyama¹, K. Okamoto¹, Y. Hiranaga², H. Funakubo¹.
E-mail: kageyama.s.8557@m.isct.ac.jp

【緒言】 AIN 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。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。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 を検討している。Lee らは理論計算により、 MgSiN_2 は AIN 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^[1]。 MgSiN_2 は AIN 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。我々は、従来の $\beta\text{-NaFeO}_2$ 構造をもつ粉体 MgSiN_2 の合成プロセス^[2] よりも低温で薄膜を作製することのできるスパッタリング法のような非平衡プロセスによって、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 MgSiN_2 薄膜が実現できるのではないかと考えた。その結果、反応性スパッタリング法によって、薄膜の作製報告例のなかった MgSiN_2 薄膜を作製することに成功し、得られた膜がウルツ鉱構造をもち、*c* 軸配向かつエピタキシャル成長していることを確認した。そこで、次のステップとして特性のチューニングを目指し、ウルツ鉱構造を有する材料どうしの固溶体 (Mg,Si)N-AIN 薄膜を作製した。この組成系については、Anggraini らが $(\text{Mg}+\text{Si})/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Si})$ が 0.15~0.30 の組成範囲の報告を行っている^[3]。本研究では、 $(\text{Mg}+\text{Si})/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Si})$ の大きいより広い組成領域についても検討したので報告する。

【実験方法】 RF 反応性スパッタリング法により (111)Pt/(001)Al₂O₃ 基板の上に (Mg,Si)N-AIN 膜を作製した。ターゲットには直径 2 インチの Al ディスク、Mg ディスクおよび 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、スパッタリング圧力は純 N₂ ガスで 6 mTorr とし、成膜温度は 400°C とした。Mg ターゲットと Si ターゲットの RF パワーはそれぞれ 40 W と 100 W に固定し、Al ターゲットの RF パワーを 0~150 W の範囲で変化させることで組成制御を行った。膜組成は標準試料を用いた蛍光 X 線分析 (XRF) で見積もった。結晶構造解析は X 線回折測定 (XRD) により行った。

【結果】 Figure 1 に得られた膜の組成を示す。 MgSiN_2 の化学量論組成 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Si}) \sim 0.5$ をほぼ維持したまま、 $(\text{Mg}+\text{Si})/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Si})$ を 0 から 1 の範囲で変化させた膜が得られていることが分かった。Figure 2 に得られた膜の面外 XRD パターンを示す。 MgSiN_2 の割合が増加するほどウルツ鉱構造 002 に由来する回折ピークが高角側にシフトしていることが分かる。Figure 3 にウルツ鉱構造 002 回折ピークの 2θ 位置から算出した面外格子定数 *c* の $(\text{Mg}+\text{Si})/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Si})$ 依存性を示す。 $(\text{Mg}+\text{Si})/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Si})$ に対して面外格子定数 *c* がほぼ線形に変化しており、(Mg,Si)N-AIN 固溶体薄膜の作製に成功したと言える。当日の発表では、より詳細な結晶構造の評価と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] C.-W. Lee *et al.*, *Matter* **7**, 1644 (2024). [2] H. Uchida *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105**, 934 (1997). [3] S. A. Anggraini *et al.*, *Sci. Rep.* **10**, 4369 (2020).

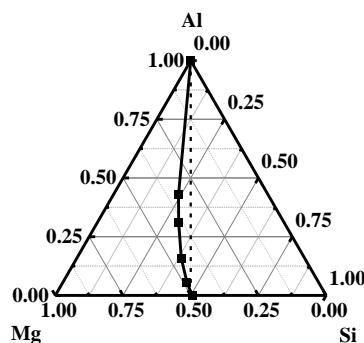


Fig. 1 The composition of the grown (Mg,Si)N-AIN films.

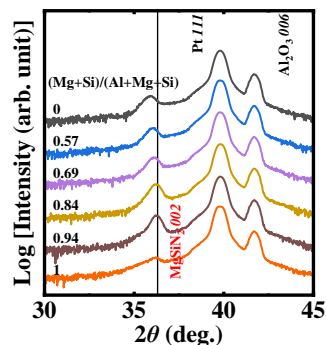


Fig. 2 Out-of-plane XRD patterns for the (Mg,Si)N-AIN films with different compositions.

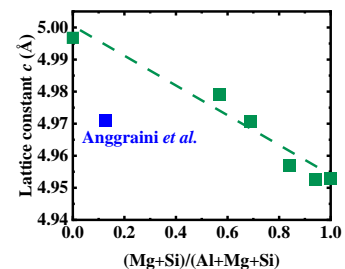


Fig. 3 Composition dependence of the out-of-plane lattice constant *c* in (Mg,Si)N-AIN films.

La 置換 ZnO 薄膜の作製とその強誘電性評価 Ferroelectricity of La-substituted ZnO thin films

神戸大工^o, 吉野雄大, 玉井敦大, 何京璋, 權相曉, 足立秀明, 神野伊策

Kobe Univ., ^oY. Yoshino, A. Tamai, JW. He, S. H. Kweon, H. Adachi, and I. Kanno

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

1. はじめに

2021年, ZnO系においてFerriらによって, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜の強誘電性が報告された^[1]. 一方, 本研究室においても $Zn_{1-x}(Ce,Mn)_xO$ 薄膜で強誘電性が発現することを報告した^[2]. これはイオン半径と価数の大きいCeをZnと置換することによって c/a を低減させることを目的としており, 更にMnを添加することによりZnOの絶縁性を改善させることで強誘電性を実現している. 今回我々は, ZnO薄膜における新たな添加元素の探索を目的として, Ceと同程度のイオン半径を有し価数が3+のLaを置換した(Zn, La)O薄膜を作製し, 強誘電性に与える影響を調べた.

2. 実験方法

多元RFマグネトロンスパッタ法を用いて(111)Pt/サファイア基板上に膜厚140~200nmの(Zn, La)O薄膜と, 更にMnを添加した(Zn, La, Mn)O薄膜をエピタキシャル成長させた. ターゲットにはZnOおよびMnOのセラミックスと La_2O_3 のパウダーを用い, それぞれのRF出力を調整することでLaおよびMnの置換量を制御した. 得られた薄膜の結晶構造, 組成はXRDおよびEDSで測定し, 強誘電性はP-EヒステリシスおよびPUND測定によって評価した.

3. 結果と考察

Fig. 1は $Zn_{1-x}La_xO$ 薄膜のLa添加量と c/a の関係を示しており, 比較のため $Zn_{1-x}Ce_xO$ 薄膜のCe添加量依存性もプロットしている. $Zn_{1-x}Ce_xO$ 薄膜では $x=0.08$ で c/a が1.590と最小の値をとるのに対し, $Zn_{1-x}La_xO$ 薄膜では最小の値が $x=0.04$ 付近で1.594であり, c/a を低下させる効果はCeと比較して弱い. これはCeが Ce^{3+} に加え Ce^{4+} を含むのに対し, Laは La^{3+} と価数が小さいことが原因だと考えられる. Fig. 2に(Zn, La)O薄膜にMnを添加した $(Zn_{0.95}, La_{0.02}, Mn_{0.03})O$ 薄膜のP-Eヒステリシスループの測定結果を示す. 十分飽和したP-Eループは得られていないが, 強誘電性を示す結果が得られた.

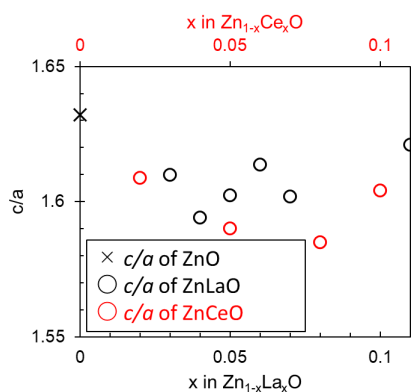


Fig. 1. c/a lattice parameters of $Zn_{1-x}La_xO$ and $Zn_{1-x}Ce_xO$ thin films on Al_2O_3 substrate as a function of La and Ce concentrations.

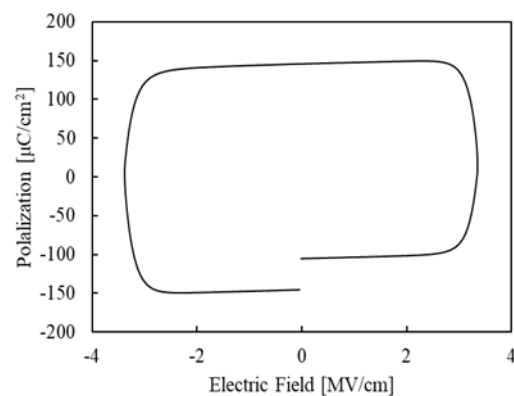


Fig. 2. P-E hysteresis loops of $(Zn_{0.95}, La_{0.02}, Mn_{0.03})O$ thin films on Al_2O_3 substrate.

References

- [1] K. Ferri *et al.* *J. Appl. Phys.* **130**, 044101 (2021). [2] R. Ogawa *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 010902 (2024)

転写技術を用いた高次モード $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 分極反転 2 層 SMR

Polarization-inverted $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ two-layer SMR using transfer technique

早大先進理工¹, 材研²

○(B4) 鈴木 菜々海^{1,2}, (M2) 下山 航^{1,2}, 柳谷 隆彦^{1,2}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN²

○Nanami Suzuki^{1,2}, Wataru Shimoyama^{1,2} and Takahiko Yanagitani^{1,2}

E-mail: nanami_s@ruri.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

1. まえがき

無線通信デバイス技術の急速な発展に伴い、耐電力性が高く、高周波化が容易な BAW フィルタの需要が高まっている。中でも特に SMR は音響ブラッグ反射器を有しており熱を基板に逃がすことができるため耐電力性が高い特長を持つ。また、分極反転多層構造は高次モードで動作するため単層構造と同一の膜厚でより高周波で駆動することができる[1]。

周波数フィルタの帯域や挿入損失は電気機械結合係数 k_t^2 が高いほど有利であり、特に高い k_t^2 を持つ高 Sc 濃度の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 膜は魅力的である[2]。

本報告では、Au-Au 接合およびエッチングを用いて $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜をブラッグ反射器層上に転写し、その上に再び $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜を成長させた、新たな分極反転 2 層構造の SMR 型共振子を報告する。

2. 手法

RF マグネトロンスパッタ法を用いて Pt (100 nm) / ZnO 犠牲層 (2 μm) / Pt (100 nm) / Al_2O_3 (0.5 μm) 基板上に $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜 (4 μm) を成長させた。作製した ScAlN 薄膜上および音響ブラッグ反射器層 (SiO_2/Ta 3-pair) 上それぞれに Au 薄膜 (75 nm) を成膜し、エキシマ照射で表面処理をした後、200 $^\circ\text{C}$ で Au-Au 接合を行なった[3,4]。その後 ZnO 犠牲層を酢酸でエッチングすることで Al_2O_3 基板を除去し、さらに ScAlN 膜上に残存する Pt を Ar イオンビームでエッチングした。その後転写した ScAlN 膜上に再び $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ を成長させることで N 極性の上に Al 極性が積層された分極反転 2 層の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜を持つ SMR を作製した。

3. 結果

作製した共振子の断面 SEM 像を Fig. 1 に示す。ブラッグ反射器上に Au の接合層を介して 1 層目の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜が転写されており、かつその上に 2 層目の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜が成長していることが確認できる。また、 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ の 2 層分の膜厚は 8 μm であった。ネットワークアナライザを用いて測定した分極反転 2 層 SMR の

インピーダンス特性を Fig. 2 に示す。通常、2 層 (8 μm) の ScAlN 膜が同じ極性の場合には、500 MHz で共振するのに対し、今回は 1 GHz 付近での明瞭な共振ピークが見られた。これより、 ScAlN 膜が分極反転しており、2 次モード駆動していることがわかる。また、共振反共振法より算出した実効的電気結合係数 k_{eff}^2 は 19.5 % と大きな圧電性を示した。

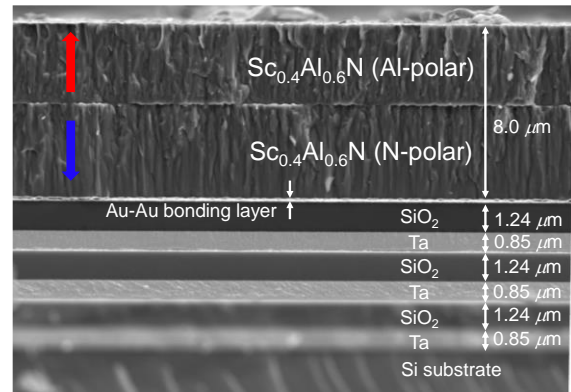


Fig. 1 Cross sectional SEM image of polarization-inverted $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 2-layer SMR.

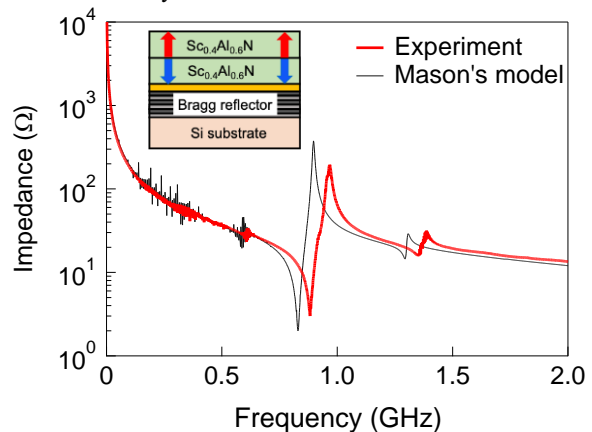


Fig. 2 Impedance characteristic of polarization-inverted $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 2-layer SMR.

参考文献

- [1] T Yanagitani, and S. Takayanagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, SD0803 (2021).
- [2] M. Akiyama, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **95**(16), 162107 (2009).
- [3] N. Unami, et. al., *J. Appl. Phys.*, **49**, 06GN12 (2010).
- [4] K. Sakuma, et. al., *Proc. Electronic Components and Technology. Conf.*, 641-647 (2009).