

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19016

研究課題名（和文）HfO₂基強誘電体の圧電MEMS応用開拓研究課題名（英文）Development of HfO₂-based ferroelectric films for Piezo MEMS applications

研究代表者

舟窪 浩（Funakubo, Hiroshi）

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90219080

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、蛍石型構造強誘電体について、厚膜化と圧電特性の向上により圧電MEMSへの応用を開拓することである。(111)ITO//(111)YSZおよびITO/Pt/Si基板上に膜厚約1μmまでのYドーブHfO₂膜を作製し、強誘電相の作成に成功した。また、得られた強誘電性に大きな膜厚依存性は認められなかった。(100)ITO//(100)YSZおよび(100)ITO//(100)YSZ/(100)Si基板上には、ほぼ{100}に単一配向したエピタキシャル膜が作製できた。得られた膜の圧電性は最大3pm/Vであった。室温合成でも、膜厚が1ミクロンの膜でも強誘電性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

HfO₂はトランジスターのゲート酸化物で実用になっており、Si基の半導体プロセスと高い親和性を有する。従来の圧電体はこのプロセスとの親和性が低く、圧電MEMSの実用化はなかなか進んでこなかった。本研究によって、HfO₂基の強誘電体が圧電MEMSに必要な1μmまでの厚膜化が実現できたこと、室温プロセスが実現できたことは、圧電MEMSへのHfO₂の応用の可能性を開いた研究と言え、その社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：This study tries to grow thick ferroelectric HfO₂ films for Piezo MEMS applications. 1 micrometer-thick ferroelectric HfO₂-based films were successfully grown. Ferroelectric property of these films was almost independent of the film thickness. Moreover, epitaxial films with {100} orientation were obtained on (100)ITO//(100)YSZ and (100)ITO//(100)YSZ/(100)Si substrates. Piezoresponse of these films was 2-3 pm/V. Finally, a micrometer -thick ferroelectric films were obtained even by room temperature deposition.

研究分野：無機機能材料

キーワード：酸化ハフニウム基強誘電体 圧電性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

圧電体は、毒性元素の鉛を含有したペロブスカイト型酸化物が大きな特性を有する。鉛含有ペロブスカイト型酸化物圧電体もMEMS応用が期待されているが、毒性元素の鉛を含んでいる上に Si プロセスとの適合性が悪く、その研究はなかなか進んでいない。

蛍石型強誘電体の圧電定数はペロブスカイト型酸化物圧電体より小さいが、耐電界は40倍大きく、より大きな変位の絶対値が期待できる。

研究代表者は、組成や歪等を制御し、従来よりも約1桁厚い300 nmまで強誘電相が安定して存在することを見出し、蛍石型強誘電体の圧電応用の着想を得た。膜厚を増大することで変位の絶対値を増大させることができれば、他の優れた特性を考慮すると圧電MEMSの本命材料として使用できると期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで不可能とされてきた厚膜化と圧電特性の飛躍的向上を実現することで、圧電MEMSへの応用を開拓することである。

毒性元素の鉛を含み Si プロセスとの適合性が悪いペロブスカイト型酸化物に限定されていた圧電MEMSの材料を、毒性元素を含まず Si プロセスとの適合性が高い蛍石型強誘電体に置き換えることで、圧電MEMS用材料のイノベーションを目指す。

3. 研究方法

薄膜は Y ドープした HfO_2 をターゲットとして、室温にて窒素ガス中でスパッタすることで薄膜を作製した。また、同じ組成のターゲットを用いた PLD 法でも膜の作製を行った。作製した膜は、製膜後窒素ガス中で熱処理を行った。

基板には、スパッタ法で作製した、(111) ITO // (111) YSZ、(100) ITO // (100) YSZ、Pt/Si、ITO/Pt/Si 更には (100) ITO // (100) YSZ / (100) Si 基板を用いた。

4. 研究成果

(1) 厚膜の作製

厚膜の作製には、強誘電相が安定した組成を選択することが重要である。これは、 HfO_2 基物質の強誘電相である直方晶相は状態図にない準安定相であり、表面エネルギーの効果が相対的に大きくなる薄膜化によって安定化されていると指摘されているからである。厚膜作製のためには、厚膜化して表面積の効果が相対的に低下しても、直方晶が安定な組成の選択が重要である。本研究では、強誘電相の高い安定性が明らかになっている $7\% \text{YO}_{1.5}$ を置換した $\text{HfO}_2[(\text{Y}_{0.07}\text{Hf}_{0.93})\text{O}_2]_{0.2}$ 、以下 7YHO] を組成として採用した。

図 1(a)に、PLD 法で Pt/Si 基板上に作製した、膜厚の異なる 7YHO 膜の分極電界曲線を示した。すべての膜厚のサンプルで強誘電性が確認され、膜厚による大きな変化は認められなかった。図 1(b)に図 1(a)から得られた残留分極値(P_r)、飽和分極値(P_{sat})および抗電界(E_c)の膜厚依存性を示す。3項目とも大きな膜厚依存性がないことが確認できる。このことから、7YHO では強誘電性に大きな膜厚依存性がないことが確認された。

図 2 は、報告されている HfO_2 基強誘電体の残留分極値の膜厚依存性をまとめたものである。今回の研究成果が、最も厚い膜で残留分極値(P_r)が得られていることがわかる。

(2) 厚膜の配向制御

圧電特性や強誘電性は、結晶方位によって大きく変化することが知られている。したがって、得られた膜の配向制御が可能かどうかは非常に重要な知見である。

図 3(a,b)に(111) ITO // (111) YSZ および(100) ITO // (100) YSZ 基板上に膜厚を変えて作製した 7YHO 膜の XRD 回折図形を示した。図 3(a)から、(111) ITO // (111) YSZ 基板上では、300 nm の膜厚ではほぼ{111}のピークのみが確認され、{111}に優先配向した膜が得られているが、1080 nm では{200}のピーク強度が増加し、膜厚増加と共に{100}配向の割合が増加していることがわかる。この{100}配向に関して

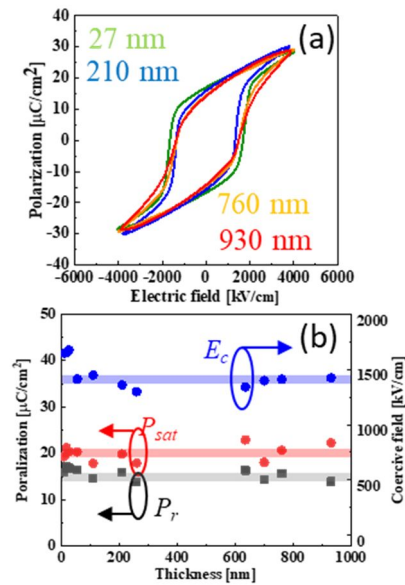


図 1 (a)膜厚の異なる 7YHO 膜の分極電界曲線と (b)残留分極値(P_r)、飽和分極値(P_{sat})および抗電界(E_c)の膜厚依存性

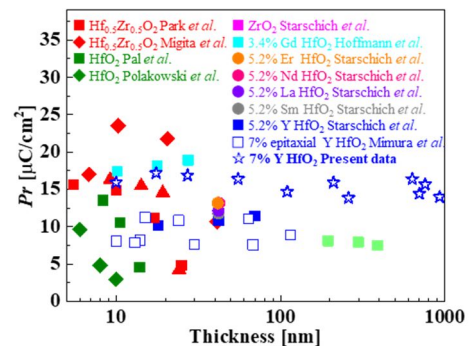


図 2 報告されている HfO_2 基強誘電体の残留分極値(P_r)の膜厚依存性

は、図3(c)に示したX線極点図形からリング状のパターンが得られており、面内の配向がランダムであり制御できていないことが分かる。

一方、図3(b)から、(100)ITO//(100)YSZ基板上では{200}のピークのみが確認され、膜厚にかかわらず{100}配向していることがわかる。また、図3(d)に示したX線極点図形から、膜は基板垂直方向に{100}配向したエピタキシャル膜であることが明らかになった。

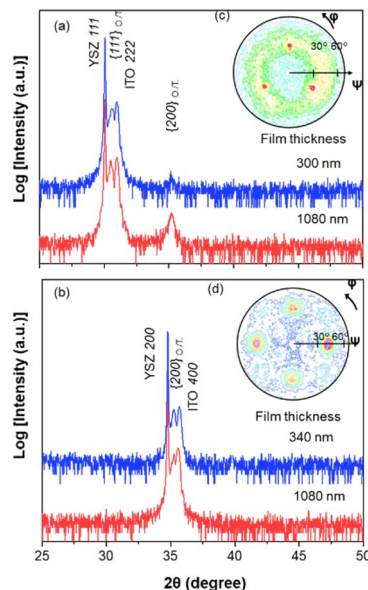


図3 膜厚が異なる7YHO膜の(a, b) XRD 回折図形と(c, d) X線極点図形。基板:(a, c) (111)ITO // (111)YSZ, (c, d): (100)ITO // (100)YSZ

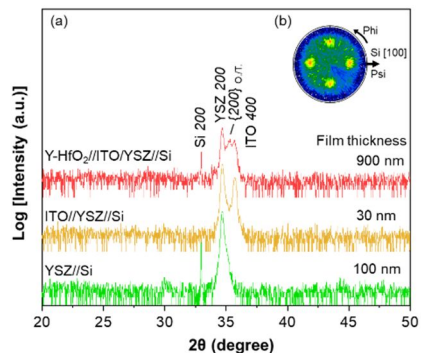


図4 (a)YSZ/Si, ITO/YSZ/Si および7YHO/ITO/YSZ/SiのXRD 回折図形と(b) X線極点図形

(3) Si 基板上への配向厚膜の作製

YSZ 基板上での結果を踏まえ、Si(100)基板上への{100}配向エピタキシャル膜の作製を目指し、Si(100)基板上に(100)配向したYSZおよびITOのバッファー層を堆積させた基板上に7YHO膜を作製した。

図4(a)にYSZ/Si, ITO/YSZ/Si および7YHO/ITO/YSZ/SiのXRD回折図形を示した。{100}配向した7YHO膜が得られていることがわかる。図4(b)に示したX線極点図形から、膜は基板垂直方向に{100}配向したエピタキシャル膜であることがわかる。この結果、Si上にエピタキシャル膜の作製が可能になったことが明らかになった。

(4) 圧電特性評価

室温製膜後にアニール処理した膜について、プロセスを工夫することで膜厚1ミクロンの膜での圧電性の評価に成功した。

図5に10 kHzで測定した7YHO膜の変位及び分極の電界依存性の一例を示した。このようにして得られた膜の圧電性の最大値は3 pm/Vであった。この値は理論的に予想されている値より小さいが、その理由は残留分極値が小さいことが原因であると考えられる。残留分極値はドメインのピンングで小さくなっていると考えられ、ピンングが解消されればより大きな圧電性が期待できる。

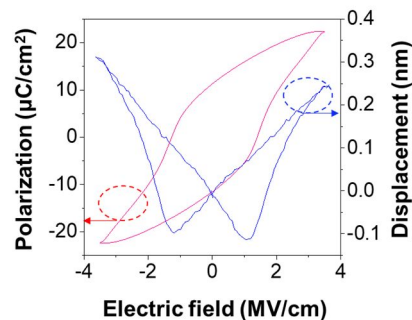


図5 10 kHz で測定した7YHO膜の変位及び分極の電界依存性

(5) 室温合成

室温合成でも直方晶からなる強誘電性が得られる膜の作製に成功した。図6(a)に(111)ITO//(111)YSZ基板上に室温で作製した7YHOの分極電界曲線を示した。良く飽和した良好なヒステリシス曲線が確認できた。図6(b)に1000で熱処理した膜との強誘電性の比較を示した。両方の膜の特性はほぼ同じであり、室温でも良好な特性が得られることが確認できた。

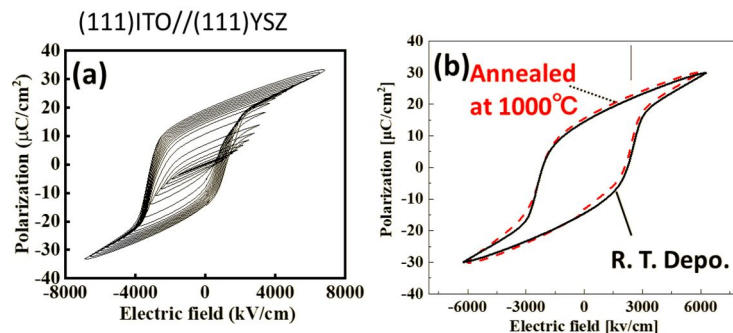


図6 (111)ITO//(111)YSZ 基板上に室温で作製した7YHOの(a)分極電界曲線と(b)1000で熱処理した膜との比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Uchida, Osami Sakata, Hiroshi Funakubo	4. 巻 113
2. 論文標題 Thickness-dependent crystal structure and electric properties of epitaxial ferroelectric Y2O3-HfO2 films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 102901 ~ 102901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5040018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takanori Mimura, Takao Shimizu, Takanori Kiguchi, Akihiro Akama, Toyohiko J. Konno, Yoshio Katsuya, Sakata Osami, Hiroshi Funakubo	4. 巻 58
2. 論文標題 Effects of heat treatment and in situ high-temperature X-ray diffraction study on the formation of ferroelectric epitaxial Y-doped HfO2 film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBB09 ~ SBBB09
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/aafed1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Shiraiishi, S. Choi, T. Kiguchi, T. Shimizu, H. Funakubo, T. J. Konno	4. 巻 114
2. 論文標題 Formation of the orthorhombic phase in CeO2-HfO2 solid solution epitaxial thin films and their ferroelectric properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 232902 ~ 232902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5097980	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo	4. 巻 115
2. 論文標題 Ferroelectricity in Y0.5-HfO2 films around 1µm in thickness	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 032901 ~ 032901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5097880	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Uchida, Hiroshi Funakubo	4. 巻 116
2. 論文標題 Room-temperature deposition of ferroelectric HfO ₂ -based films by the sputtering method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 062901 ~ 062901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5140612	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takanori Mimur, Takao Shimizu, Yoshio Katsuya, Osami Sakata, Hiroshi Funakubo	4. 巻 59
2. 論文標題 Thickness- and orientation- dependences of Curie temperature in ferroelectric epitaxial Y doped HfO ₂ films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGB04 ~ SGGB04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab6d84	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Joel Molina-Reyes, Takuya Hoshii, Shun-Ichiro Ohmi, Hiroshi Funakubo, Atsushi Hori, Ichiro Fujiwara, Hitoshi Wakabayashi, Kazuo Tsutsui, Kuniyuki Kakushima	4. 巻 59
2. 論文標題 NiSi ₂ as a bottom electrode for enhanced endurance of ferroelectric Y-doped HfO ₂ thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGB06 ~ SGGB06
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab6b7c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Reijiro Shimura, Takanori Mimura, Takao Shimizu, Yoshitomo Tanaka, Yukari Inoue, Hiroshi Funakubo	4. 巻 -
2. 論文標題 Preparation of near-1-mm-thick {100}-oriented epitaxial Y-doped HfO ₂ ferroelectric films on (100)Si substrates by an RF magnetron sputtering method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) -	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 10件）

1. 発表者名 Takao Shimizu, Takanori Mimura, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Robust ferroelectricity in thick HfO ₂ -based film
3. 学会等名 STAC-11 (The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takao Shimizu, Takanori Mimura, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Robust Ferroelectricity in Y-Doped HfO ₂ Films
3. 学会等名 F2c 2 2019 (Joint ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM meeting 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Thickness-dependent crystal structure of epitaxial ferroelectric 0.07Y01.5-0.93HfO ₂ and HZO films
3. 学会等名 ISIF 2019 (7th International Symposium on Integrated Functionalities) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Mimura, T. Shimizu, Y. Katsuya, O. Sakata, H. Funakubo
2. 発表標題 Thickness- and orientation-dependence of Curie temperature of ferroelectric epitaxial HfO ₂ based films
3. 学会等名 SSDM 2019 (2019 International Conference on Solid State Devices and Materials) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三村和仙、清水荘雄、舟窪浩
2. 発表標題 スパッタリング法を用いたY:HfO ₂ 強誘電体膜の室温成膜
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代裕貴、三村和仙、清水荘雄、勝矢良雄、坂田修身、木口賢紀、白石貴久、今野豊彦、舟窪浩
2. 発表標題 HfO ₂ 基薄膜の電界誘起相転移
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yu-ki Tashiro, Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Preparation and characterization of Y, Zr-doped HfO ₂ thin films by PLD method
3. 学会等名 CJFMA11 (The 11th China and Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takao Shimizu, Takanori Mimura, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 The phase stability and epitaxial growth of HfO ₂ -based ferroelectric materials
3. 学会等名 PACRIM13 (The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yu-ki Tashiro, Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Preparation and Characterization of Y, Zr-doped HfO ₂ Thin Film by PLD Method
3. 学会等名 19th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takao Shimizu, Takanori Mimura, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Recent Progress on Ferroelectric HfO ₂ Epitaxial Films
3. 学会等名 19th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takanori Mimura, Takao Shimizu, Yoshio Katsuya, Osami Sakata, Hiroshi Funakubo
2. 発表標題 Stability of Ferroelectric Orthorhombic Phase in Epitaxial HfO ₂ -based Films
3. 学会等名 19th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Funakubo, Takanori Mimura, Takao Shimizu,
2. 発表標題 Phase stability and property control of ferroelectric HfO ₂ films
3. 学会等名 MRM2019 (Materials Research Meeting 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代裕貴、三村和仙、清水荘雄、勝矢良雄、坂田修身、木口賢紀、白石貴久、今野豊彦、舟窪浩
2. 発表標題 HfO ₂ 基薄膜のZr, Yドーブによる結晶相変化と強誘電相の安定性
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三村和仙、清水荘雄、舟窪浩
2. 発表標題 エピタキシャルHfO ₂ 基膜を用いた直方晶相安定化の調査
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 志村礼司郎、三村和仙、館山明紀、清水荘雄、舟窪浩
2. 発表標題 スパッタリング法によるHfO ₂ 基強誘電体厚膜の室温製膜とその電気特性評価
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 強誘電性薄膜の製造方法、強誘電性薄膜、及びその用途	発明者 舟窪浩、清水荘雄、 三村和仙、中村美子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-086836	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 圧電体の製造方法、圧電体、及び圧電体素子又は装置	発明者 舟窪浩、清水荘雄、 三村和仙、中村美子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-086840	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

東京工業大学 物質理工学院 材料系 材料コース 舟窪研究室
<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----